

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE AGRONOMIA**

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

**DISSERTAÇÃO**

**Avaliação do Potencial de Espécies de Eucalipto na  
Remediação de Áreas Contaminadas com Metais  
Pesados**

**Marcio Osvaldo Lima Magalhães**

**2008**



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

**AValiação DO POTENCIAL DE ESPÉCIES DE EUCALIPTO  
NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS  
COM METAIS PESADOS**

**MARCIO OSVALDO LIMA MAGALHÃES**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho**

*e Co-orientação do Professor*  
**Nelson Mazur**

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

634.973766

M188a

T

Magalhães, Marcio Osvaldo Lima, 1981-

Avaliação do potencial de espécies de eucalipto na remediação de áreas contaminadas com metais pesados/ Marcio Osvaldo Lima Magalhães - 2008.

59 f. : il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia.

Bibliografia: f. 53-59

1. Eucalipto - Teses. 2. Eucalipto - Efeito dos metais pesados. 3. Solos - Remediação - Teses. 4. Solos - Teor de metais pesados - Teses. 5. Metais pesados - Contaminação - Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956- . II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta dissertação, desde que seja citada a fonte.

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

**MARCIO OSVALDO LIMA MAGALHÃES**

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 21/02/2008.

---

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ  
(Orientador)

---

Daniel Vidal Pérez Dr. Embrapa CNPS

---

Fabiana Soares dos Santos Dr. UFF

## DEDICATÓRIA

Primeiro a Deus, já que sem sua vontade não conseguimos nada.

Dedico essa dissertação a cinco pessoas muito importantes em minha vida.

A minha mãe que, com muito sacrifício, me deu as condições e oportunidades de ser o que sou.

Ao “tio neto” que foi muito importante numa hora muito difícil para mim e meu irmão, e que sem a sua ajuda muitas coisas que fiz não teria como fazer, principalmente o cursinho pré-vestibular.

Ao meu Irmão Marcello que sempre esteve ao meu lado, mesmo nos afastando por um período de nossas vidas.

Ao meu Pai que sempre me ensinou a lutar pelos nossos objetivos sem esquecer de Deus e sempre ser honesto e bom com todas as pessoas, sem distinção de raça, cargo ou classe social. E espero seguir sempre esses ensinamentos.

E é claro agradeço ter conhecido essa pessoa que, num momento em que estava muito preocupado e nervoso, sem saber o que aconteceria no final daquela jornada de pré-vestibular me passou muita paz e carinho. Agradeço a Deus todos os dias por ter te conhecido Nandinha e agradeço a você por toda paciência que teve durante essa dissertação.

## AGRADECIMENTOS

A toda minha família, pelo carinho eterno e compreensão nos momentos de ausência;

Aos meus cunhados Adriano e Érica pelas horas no computador, pelos ensinamentos e dicas no word e excel e é claro nos momentos de alegria que me proporcionaram em poder estar com vocês; “In-memória” a dona Marilda que com certeza sempre torceu muito por mim;

Aos professores Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, Nelson Mazur e Clarice de Oliveira, pelos valiosos ensinamentos, amizade, dedicação e confiança no meu trabalho;

A Fabiana Soares “espanhola” pelos ensinamentos e paciência na hora das dúvidas;

Ao Vínicius e a Carol “ACC” pela amizade e momentos de descontração que foram fundamentais nesse período;

A Fabiana Dias e aos bolsistas de iniciação científica e estagiários pela dedicação e valiosa ajuda nos trabalhos, já que sem eles a dificuldade dos trabalhos seriam muito maiores;

Aos estagiários do Laboratório de Química do Solo pela ajuda nas várias etapas do trabalho;

A CAPES pelo apoio financeiro na bolsa de mestrado;

À UFRRJ e ao CPGA-CS, pela oportunidade de poder estudar e desenvolver meus trabalhos;

Aos colegas do curso e aos professores do Departamento de Solos;

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial Moraes, Jair, Marcos, Luciene, Roberto, Bruno, Renato e Sr. Pedro;

Ao Sr. Valdeir que nos finais de semana e feriados irrigava todo o experimento e sem sua ajuda seria comprometido.

Ao Nelson Granato pela grande força nas horas de dificuldade e sempre prestativo quando solicitado;

Ao grande amigo Fabrício “Japonês”;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho o meu muito obrigado.

## **BIOGRAFIA**

Marcio Osvaldo Lima Magalhães, filho de Osvaldo Vale Magalhães e Maria das Graças de Souza Lima, nasceu na cidade do Rio de Janeiro – RJ em 02 de janeiro de 1981. Iniciou o curso de graduação em Engenharia Agrônômica na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2001, diplomando-se em 2006. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica no Departamento de Solos, área de Química e Poluição de Solos de fevereiro de 2002 à fevereiro de 2006 sob a orientação da Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Em março de 2006 ingressou no Mestrado no Curso de Pós-Graduação em Agronomia -Ciência do Solo na UFRRJ.

## RESUMO

MAGALHÃES, Marcio Osvaldo Lima. **Avaliação do potencial de espécies de eucalipto na remediação de áreas contaminadas com metais pesados.** 2008. 58f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

Com o aumento da poluição ambiental e a conseqüente contaminação dos solos, há necessidade de se estudar a interação desses poluentes com o meio em que estão e as estratégias para minimizar e/ou recuperar os problemas gerados neste ambiente. Para a remediação de solos contaminados com metais pesados podemos utilizar a fitorremediação, que consiste em utilizar plantas para limpeza ou contenção de poluentes, mediante técnicas como a fitoextração e fitoestabilização. Na estratégia de fitoestabilização são utilizados agentes com potencial para diminuir a disponibilidade e mobilidade de elementos tóxicos no solo, reduzindo a sua toxicidade. Um dos requisitos básicos para o sucesso de qualquer técnica de revegetação é encontrar plantas tolerantes aos contaminantes. Esse trabalho tem como objetivo avaliar a utilização do *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna* na recuperação de solo contaminado com cádmio, zinco, manganês e chumbo. O experimento foi conduzido em casa de vegetação na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, utilizando-se um substrato contaminado com Cd, Zn, Mn e Pb, coletado no pátio de minério da CSN no Porto de Itaguaí, e próximo ao local de disposição de resíduo perigoso da Ingá em Itaguaí-RJ. Esse substrato foi tratado com dois agentes inertizantes, assim descritos: um resíduo industrial com característica alcalina (Escória de Aciaria) em duas doses 4% e 6% e outro com alto teor de óxido de ferro como adsorvente, (Carepa de Laminação), em dose única de 1%. Após o plantio das mudas de eucalipto, foram feitas coletas do substrato em cada unidade experimental para determinação das concentrações dos elementos estudados nas diferentes frações químicas no solo. Verificou-se que o substrato, não tratado, apresentava alto teor de metais na fração hidrossolúvel. Os tratamentos causaram uma redução nas concentrações de Cd em solução, e aumento nas fases mais estáveis e não biodisponíveis. A menor dose de Escória de Aciaria aplicada foi suficiente para que houvesse diminuição nas concentrações de cádmio e zinco na solução. Esse efeito é evidenciado pelo desenvolvimento das plantas, onde foi observado que a adição dos inertizantes favoreceu um melhor desenvolvimento das plantas de eucalipto, sendo que na maior dose de Escória de Aciaria houve maior crescimento no *Eucalyptus urophylla*. O *Eucalyptus saligna* não apresentou diferenças na altura e nem no diâmetro das plantas nas diferentes doses de Escória de Aciaria.

**Palavras-chave:** Fitorremediação. Contenção química. *Eucalyptus urophylla*. *Eucalyptus saligna*.

## ABSTRACT

MAGALHÃES, Marcio Osvaldo Lima. **Evaluation of the potential of eucalypt species in the remediation of areas contaminated with heavy metals.** 2008. 58p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

With the increase of environmental pollution and soil contamination as a result, it is necessary to study the interaction between pollutants and the environment, and strategies to minimize and or recovery from the environment problems generated. For remediation of soils contaminated with heavy metals it is possible to use fitoremediation, which is the usage of plants in order to clean or contain pollutants, through techniques such as fitoextraction and fitostabilization. In the strategy of fitoestabilization agents with potential to reduce the availability and mobility of toxic elements to the soil are applied, reducing its toxicity. One of the basic requirements for the success of any technique of revegetation is to find plants tolerant to contaminants. This study aimed to evaluate the use of *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus saligna* in the reclamation of soil contaminated with cadmium, zinc, manganese, and lead. The experiment was conducted in a greenhouse in the Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. It was used a substrate contaminated with high levels of Cd, Zn, Mn, and Pb, from the ore patio of CSN in Itaguaí port, Rio de Janeiro. The substrate was treated with the two following inertizant agents: an alkaline industrial residue (slag of aciaria), applied in two doses 4% and 6%; and a residue with a high iron oxide content (russeting) that acted as adsorbent, applied in a single dosage of 1%. After planting the eucalypt seedlings, samples of the substrate were taken in each unit test for determining the studied element concentrations in the different soil chemical fractions. It was found that the non-treated substrate had a high metal content in the hydro soluble fraction. The treatments resulted in a reduction of Cd level in solution, with the increase of more stable and non bio available forms. The lowest dose of slag from aciaria applied was sufficient for decreasing the levels of cadmium and zinc in the solution. This effect is evidenced by the development of the plants, where it was observed that the addition of the inertizants favored a better development of eucalyptus, and the largest dose of slag resulted in greatest development of *Eucalyptus urophylla*. *Eucalyptus saligna* did not show differences neither in the plants height nor diameter, in the various dosages of aciaria slag.

**Key words:** Fitoremediation. Chemical restraint. *Eucalyptus urophylla*. *Eucalyptus saligna*.

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características químicas da amostra do substrato utilizado. ....	11
<b>Tabela 2:</b> Concentrações pseudototais de cádmio zinco, manganês e chumbo no substrato...11	11
<b>Tabela 3:</b> Percentagem de CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> , umidade e pH em água de resíduos da CSN....	14
<b>Tabela 4:</b> pH em água e Teor de Ferro de resíduos da CSN.....	15
<b>Tabela 5:</b> Manganês, Zinco, Cádmio e Chumbo remanescentes pelos dois resíduos da CSN <sup>1</sup> e respectivos fatores de conversão. ....	15
<b>Tabela 6:</b> Valores de adsorção máxima de Langmuir para os elementos Manganês, Zinco, Cádmio na Carepa de Laminação.....	16
<b>Tabela 7:</b> Formulação e teores dos nutrientes da solução nutritiva de Hoaland's & Arnon N° 2 a ¼ de força iônica. ....	18
<b>Tabela 8:</b> Metais acumulados, em µg planta <sup>-1</sup> , nas folhas, caule e raiz das mudas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> . ....	20
<b>Tabela 9:</b> Valores de pH, teores pseudototais de cádmio, zinco, manganês e chumbo no substrato e tratamentos <sup>1</sup> .....	22
<b>Tabela 10:</b> Valores orientadores <sup>1</sup> de metais pesados em solos (mg kg <sup>-1</sup> ).....	23
<b>Tabela 11:</b> Médias das alturas e diâmetros do <i>Eucalipto urophylla</i> , cultivado em substrato contaminado com metais pesados em função dos dias e tratamentos. ....	34
<b>Tabela 12:</b> Médias das alturas e diâmetros do <i>Eucalipto saligna</i> , cultivado em substrato contaminado com metais pesados em função dos dias e tratamentos. ....	34
<b>Tabela 13:</b> Matéria seca (g) das folhas, caule, ramo e raiz e volume de raiz (cm <sup>3</sup> ) das espécies de eucaliptos, cultivadas em substrato contaminado com metais pesados.....	35
<b>Tabela 14:</b> Teores de Cd (mg kg <sup>-1</sup> ) na matéria seca das folhas, caule, ramo e raiz das plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> , em função dos tratamentos. ....	37
<b>Tabela 15:</b> Acúmulo de Cd nas folhas, caule, ramo, raiz e total (µg planta <sup>-1</sup> ) por plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> , em função dos tratamentos. ....	38
<b>Tabela 16:</b> Teores de Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) na matéria seca das folhas, caule, ramo e raiz das plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> , em função dos tratamentos. ....	39
<b>Tabela 17:</b> Acúmulo de Zn nas folhas, caule, ramo, raiz e total (µg planta <sup>-1</sup> ) por plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> , em função dos tratamentos. ....	40
<b>Tabela 18:</b> Teores de Mn (mg kg <sup>-1</sup> ) na matéria seca das folhas, caule, ramo e raiz das plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> , em função dos tratamentos. ....	42
<b>Tabela 19:</b> Acúmulo de Mn nas folhas, caule, ramo, raiz e total (µg planta <sup>-1</sup> ) por plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> , em função dos tratamentos. ....	43
<b>Tabela 20:</b> Teores de Pb (mg kg <sup>-1</sup> ) na matéria seca das folhas, caule, ramo e raiz das plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> , em função dos tratamentos. ....	44
<b>Tabela 21:</b> Acúmulo de Pb nas folhas, caule, ramo, raiz e total (µg planta <sup>-1</sup> ) por plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> , em função dos tratamentos.....	45

<b>Tabela 22:</b> Índice de translocação (%) de Cd, Zn, Mn e Pb nas plantas de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> , em função dos tratamentos. ....	46
<b>Tabela 23:</b> Coeficientes de correlação de Pearson entre teor de Cd nas plantas de <i>E. urophylla</i> e <i>E. saligna</i> e os diferentes extratores. ....	47
<b>Tabela 24:</b> Coeficientes de correlação de Pearson entre teor de Zn nas plantas de <i>E. urophylla</i> e <i>E. saligna</i> e os diferentes extratores. ....	48
<b>Tabela 25:</b> Coeficientes de correlação de Pearson entre teor de Mn nas plantas de <i>E. urophylla</i> e <i>E. saligna</i> e os diferentes extratores. ....	49

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática das reações que controlam as concentrações de metais presentes na solução do solo. ....	4
<b>Figura 2:</b> Esquema simplificado das etapas da fitoestabilização.....	9
<b>Figura 3:</b> Foto aérea do local onde foi retirado o substrato utilizado neste estudo.. ....	12
<b>Figura 4:</b> Retirada do substrato para a construção das colunas de brita no pátio de minério da CSN no Porto de Itaguaí-RJ .....	12
<b>Figura 5:</b> Coleta de amostras do resíduo em uma das pilhas formada pelo material retirado para construção das colunas de sustentação. ....	13
<b>Figura 6:</b> Curva de neutralização para o substrato com os resíduos alcalinos gerados pela CSN.....	14
<b>Figura 7:</b> Isotermas de adsorção para os elementos Manganês, Zinco e Cádmio.....	16
<b>Figura 8.</b> Bancada com as 24 unidades experimentais utilizadas no experimento. ....	18
<b>Figura 9:</b> Percentagem do total de cádmio nas frações F1, F2, F3, F4 e F5 em função dos diferentes tratamentos e épocas. ....	24
<b>Figura 10:</b> Percentagem do total de zinco nas frações F1, F2, F3, F4 e F5 em função dos diferentes tratamentos e épocas. ....	26
<b>Figura 11:</b> Percentagem do total de manganês nas frações F1, F2, F3, F4 e F5 em função dos diferentes tratamentos e épocas.....	27
<b>Figura 12:</b> Percentagem do total de chumbo nas frações F1, F2, F3, F4 e F5 em função dos diferentes tratamentos e épocas.....	29
<b>Figura 13.</b> Altura e diâmetro do <i>Eucalyptus urophylla</i> cultivado em substrato contaminado com cádmio e submetido aos três tratamentos.....	31
<b>Figura 14:</b> Altura e diâmetro do <i>Eucalyptus saligna</i> cultivado em substrato contaminado com cádmio e submetido aos três tratamentos. ....	32

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>2</b>
2.1	Metais Pesados	2
2.2	Fontes de Contaminação	2
2.3	Comportamento dos Metais Pesados nos Solos	3
2.4	Biodisponibilidade	6
2.5	Estratégias de Remediação	7
2.5.1	Contenção química	7
2.5.2	Fitorremediação	8
2.6	Potencial de Espécies de Eucalipto para Fitorremediação	9
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>11</b>
3.1	Área Experimental	11
3.2	Caracterização do Substrato	11
3.3	Delineamento Experimental	13
3.4	Obtenção das Mudanças de Eucalipto	13
3.5	Seleção dos Agentes Inertizantes	13
3.5.1	Curva de neutralização com resíduo inertizante alcalino	13
3.5.2	Resíduos inertizantes adsorventes	15
3.6	Instalação do Experimento	16
3.6.1	Determinação dos tratamentos	17
3.6.2	Adubação do substrato para o plantio das mudas	18
3.7	Análises Laboratoriais	18
3.7.1	Substrato	18
3.7.2	Plantas	20
3.7.3	Determinação da curva de crescimento das mudas	21
3.8	Análise Estatística	21
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>22</b>
4.1	Resultados do Substrato	22
4.1.1	Valores de pH e teores pseudototais de Cd, Zn, Mn e Pb nos tratamentos	22
4.1.2	Distribuição dos metais pesados nas diferentes formas geoquímicas	23
4.2	Distribuição de Metais Pesados nas Plantas de Eucalipto	30
4.2.1	Análise de crescimento das mudas de eucalipto	30
4.2.2	Absorção de metais pelas espécies de eucalipto	36
4.3	Correlações entre Teores de Metais Removidos dos Solos pelos Extratores e o Observado nas Diversas Partes das Plantas	46
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>52</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da sociedade, houve uma grande demanda por bens de consumo e um aumento na busca por tecnologias para atender essas necessidades, levando assim a uma maior geração, em larga escala, de resíduos.

Observando os levantamentos mundiais sobre metais pesados verificamos que o homem tornou-se um dos mais importantes fatores na ciclagem biogeoquímica desses elementos (RAMALHO, 1996), tendo ocasionado a contaminação do meio em que vivemos.

Com o aumento das exportações de minério de ferro pela Companhia Siderúrgica Nacional – CSN houve a necessidade de se construir colunas de sustentação para aumentar a resistência do pátio “pulmão” de minério para exportação. O material removido das colunas é oriundo de aterro hidráulico de diferentes origens e profundidades da Baía de Sepetiba e misturado com aterro de diferentes procedências, despejados sob solo de mangue e/ou fundo de baía, com alto teor de sódio e grau de tiomorfismo. Além desses fatores, essa área tem sido utilizada, em passado recente, como unidade de pátio de estocagem do Porto de Itaguaí-RJ.

Nos últimos anos, houve uma grande preocupação com o meio ambiente e os possíveis impactos negativos provocados com o descarte indiscriminado de resíduos no solo causando a sua contaminação. A recuperação dessas áreas impactadas vem sendo uma prioridade para a sociedade como um todo, tendo assim uma grande demanda comercial e ambiental por técnicas que possam minimizar ou recuperar essas áreas.

Para recuperação de um determinado solo é necessário um completo entendimento das propriedades do solo e dos fatores de deterioração. A remediação consiste na melhoria ou recuperação de solos contaminados. Alguns métodos de remediação por se tratar de uma atenuação natural, os custos de operação são baixos quando comparados a métodos tradicionais. Entre esses métodos, podemos citar a contenção ou imobilização química que consiste na incorporação de agentes com potencial para reduzir a disponibilidade e mobilidade desses elementos no solo, reduzindo a sua toxicidade, sem, entretanto, reduzir a concentração total no solo.

Outra estratégia na recuperação de áreas contaminadas com metais pesados é a fitorremediação, que consiste no uso de plantas mediante processos, como a fitoextração e a fitoestabilização. Na fitoestabilização utilizam plantas e agentes inertizantes ACCIOLY (2001), com os objetivos de remover, mobilizar ou tornar os metais pesados menos nocivos ao meio ambiente. Um dos requisitos básicos para o sucesso de qualquer técnica de revegetação é selecionar plantas tolerantes aos contaminantes.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remediação de um solo contaminado com Mn, Cd, Zn e Pb, mediante a técnica da fitoestabilização utilizando as espécies *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Metais Pesados

Embora seja amplamente utilizado o termo metal pesado não possui apenas uma única definição. Às vezes, utilizam-se como sinônimos outros termos como elementos-traço ou metais-traço, que não são adequados, visto que o qualitativo traço na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de quaisquer elementos que não podem, por serem muito baixos, quantificados pelo método empregado na sua determinação. Segundo AMARAL SOBRINHO (1992) o termo “metais pesados”, de definição ambígua e baseada na densidade atômica ( $> 6.10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ), vem sendo, amplamente utilizado na literatura científica.

O termo engloba um grupo de metais, semi-metais e até não metais, que, normalmente, se encontram associados à poluição, a contaminação e à toxicidade, e inclui elementos essenciais aos seres vivos. Dentre esses elementos podemos citar aqueles que são nutrientes para as plantas como Cu, Zn, Fe, Mn e Mo (MATTIAZZO-PREZOTO, 1992). Nos casos envolvendo elementos não essenciais alguns pesquisadores utilizam o termo “metais tóxicos” (ALLOWAY, 1995). No entanto, mesmo estando em concentrações tais que a planta consiga desenvolver-se, a bioacumulação se acentua com a elevação de nível na cadeia trófica.

Assim, animais predadores (incluindo o homem) tendem a concentrar mais metais pesados do que os consumidores (NICKELSON & WEST, 1996). A toxicidade dos metais pesados ou elementos potencialmente tóxicos depende do teor e da forma química sob a qual eles se apresentam no solo, dependendo das diferentes interações existentes no meio (VELASCO MOLINA, 2004).

Os metais pesados têm formas de comportamento ambientais e toxicológicas extremamente diferenciadas quando presentes nas diferentes formas químicas.

### 2.2 Fontes de Contaminação

Diferente de muitos poluentes, que são antrópicos e freqüentemente degradados no solo por plantas, microrganismos ou fatores abióticos, os metais pesados podem ocorrer naturalmente e são estáveis no ambiente (WADE et al., 1993).

Todos os elementos metálicos estão presentes no ambiente desde a formação do planeta e sua distribuição nos solos sob condições naturais é generalizada (SOARES, 2005). Segundo SCHALSCHA (1996), os metais pesados podem estar presentes no solo, devido a um processo natural ou antrópico. Com relação ao processo natural, os metais pesados podem ser encontrados no solo dependendo do material de origem e dos processos pedológicos (MALAVOLTA, 1994). Como parte dos ciclos biogeoquímicos naturais, a fração litogênica destes elementos é liberada das rochas pelos processos de intemperismo e são ciclados, através dos vários compartimentos, por processos bióticos e abióticos, até que encontram seu destino final nos oceanos ou sedimentos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Porém, levantamentos mundiais sobre metais pesados mostram, claramente, que o homem tornou-se o mais importante fator de ciclagem biogeoquímica desses elementos (RAMALHO, 1996).

As fontes antrópicas são as principais responsáveis pela contaminação ambiental, principalmente devido ao crescimento populacional e industrial (SOARES, 2004), e estão associadas, principalmente, as atividades de mineração e industrial. Os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais pesados.

Indústrias metalúrgicas e de mineração, de tintas, de cloro e de plástico PVC (vinil), entre outras, utilizam mercúrio, chumbo e diversos outros metais em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água. Outra fonte importante de contaminação do ambiente por metais pesados são os incineradores de lixo urbano e industrial, que provocam a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio (GREENPEACE, 2007).

Segundo BASTA & TABATAI (1992), os metais Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Cr e Co foram os que receberam as maiores atenções com relação ao acúmulo no solo, absorção pelas plantas e contaminação do lençol freático. Os mesmos se acumulam no solo pelo uso contínuo e prolongado de resíduos industriais e domésticos, na fertilização com agroquímicos, na adição de água poluída na irrigação e pela deposição atmosférica.

### **2.3 Comportamento dos Metais Pesados nos Solos**

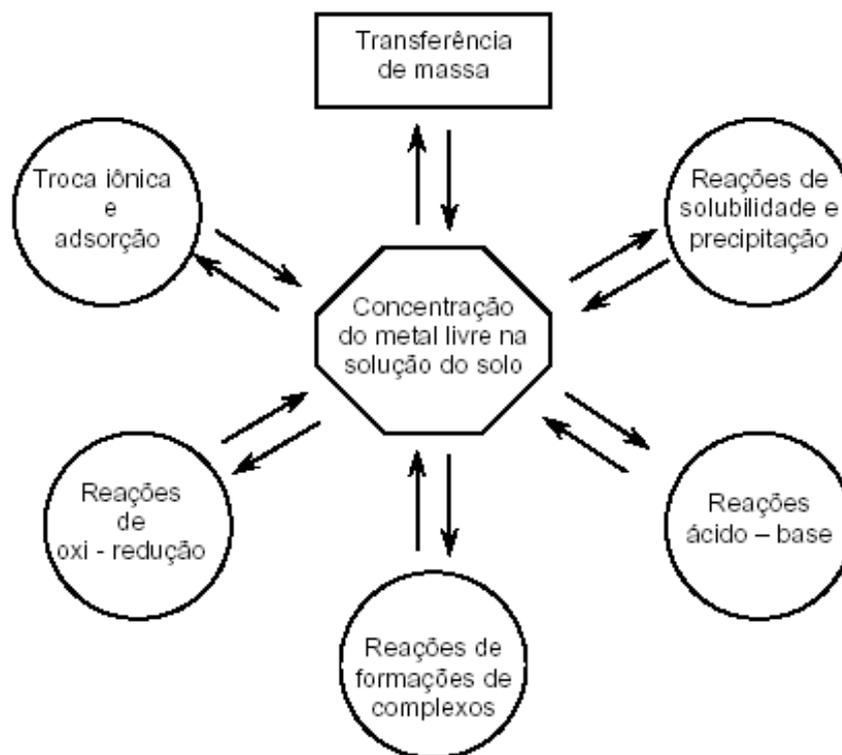
É de fundamental importância o entendimento do comportamento e interações dos metais pesados no solo com seus constituintes, sua mobilização e sua estabilidade frente a mudanças físico-químicas como: variações de pH; oxidação/redução, adsorção e, ação microbiana (SHEPPARD & THIBAUT, 1992).

A mobilidade dos metais é variável em função de sua natureza e forma química a qual está, predominantemente, associado e também das propriedades químicas, físicas e biológicas dos solos. Mecanismos importantes de controle da mobilidade e disponibilidade dos metais no solo são a adsorção e a precipitação.

A adsorção depende diretamente do grau de cristalinidade e da morfologia da superfície do adsorvente, que varia de solo para solo, determinados por propriedades como, pH, CTC, matéria orgânica, teor e tipo de argilas e conteúdo de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, principalmente, os amorfos (McBRIDE, 1989).

Os cátions divalentes, tais como  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  e  $Cd^{+2}$  são altamente hidratáveis e, geralmente, encontrados na forma de diversos hidroxocomplexos no solo. Em solos ácidos e bem drenados, a mobilidade relativa desses elementos pode variar. De modo geral, Cd, Zn, Mn e Ni, por exemplo, apresentam-se mais móveis que Pb, Cu e Cr (SIMÃO & SIQUEIRA, 2001).

O comportamento dos metais pesados no solo é controlado por reações que afetam a sua distribuição sob as suas diferentes formas químicas. A Figura 1 mostra as várias reações que ocorrem no meio e que regulam a quantidade do metal presente de forma livre na solução do solo, que seria a forma do metal de maior mobilidade e disponibilidade às plantas e outros organismos (VELASCO MOLINA, 2004).



**Figura 1:** Representação esquemática das reações que controlam as concentrações de metais presentes na solução do solo.

Fonte: VELASCO MOLINA (2004).

KABATAS-PENDIAS (1992) demonstrou que a distribuição geoquímica de metais pesados depende das características químicas e físicas do solo, dentre elas, tem-se: pH, potencial redox, carbonato, textura, composição mineralógica da fração argila, capacidade de troca de cátions (CTC), teor e qualidade dos compostos orgânicos na fase sólida e na solução do solo, competição por sítios de adsorção, além das propriedades específicas de cada metal. Todas as características citadas influenciam na sua distribuição nas diferentes formas químicas (KORCAK & FANNING, 1985). Em função dessas inter-relações, os metais pesados são menos disponíveis à absorção radicular e móveis nos solos que possuem grandes quantidades de sítios de adsorção ou em ambientes químicos favoráveis à sua precipitação.

Em solos com reação variando de neutra a alcalina, eles tornam-se menos solúveis e menos disponíveis às plantas por formarem precipitados com hidróxidos e carbonatos. Uma outra consequência do aumento do pH na disponibilidade dos metais no solo é o aumento da adsorção específica, em função do aumento do balanço de carga negativa na superfície, sendo esse efeito mais pronunciado em solos com carga variável (SIMÃO & SIQUEIRA, 2001).

Os metais pesados estão presentes no solo sob diversas formas (ou espécies) geoquímicas (LÃ et al., 2008) que serão descritas a seguir:

**a) Solúveis** - como íons livres ou complexos solúveis;

**b) Trocáveis** - Retidos predominantemente por força eletrostática na superfície dos colóides do solo que possuem carga permanente (filossilicatos), ou carga negativa pH dependente (matéria orgânica, óxidos de Fe, Al e Mn e filossilicatos). Os cátions trocáveis conceitualmente são, isotopicamente trocáveis, e podem também, ser deslocados por cátions básicos comumente presentes na solução do solo. Entretanto, a distinção entre cátions ligados eletrovalentemente e covalentemente tem sido difícil. Alguns cátions podem ser rapidamente presos por ligações eletrovalentes e depois passarem lentamente a se combinar

covalentemente. Os cátions básicos simples passam então a deslocá-los, só que bem mais lentamente, e isto ocorre quando a ligação for pouco covalente (MESQUITA, 2002).

**c) Precipitados** – Os novos precipitados podem ser os compostos recentemente formados a partir dos metais. Neste caso, eles usualmente contêm mais do que um metal traço, e freqüentemente formam cristais misturados ou mistura de cristalitos com os correspondentes sais dos elementos, que geralmente ocorrem em grande quantidade nos solos, com os de Ca ou Mg. Quantidades menores de cátions traços podem ser incorporados em novos precipitados de compostos de Ca, Mg, Fe ou Al que eles formam, ou podem ser adsorvidos na superfície amorfa desses precipitados, de onde eles podem ser trocáveis, ou podem passar para uma adsorção mais específica logo depois na superfície da camada cristalina (BECKETT, 1989).

**d) Adsorvidos especificamente** – Em geral, os metais de transição são fortemente retidos em sítios específicos por ligações predominantemente coordenadas ou covalentes (MILLER et al., 1986). Os íons retidos por esta via apresentam uma rápida velocidade na adsorção, e lenta na dessorção. Estes íons são liberados de forma lenta se comparados aos trocáveis, e são deslocados mais facilmente por outros metais pesados ou por  $H^+$ , do que cátions básicos (MILLER, 1981). Segundo HIMES & BARBER (1957), o número de sítios de adsorção geralmente variam com o pH e podem existir sítios capazes de reter  $H_2O^+$ , mas não cátions alcalinos terrosos. Os sítios específicos existentes sobre os minerais de argila, superfícies de precipitados amorfos de aluminossilicatos, sílica ou óxido de alumínio, ferro ou manganês, em pH neutro ou maior, assim como aqueles na zona de alteração nas superfícies dos precipitados cristalinos, especialmente de óxidos, carbonatos e fosfatos, apresentam-se em número reduzido. A difusão do cátion com o tempo, para o interior do corpo do precipitado, ou o rearranjo local dos íons do látice, aumentando a cristalinidade do mesmo, contribuem para que a retenção de cátions adsorvidos especificamente torne-se mais forte. Em alguns casos a cristalização de um precipitado amorfo pode comprimir cátions estranhos oclusos, deixando-os concentrados no exterior, na zona amorfa (BECKETT, 1989). em que os íons são retidos mais fortemente, por ligações covalentes, liberando-os de maneira mais lenta do que na fase trocável;

**e) Retidos em material orgânico insolúvel** - Nesta categoria estão incluídos os cátions metálicos (normalmente complexados com a matéria orgânica) em resíduos resistentes provenientes do metabolismo microbiano, imobilizados em células vivas e recentemente mortas. Neste grupo estão incluídos tanto os sítios específicos como os não específicos. A matéria orgânica, por sua vez, apresenta-se neste grupo nas formas insolúvel, floculada ou complexada através de cátions complexantes, tais como Fe e Al, e também, através de metais traço como o Cu e por cátions básicos como Ca. Em determinadas ocasiões, os colóides orgânicos podem apresentar-se fortemente associados aos óxidos de Fe e Al (SMITH & MICHELL, 1984). A dispersão da matéria orgânica que se encontra na forma floculada, ocorre através do deslocamento de seus cátions complexantes por íons Na ou K. Os materiais orgânicos dispersos podem, por sua vez, carrear outros cátions metálicos que se encontram fortemente adsorvidos, a partir da solução ou da suspensão. Íons na forma de complexos e quelatos, além daqueles imobilizados em células;

**f) Ocluso em óxidos** - controlada pelo pH e nível de cristalização dos óxidos envolvidos, os íons, inicialmente adsorvidos, passam a esta forma à medida que se desenvolve a cristalização. Estes óxidos raramente são puros. Normalmente, a superfície de óxidos e hidróxidos de Fe e de Mn, são fortes “sequestradores” de metais pesados (CHAO, 1972). O pH e cristalinidade destes compostos controlam a grande capacidade em adsorver metais pesados da solução. Os óxidos amorfos adsorvem grandes quantidades destes metais pesados. Com a passagem destes para formas mais cristalinas, os cátions adsorvidos podem tornar-se

occlusos na estrutura cristalina, ou podem ser expelidos para a camada superficial amorfa externa. Alguns autores distinguem estágios entre a forma bem cristalinizada e a menos cristalinizada, em amorfas ou "gel", e esses, fizeram a sua classificação de acordo com a solubilidade destes óxidos frente ao ditionito (BECKETT, 1989). Óxidos de Fe e Mn são distinguidos também, como sendo "facilmente, moderadamente, ou dificilmente reduzíveis", de acordo com os reagentes que os dissolvem. A facilidade em liberar cátions metálicos occlusos irá depender da solubilidade do óxido que o contenha. O termo "ferro livre", como normalmente usado, inclui todo o Fe presente em compostos cristalinos ou amorfos, exceto nos látices cristalinos de minerais não óxido.

Um mecanismo importante regulador da concentração de Zn, Cd e Cu na solução do solo é a adsorção (YUAN & LAVIKULICH, 1997). Esta pode ser reversível, parcialmente reversível ou irreversível, e ocorre na superfície coloidal segundo diversos mecanismos, envolvendo ou não troca iônica. A adsorção de íons ou moléculas nas superfícies das partículas do solo comprova a existência de dois processos: adsorção não específica, onde o íon é adsorvido, mas a troca iônica é mais fácil, e adsorção específica, onde o íon se fixa em lugares muito específicos formando complexos de esfera interna. Os complexos de esfera interna envolvem ligações mais estáveis (covalentes). Segundo MCBRIDE (1989), esse complexo é considerado o principal mecanismo de adsorção de metais de transição e metais pesados na superfície de óxidos, oxihidróxidos, silicatos, amorfos, caulinita e colóides orgânicos. Nesse mecanismo, a configuração eletrônica do grupo funcional da superfície e do cátion apresenta um papel importante (SPOSITO, 1989).

A distribuição dos metais pesados no solo nas suas diferentes formas tem uma grande importância, já que a disponibilidade e a toxicidade desses elementos dependem das formas com que são encontrados no solo. Maiores teores nas frações lábeis indicam uma maior mobilidade e disponibilidade, por tanto ocorre uma maior biodisponibilidade desses elementos.

As frações lábeis (referente aos íons livres em solução e forma química onde os íons apresentam-se adsorvidos através do mecanismo de formação de como complexo de esfera externa) são as formas onde o elemento se encontra mais lábil, portanto espera-se que menores valores sejam encontrados nelas, significando que a maior parte do elemento estará nas formas químicas mais estáveis, menos biodisponíveis. A Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos mais estáveis através da formação de complexos de esfera interna, e a Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos pela formação de complexos de transição) e Residual são as mais estáveis quimicamente.

## **2.4 Biodisponibilidade**

A fração biodisponível corresponde ao somatório das frações solúvel, trocável e/ou facilmente adsorvida (SOON & BATES, 1982), já que os metais nestas frações movimentam-se entre si quando da variação das condições físico-químicas do solo como: concentração de cátions; pH e Eh. A proporção das frações solúvel e trocável em relação ao total é um indicador da mobilidade do metal (RAMALHO, 1996), e, por conseguinte, da sua biodisponibilidade.

Na rizosfera, os compostos orgânicos (ácidos e/ou agentes complexantes) produzidos por plantas e microrganismos alteram a forma com que os metais se ligam ao solo, tornando-os mais ou menos biodisponíveis (ALLOWAY, 1995).

## 2.5 Estratégias de Remediação

Atualmente, há considerável interesse no desenvolvimento de estratégias de remediação de solos contaminados com metais pesados que sejam eficientes e duráveis (SANTOS et. al., 2007). A recuperação de áreas contaminadas por metais pesados visa minimizar ou evitar a dispersão dos contaminantes para outros nichos ecológicos e a contaminação da população humana, bem como restaurar a funcionalidade e a diversidade dos ecossistemas impactados ou degradados. Na recuperação, o método de revegetação apresenta vantagens, dada à sua natureza permanente, combinada aos baixos custos de manutenção, à proteção contra a erosão eólica e hídrica, à melhoria na estrutura do solo, ao aumento da fertilidade do solo e à recuperação estética da área (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000).

A remediação consiste na melhoria ou recuperação de solos contaminados. Para recuperação de um determinado solo é necessário um completo entendimento das propriedades do solo e dos fatores de deterioração.

Todos os programas de remediação *in situ*, seguem ou uma estratégia de contenção do contaminante (MESQUITA et. al., 2006) ou de redução do contaminante (“limpeza”) (SANTOS et. al., 2006). Quando a contaminação é elevada e concentrada em área reduzida tem se adotado estratégias *ex situ*. Nesse tipo de estratégia, o solo contaminado é removido e tratado em tanques de reação ou reatores, na própria área (“on site”), ou em uma instalação situada em um outro local (“off site”), e posteriormente é feita a redistribuição do solo tratado.

Alguns métodos de remediação não agridem o meio ambiente por se tratar de uma atenuação natural, e os investimentos e os custos de operação são baixos quando comparados a métodos tradicionais. Assim, em anos recentes, passou-se a dar preferências a métodos “in situ”, os quais perturbam menos o ambiente e são mais econômicos (ARAÚJO, 2000), como contenção ou imobilização química e a fitorremediação.

### 2.5.1 Contenção química

A presença de altas concentrações de metais pesados em solos com baixa fertilidade e alta acidez dificulta o estabelecimento de vegetação nessas áreas (ACCIOLY et al., 2004). Caso não haja interferência antrópica não há condições para o desenvolvimento vegetal nessas áreas. Uma das soluções para essa situação é a utilização de técnicas de contenção química com o fim de imobilizar os metais pesados pelo uso de agentes imobilizadores e facilitam o crescimento da vegetação (VANGRONSVELD et, al.,1995), permitindo a fitoestabilização da área. Esta técnica apresenta vantagens relativas às demais (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000), pelo fato de ser permanente, de fácil adoção e mais econômica.

A técnica de contenção química de metais pesados está baseada na incorporação de agentes com potencial para complexação e/ou precipitação causando a imobilização química. Estes produtos, ao serem aplicados aos solos, irão reduzir a disponibilidade e mobilidade desses elementos, através do aumento da adsorção não específica e específica na superfície das partículas do solo e da precipitação na solução do solo (ARAÚJO et al., 2000), reduzindo a sua toxicidade, sem, entretanto, reduzir a concentração total no solo. A vantagem dessa técnica de estabilização é que os agentes amenizantes são baratos e a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados são reduzidas, drasticamente.

Entre os agentes inertizantes utilizados na técnica de contenção química temos os produtos de reação alcalina (carbonatos, silicatos) e os adsorventes (óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de Fe).

Os carbonatos têm efeito direto e indireto na solubilidade de metais, o efeito direto ocorre através das interações de superfície, fornecendo sítios para que ocorra adsorção específica e o indireto através do efeito do pH na precipitação e em outros constituintes do

solo (PAPPADOPOULUS & ROWELL, 1988).

Os óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de Fe representam papel importante na adsorção de metais no solo. ALLOWAY et al., (1985) mostraram que um solo alagado freqüentemente com menores conteúdos de óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos de Fe e Mn em relação a solos livremente drenados, apresenta menor capacidade adsortiva e concentrações mais elevadas de cádmio disponível relativamente superiores.

### **2.5.2 Fitorremediação**

Uma das estratégias de reabilitação de áreas contaminadas com metais pesados é a fitorremediação, que consiste na introdução de vegetação no solo (BAKER et al., 1994), mediante diferentes processos como a fitoestabilização e fitoextração (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000).

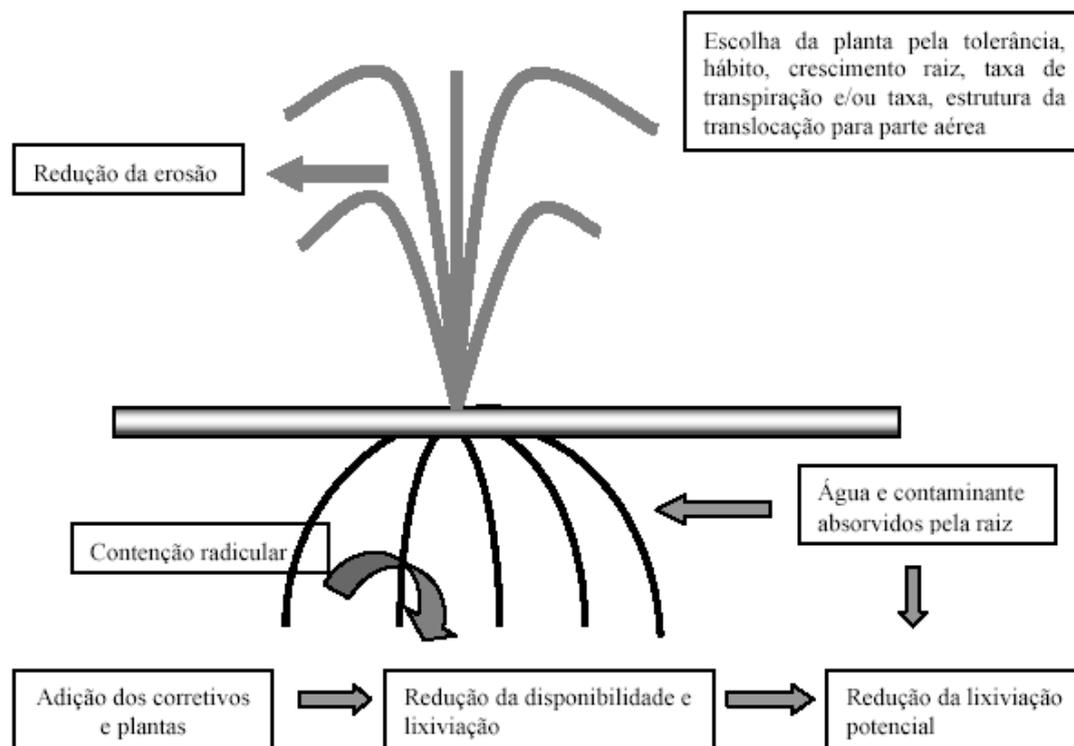
É um método “verde” no qual são utilizadas plantas acumuladoras e/ou tolerantes a metais pesados com a finalidade de remover, conter ou tornar inofensivos os contaminantes ambientais. Segundo CUNNINGHAM & BERTI (1993), esta técnica aplica-se a todos os processos biológicos, físicos e químicos influenciados pelas plantas que auxiliam na remediação de substratos contaminados.

No Brasil, a fitorremediação ainda é muito pouco explorada pelo fato da maioria das espécies de plantas tolerantes conhecidas serem de clima temperado (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000). As plantas utilizadas além de protegerem o solo das erosões hídrica e eólica, auxiliam na estabilização dos contaminantes, sobretudo por retenção na superfície radicular e pela absorção e acúmulo no interior das raízes e em outras partes da planta (GRIFFITH et al., 1994).

As plantas funcionam como um sistema de bombeamento e filtragem controlados pela luz solar, que têm capacidades inerentes de carga, degradação e bloqueio. As raízes são extratores exploratórios da fase líquida que podem captar, alterar e/ou translocar elementos e compostos contra grandes gradientes químicos. As superfícies das raízes suportam biofilmes bacterianos ativos e extensões fúngicas que aumentam significativamente a superfície de contato com o solo, capacidades metabólicas e podem alterar a maioria dos parâmetros físicos e químicos mensuráveis no solo (CUNNINGHAM & BERTI, 1993). De acordo com GRIFFITH et al., (1994), o êxito nos processos de revegetação de áreas impactadas está condicionado à correção da acidez ou alcalinidade, da fertilidade do solo e à adição de matéria orgânica, que darão condições para haver maior atividade microbiana e desenvolvimento vegetal.

As árvores, por produzirem maior biomassa e acumularem maior quantidade de metais que permanecem imobilizados por mais tempo, são de grande interesse em programas de revegetação de áreas contaminadas (GRAZZIOTTI et al., 2003.). A maior produção de biomassa pelas árvores pode ser na biomassa do sistema radicular, no tronco, nas folhas e na deposição das próprias folhas ao solo. Outro fator importante é a taxa de decomposição principalmente das folhas e o padrão de deposição de material decíduo.

A fitoestabilização tem como objetivo a redução de risco pela estabilização dos contaminantes próximos a superfície do solo. A Figura 2 mostra um esquema simplificado da fitoestabilização.



**Figura 2:** Esquema simplificado das etapas da fitoestabilização.

Fonte: CALEGARIO PEREIRA (2004).

Na fitoestabilização utilizam-se plantas e agentes amenizantes do solo, como calcário e outros produtos de reação alcalina e que possuem a capacidade de adsorver metais pesados (ACCIOLY, 2001), para remover, mobilizar ou tornar os contaminantes menos nocivos ao ecossistema.

Um dos requisitos básicos para o sucesso de qualquer técnica de revegetação é encontrar plantas tolerantes aos contaminantes. Estudo sobre a viabilidade de espécies arbóreas para a reabilitação de áreas contaminadas por metais pesados tem merecido destaque por causa da maior imobilização destes na biomassa vegetal e por períodos mais longos (ELTROP et al., 1991). Para se obter sucesso com esse processo, é necessário conhecer a fitotoxicidade de elementos contaminantes para as espécies vegetais com potencial para introdução em áreas contaminadas (SANITÀ DI TOPPI & GABBRIELLI, 1999). São ainda raros os estudos da fitotoxicidade provocados por metais pesados no crescimento e absorção mineral de espécies vegetais tropicais. Vários estudos com espécies de clima temperado demonstram que as plantas são capazes de absorver metais pesados, e que diferentes espécies têm desenvolvido uma série de mecanismos de tolerância (SHAW, 1989).

## 2.6 Potencial de Espécies de Eucalipto para Fitorremediação

Algumas espécies de árvores foram testadas quanto à capacidade de crescerem em solo contaminado com metais pesados e dentre elas o *Eucalyptus torelliana*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus camaldulensis* mostraram-se capazes de tolerar esta condição de estresse (SOARES et al., 2002). Devido às características de crescimento rápido, sistema radicular bastante desenvolvido e facilidade de adaptação a condições estressantes (DELL et al., 1995), o eucalipto apresenta-se com grande potencial para emprego em programas de recuperação de áreas degradadas pela deposição de metais pesados no solo (ABOUELKHAIR et al., 1995; GRAZZIOTTI, 1999; ACCIOLY, 2001).

Mudas de *Eucalyptus camaldulensis* foram mais tolerantes a Cd do que mudas de *Casuarina glauca* e *Cupressus sempervirens* (ABOUELKAIR, 1993). Segundo SALTE et al. (1998) *Eucalyptus citriodora* é uma espécie tolerante, entretanto apresenta reduzida capacidade de retenção de metais pesados nas raízes, sendo as concentrações na parte aérea mais elevadas. Provavelmente, esta espécie possui mecanismo de destoxificação de metais pesados na parte aérea.

SOARES (1999) determinou, em solução nutritiva, níveis críticos de toxicidade de Cd para *E. maculata* (14,5 mg kg<sup>-1</sup>) e para *E. urophylla* (10,8 mg kg<sup>-1</sup>). Já ACCIOLY et al. (2004) acha possível que o *E. camaldulensis* tolere níveis de Cd superiores aos encontrados por SOARES, (1999).

SOARES et al. (2001) estudando a toxicidade do zinco em *E. maculata* e *E. urophylla* observou que o nível crítico de toxicidade de Zn na parte aérea foi de 853 mg kg<sup>-1</sup> para o *E. maculata* e 697,8 mg kg<sup>-1</sup> para o *E. urophylla*, indicando maior susceptibilidade ao Zn desta última em relação à primeira. Além disso, os níveis críticos de toxicidade apresentaram-se muito superiores aos da faixa de 100 a 400 mg kg<sup>-1</sup>, considerada tóxica para o crescimento de várias espécies (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1985), indicando tolerância elevada dessas espécies de eucalipto ao Zn.

WINTERHALDER (1963), estudando a resistência de *E. gummifera* e *E. saligna* à toxidez de Mn, concluiu que o primeiro é completamente sensível ao Mn no solo, e o segundo pode absorver quantidades muito grandes de Mn, sem mostrar sintoma de toxidez.

TEMES (1970), trabalhando na Espanha com *E. globulus* em diferentes idades e cultivados em solos arenosos e pobres em nutrientes, observou que havia uma tendência para acumulação de Cu e Zn nas folhas dos ramos superiores, e de B nas folhas dos ramos inferiores.

BELLOTE et al. (1980), estudando a extração de nutrientes pela espécie *Eucalyptus grandis*, verificou que para o Mn e Zn não há acumulação crescente com o aumento dos anos, e que o ponto de máxima velocidade de acumulação para o manganês ocorreu aos 4,2 anos de idade com uma taxa de 51,9% do total extraído. Para o zinco entre 1,0 e 2,0 anos de idade ocorreu a maior variação na taxa de acumulação que foi de 30,2%. As quantidades de manganês acumuladas pela parte aérea foram de 3158,93 mg planta<sup>-1</sup>, no primeiro ano, 4069,05 mg planta<sup>-1</sup> de Mn no segundo ano, enquanto que o Zn apresentou no primeiro ano acúmulo de 61,56 mg planta<sup>-1</sup> e 175,56 mg.planta<sup>-1</sup> no segundo ano. Aos 6,0 anos de idade, 98,8% do manganês total foi extraído, e aos 5,0 anos de idade, 99,4% do zinco total foi extraído.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Área Experimental

O experimento foi conduzido em casa de vegetação localizada no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), no município de Seropédica - RJ (22°47' de latitude sul e 43°40' de longitude oeste) a aproximadamente 60 km da cidade do Rio de Janeiro, RJ.

#### 3.2 Caracterização do Substrato

O substrato é proveniente de escavações do solo localizado no pátio de minério da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, próximo ao porto de Itaguaí, na Baía de Sepetiba (Figura 3), Itaguaí-RJ. O material removido nessa atividade é oriundo de aterro hidráulico de diferentes origens e profundidades da Baía de Sepetiba (Figura 4), também sendo muito influenciado pelo aterro de resíduos gerado pela Cia Mercantil e Industrial Ingá, classificado como resíduo perigoso. Ele foi misturado com aterro de diferentes procedências, despejados sob solo de mangue e/ou fundo de baía, com alto teor de sódio e grau de tiomorfismo, além de ter sido utilizado no passado recente como unidade de pátio de estocagem do Porto de Itaguaí-RJ.

Objetivando coletar as amostras representativas dos setores, se estabeleceu metodologia de coleta repartindo-se as pilhas em três partes iguais, extraindo-se amostras em três alturas (Figura 5) e de forma sistemática em todos os locais dos setores, segundo Norma 10007 (ABNT,2004).

As amostras dos resíduos foram coletadas segundo a ABNT/NBR 10.007, após coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas através de uma peneira de 2 mm de malha nylon para realização da caracterização do substrato. Para determinação das concentrações pseudototais de Mn, Cd, Zn e Pb as amostras foram trituradas em almofariz de ágata e novamente peneiradas, utilizando uma peneira de malha de nylon, com abertura de 210 µm, e realizada à extração com água régia (ISO 11466, 1995). Os extratos obtidos foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica em aparelho VARIAN-AA600.

O valor de pH (1:2,5) e as concentrações de Ca, Mg, K, P, Na e Al foram determinados pelo método proposto pela EMBRAPA (1997) e apresentados na Tabela 1 e as concentrações dos pseudototais de metais pesados na Tabela 2.

**Tabela 1:** Características químicas da amostra do substrato utilizado.

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	S	T	V	m <sup>1</sup>	n <sup>2</sup>	pH	Corg	P	K
----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----												g kg <sup>-1</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	
7,800	15,8	6,2	0,40	7,4	2,6	30,20	37,60	80	7,9274	21	4,4	23,9	26	155

<sup>1</sup> Saturação por Al; <sup>2</sup> Saturação por Na

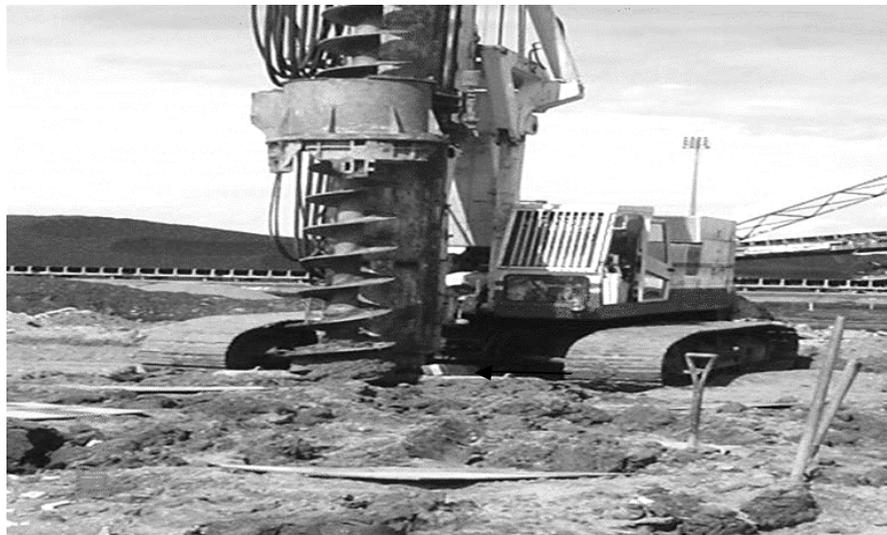
**Tabela 2:** Concentrações pseudototais de cádmio zinco, manganês e chumbo no substrato.

Metais Pesados (mg kg <sup>-1</sup> )			
Cd	Zn	Mn	Pb
9,80	5761,20	867,67	390,70
3,0*	450,00*	-	180,00*

\* Valores de intervenção cenário agrícola APMaX., segundo CETESB (2005)



**Figura 3:** Foto aérea do local onde foi retirado o substrato utilizado neste estudo. Fonte Google Earth (2007). Acesso 25/08/2007.



**Figura 4:** Retirada do substrato para a construção das colunas de brita no pátio de minério da CSN no Porto de Itaguaí-RJ



**Figura 5:** Coleta de amostras do resíduo em uma das pilhas formada pelo material retirado para construção das colunas de sustentação.

### **3.3 Delineamento Experimental**

A instalação das unidades experimentais seguiu o delineamento inteiramente casualizado composto por 3 tratamentos e 4 repetições, com cultivo de 2 espécies de eucalipto totalizando 24 unidades experimentais.

### **3.4 Obtenção das Mudanças de Eucalipto**

As mudas de eucalipto foram obtidas no Instituto de Floresta da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Essas foram produzidas por meio de sementes crescidas em tubetes. As mudas utilizadas estavam com idade aproximada de 120 dias e as espécies utilizadas foram *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*.

### **3.5 Seleção dos Agentes Inertizantes**

Foram desenvolvidos dois ensaios em laboratório para selecionar materiais que apresentassem propriedades inertizantes, ou seja, apresentassem reação alcalina e/ou de adsorção de metais pesados.

#### **3.5.1 Curva de neutralização com resíduo inertizante alcalino**

O primeiro ensaio, avaliou a composição em termos de percentagens de CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, umidade e o pH em água de três resíduos gerados pela CSN, para serem avaliados no ensaio de “Curva de Neutralização” (Tabela 3). Os resíduos da CSN: Escória de Aciaria; Escória de Alto Forno; ETE Fábrica de Cal foram, inicialmente, selecionados pela sua composição e pH em água.

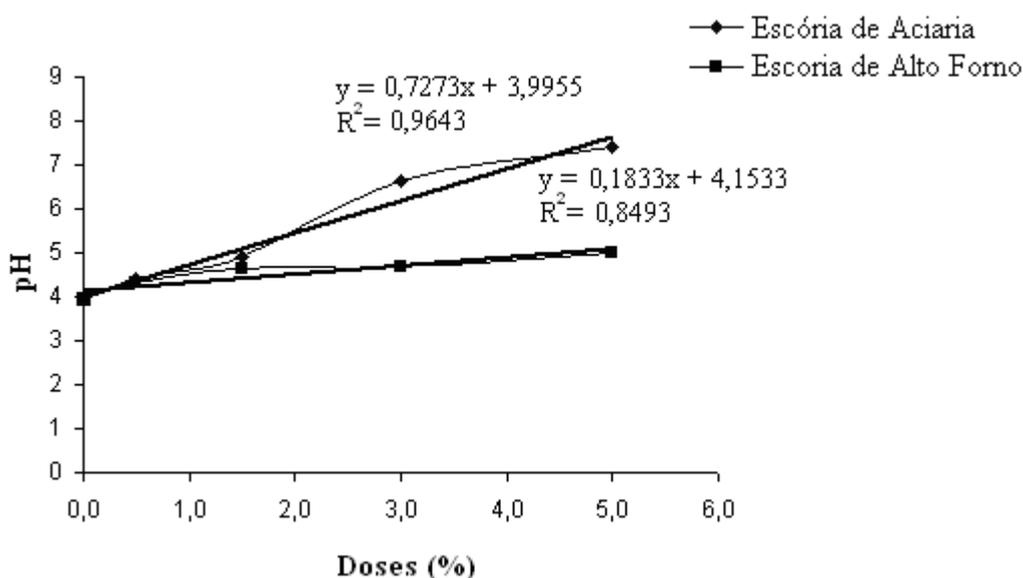
**Tabela 3:** Percentagem de CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, umidade e pH em água de resíduos da CSN.

Resíduo	pH(H <sub>2</sub> O)	CaO (%)	MgO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Umidade (%)
Escória de Aciaria	12,3	41,87	4,63	35,54	7,67
Escória de Alto Forno	9,6	45,05	4,57	36,50	13,93
ETE Fábrica de Cal	10,0	47,54	5,41	3,37	35,60

Média de três repetições; análises realizadas pela CSN

Para se atingir a proporção adequada de mistura dos três resíduos inertizantes alcalinos estudados, foi realizado um ensaio preliminar, que consistiu na construção de curvas de neutralização para os três resíduos com substrato contaminado. Os ensaios consistiram em adicionar quantidades crescentes na proporção de: 1%, 2%, 3%, 4%, e 5% dos resíduos alcalinos. Esta mistura permaneceu incubada a 70% da capacidade de campo por 7 dias. Após este período foram realizadas medições dos valores de pH em água a cada 7 dias, até atingir um valor de equilíbrio. A partir dos valores de pH de equilíbrio foram construídas curvas de neutralização (Figura 6).

Dos resíduos gerados pela CSN que apresentaram potencial para elevação do pH do substrato, o resíduo ETE Fábrica de Cal foi inviabilizado para mistura devido a sua elevada umidade.



**Figura 6:** Curva de neutralização para o substrato com os resíduos alcalinos gerados pela CSN.

Os resultados da curva de neutralização mostram que a Escória de Aciaria foi o resíduo que apresentou o melhor desempenho. As quantidades necessárias para o substrato atingir pH 7,0, são: 4,14% para Escória de Aciaria, e 15,75% para Escória de Alto Forno, evidenciando assim, o maior poder de neutralização para Escória de Aciaria.

A Escória de Aciaria é um subproduto da fundição de minério na produção do aço. Este material é, portanto, resultado da agregação de diversos elementos que não interessam estar presentes no aço. Tem como características marcantes ser composta de muitos óxidos, como CaO, MgO e silicatos.

### 3.5.2 Resíduos inertizantes adsorventes

Para a realização do segundo ensaio foram selecionados resíduos com elevadas concentrações de ferro: URA-UPV e Carepa de Laminação, cujas concentrações de ferro (Tabela 4) os credenciam como materiais promissores para contenção química (adsorção) dos elementos minerais: Manganês, Zinco, Cádmiio e Chumbo.

**Tabela 4:** pH em água e teor de ferro de resíduos da CSN

Resíduo	pH (H <sub>2</sub> O)	Teor Ferro (%)
URA-UPV	9,80	80,00
Carepa de Laminação	8,60	76,44

Média de três repetições; análises realizadas pela CSN.

O ensaio preliminar (determinação do metal “remanescente”) consistiu em submeter uma massa de 10 gramas de cada resíduo em contato com uma solução 100 ml contendo a concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> (ponto médio da curva de adsorção) para os metais Manganês, Zinco e Cádmiio e de 60 mg L<sup>-1</sup> para chumbo. Posteriormente, a suspensão foi agitada durante 24 horas, deixada em repouso por 12 horas e filtrada em filtro “milipore” de 0,45µ. As concentrações de Manganês, Zinco, Níquel, Cádmiio, Cobre e Chumbo nos extratos foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica. A Tabela 5 apresenta as quantidades adsorvidas para os elementos Mn, Zn, Cd e Pb.

**Tabela 5:** Manganês, Zinco, Cádmiio e Chumbo remanescentes pelos dois resíduos da CSN<sup>1</sup> e respectivos fatores de conversão.

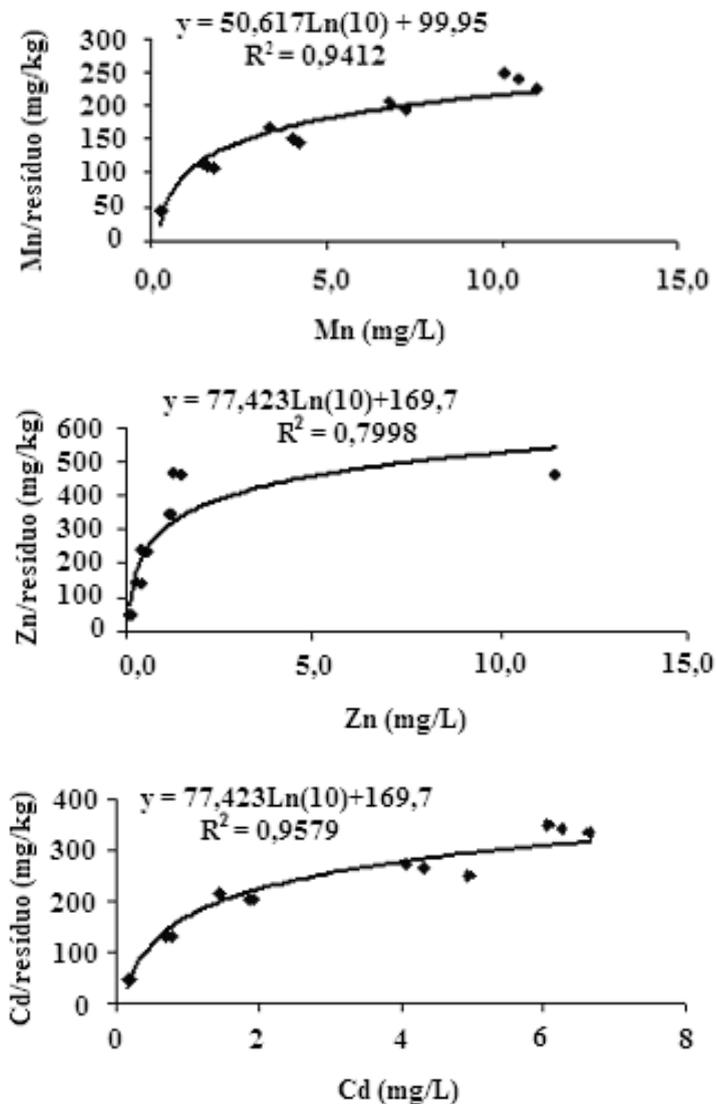
Resíduo	Adsorção Mn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	Adsorção Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	Adsorção Cd (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	Adsorção Pb (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>
URA-UPV	32,07	79,72	8,67	424,87
Carepa de Laminação	98,71	186,94	37,44	966,07

<sup>1</sup> Média de três repetições; <sup>2</sup> Miligrama de metal adsorvido por quilo de resíduo;

<sup>3</sup> Quantidade equivalente de resíduo em relação ao Feed Pellet Moído.

A Carepa de Laminação é um co-produto oriundo da oxidação da superfície do aço, quando submetido ao gradiente térmico, ao meio corrosivo ou à simples ação do tempo. Tais resíduos são óxidos de ferro constituídos, principalmente, por Wustita (FeO), Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Para o resíduo Carepa de Laminação, foram construídas isotermas de adsorção, utilizando-se o modelo de Langmuir (ARAUJO et al., 2001) (Figura 7), para os elementos Manganês, Zinco e Cádmiio e determinado os valores de adsorção máxima para esses elementos (Tabela 6).



**Figura 7:** Isotermas de adsorção para os elementos Manganês, Zinco e Cádmiio.

**Tabela 6:** Valores de adsorção máxima de Langmuir para os elementos Manganês, Zinco, Cádmiio na Carepa de Laminação.

Elemento	Adsorção Máxima ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )
Mn	212,7
Zn	454,5
Cd	400

### 3.6 Instalação do Experimento

Foram preparadas 24 unidades experimentais em vasos de 5 litros onde foram cultivadas as mudas de eucalipto.

O substrato utilizado no experimento foi seco ao ar destorreado, peneirado em tamis de malha de 4,5 mm e homogeneizado.

No momento em que o substrato era destorroado, observou-se a presença de mosqueados amarelados que associados à valores baixos de pH, e à procedência de ambiente costeiro, leva, possivelmente, a uma situação de tiomorfismo.

### 3.6.1 Determinação dos tratamentos

Conforme verificado na Tabela 1, o substrato possui pH baixo e com isso ocorre uma maior solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados no solo. Em função desses fatores uma das formas de contenção química utilizada foi à redução da solubilidade (precipitação) e favorecimento da adsorção específica, através da utilização de Escória de Aciaria. Uma outra estratégia de contenção química foi de adicionar um outro resíduo (Carepa de Laminação), também gerado pela CSN, pela alta eficiência para adsorver metais pesados, conforme verificado, anteriormente.

Dessa forma, foram utilizados como inertizantes os resíduos mais promissores, para essas finalidades, gerados pela Companhia Siderúrgica Nacional – CSN. Um com característica alcalina (Escória de Aciaria) e outro com alto teor de óxido de ferro como adsorvente (Carepa de Laminação).

Os tratamentos utilizados foram:

T 1 – Substrato (testemunha);

T 2 – Substrato + 4% EA + 1% CL;

T 3 – Substrato + 6% EA + 1% CL;

Onde:

E.A=Escória de Aciaria e,

CL=Carepa de Laminação.

Os resíduos Escória de Aciaria e Carepa de Laminação foram misturados ao substrato, manualmente, dentro de sacos para que ocorresse sua homogeneização e em seguida foram incubados a 70% da capacidade de campo durante um período de 10 dias.

Após a incubação, os sacos foram acomodados em potes plásticos com volume de 5 L e levados para casa de vegetação para a implantação do experimento. Os vasos foram colocados sob bancadas e realizado o transplante das mudas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna* (Figura 8). O transplante foi realizado com o auxílio do próprio tubete, servindo para fazer a cova e em seguida as mudas foram retiradas dos tubetes e transplantadas para o substrato. As plantas permaneceram em casa de vegetação por 225 dias após o plantio.



**Figura 8:** Bancada com as 24 unidades experimentais utilizadas no experimento.

Após o transplante das mudas das espécies de eucalipto, foram feitas coletas de cada unidade experimental para serem analisadas quanto ao pH e a distribuição dos metais pesados nas diferentes formas químicas nas quais os metais estão associados. Além da coleta do substrato, foi separado material vegetal ao acaso, num total de 4 mudas de cada espécie para ser feita a caracterização das plantas quanto à altura, diâmetro e as concentrações de metais pesados presentes nas folhas, caule e raiz.

### 3.6.2 Adubação do substrato para o plantio das mudas

As concentrações de nutrientes adicionados ao substrato foram determinados após a obtenção dos resultados da análise química do mesmo, apresentados na Tabela 1.

As plantas foram conduzidas com fertirrigação utilizando solução nutritiva de Hoagland & Arnon N°.2 a ¼ de força iônica (Tabela 7)

**Tabela 7:** Formulação e teores dos nutrientes da solução nutritiva de Hoagland's & Arnon N° 2 a ¼ de força iônica.

NUTRIENTES	mL.L <sup>-1</sup>
1 M NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,0
1 M KNO <sub>3</sub>	6,0
1 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	4,0
1 M MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,0

## 3.7 Análises Laboratoriais

### 3.7.1 Substrato

Foram avaliados as concentrações de Mn, Cd, Zn e Pb nas diferentes frações químicas do solo realizando-se extrações com água, cloreto de magnésio, DTPA e ácido acético, sendo as concentrações pseudototais através de extração com água regia.

As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e peneiradas, utilizando-se uma peneira de malha de nylon, com abertura de 210  $\mu\text{m}$  e submetidas à extração com água régia (ISO 11466, 1995). Os extratos resultantes foram analisados para determinação das concentrações de zinco, chumbo, manganês e cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama em aparelho VARIAN-AA600 com LD ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de 0,25 para Cd, 0,10 para Pb e 0,20 para Zn, e LQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de 0,5 para Cd, 0,5 para Pb e 0,7 para Zn.

O método utilizado para o fracionamento foi utilizado nos trabalhos de SOARES (2005) e BEHLING (2005) que consiste em extrações simples, utilizando-se as seguintes soluções extratoras: água; cloreto de magnésio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; DTPA e ácido acético  $0,043 \text{ mol L}^{-1}$ .

- Extração com água:

Conforme proposto por MILLER et al. (1986), consiste em agitar 3 g do solo num período de uma hora, a temperatura ambiente, com 30 ml de água deionizada. Logo após a agitação foi filtrado o extrato em papel de filtro qualitativo.

- Extração com cloreto de magnésio:

Conforme proposto por HARRISON et al (1981), consiste em agitar 3 g do solo em um período de uma hora, a temperatura ambiente, com 30 ml da solução de  $\text{MgCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Logo após a agitação foi filtrado o extrato em papel de filtro qualitativo.

- Extração com DTPA:

Conforme proposto por LINDSAY & NORVELL (1978), o preparo da solução consistiu em dissolver 149,2 ml de TEA, 19,67 g de DTPA e 14,7 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em aproximadamente 2,0 L de água deionizada. Após a dissolução do DTPA, esse foi diluído para aproximadamente 9 L. O pH foi ajustado para  $7,3 \pm 0,05$  com HCl 1:1, elevando-se o volume para 10 L com água deionizada. A extração consistiu em agitar por duas horas, 3 g do solo com 30 ml da solução de DTPA. Logo após a agitação foi filtrado o extrato em papel de filtro qualitativo.

- Extração com ácido acético:

Conforme proposto por URE et al. (1993), neste método utiliza-se  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,043 \text{ mol L}^{-1}$ . O preparo da solução extratora consistiu em diluir  $250 \pm 2$  ml de ácido acético em 10,0 L de água destilada e a solução armazenada em recipiente de polietileno. A extração consistiu em agitar 3 g do solo, por uma hora, a temperatura ambiente, com 30 ml da solução extratora. Logo após a agitação foi filtrado o extrato em papel de filtro qualitativo.

- Extração com água régia:

Determinada de acordo com a ISO 11466 (1995). Consiste em pesar 1 g de amostra de solo em tubo de ensaio tipo Pyrex onde foi adicionado  $10 \text{ cm}^3$  de água régia (Ácido nítrico e ácido clorídrico, 1:3) e mantido à temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, o tubo foi colocado em bloco digestor a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas sob condições de refluxo. A suspensão obtida foi então diluída a  $50 \text{ cm}^3$  com  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido nítrico, filtrada e armazenado em frascos de polietileno a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Em todos os extratores, foram realizadas extrações em branco, que consistiram em extrações sem solo com 3 repetições.

Nos extratos obtidos foram determinados as concentrações de Cd, Zn, Mn e Pb por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se o equipamento VARIAN- AA600.

Foi feita extração simples no início e ao final do experimento para determinar as diferentes formas químicas dos elementos no substrato e seu comportamento ao longo do tempo.

Com os resultados obtidos por extrações simples, foram definidas pelas diferenças nas quantidades extraíveis, as prováveis frações químicas de Zn, Cd, Mn e Pb nos tratamentos. As

frações químicas definidas foram:

F1: extração com água  $\Rightarrow$  fração solúvel em água

F2: extraído com  $MgCl_2$  – extraído com água  $\Rightarrow$  corresponde aos metais ligados eletrostaticamente à superfície do resíduo.

F3: extraído com DTPA – extraído com  $MgCl_2$   $\Rightarrow$  fração adsorvida, especificamente, associada predominantemente à superfície de óxidos de Fe e compostos orgânicos mais estáveis pela formação de complexos de esfera interna.

F4: extraído com ácido acético – extraído com  $MgCl_2$   $\Rightarrow$  fração associada predominantemente a precipitados de carbonatos.

F5: total –  $\Sigma$  das frações (F1; F2; F3 e F4)  $\Rightarrow$  fração associada a compostos de Fe com alto grau de cristalinidade e formas oclusas (Fração residual).

### 3.7.2 Plantas

Antes da implantação do experimento algumas mudas foram escolhidas, com as mesmas características das utilizadas em cada unidade experimental, para caracterização quanto ao estoque de metais acumulados, (Tabela 8), sendo feito à separação em folha, caule e raiz.

**Tabela 8:** Metais acumulados, em  $\mu g$  planta<sup>-1</sup>, nas folhas, caule e raiz das mudas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*.

<i>Eucalyptus urophylla</i>			
Elemento	Folha	Caule	Raiz
Cd	1	1	1
Zn	41	45	106
Mn	381	158	231
Pb	5	9	10
<i>Eucalyptus saligna</i>			
Elemento	Folha	Caule	Raiz
Cd	1	1	1
Zn	40	20	21
Mn	317	75	87
Pb	5	8	5

Cada valor corresponde a uma média de quatro repetições.

No final do experimento as plantas foram coletadas com aproximadamente 12 meses, 120 dias (idade das mudas) mais 225 dias na casa de vegetação, totalizando um ano de experimento. Após a coleta, as plantas foram separadas em raiz, caule, ramos e folhas, e, posteriormente, lavadas em água comum numa primeira lavagem e, após em água deionizada. Foram deixadas para secagem em temperatura ambiente por um dia e posteriormente secas em estufa a temperatura de 70°C até atingirem peso constante. O material para digestão foi obtido após moagem tanto das folhas, ramos, caule e das raízes, em moinho tipo Willey com malha de 2 mm.

As concentrações de Cd, Zn, Mn e Pb, foram determinados a partir da digestão nitroperclórica, na proporção de 6:1, pelo método de TEDESCO et al., (1995).

Com base nas concentrações e produção de matéria seca, calcularam-se as quantidades acumuladas dos metais pesados nas raízes, caule, ramos e folhas. Por meio da quantidade acumulada, calculou-se a porcentagem de acúmulo de metais pesados para cada parte da planta em relação ao acúmulo total e o índice de translocação (IT) dos elementos, de acordo com ABICHEQUER & BOHNEN (1998), onde:

$$IT\% = \frac{\text{Quantidade Acumulada Parte Aérea}}{\text{Quantidade Acumulada na Planta}} \times 100$$

### 3.7.3 Determinação da curva de crescimento das mudas

Explicar matematicamente a tendência do crescimento vegetal constitui um importante subsídio, especialmente, para o desenvolvimento das ciências biológicas (FRANÇA, 1995).

Foi utilizado neste trabalho o método funcional de análise de crescimento, onde é efetuado o ajuste das variáveis de crescimento de plantas individuais utilizando funções matemáticas, as quais assumem, implicitamente, o crescimento como função contínua do tempo (FRANÇA, 1995).

A análise do crescimento das mudas foi realizada para avaliar o efeito dos tratamentos no crescimento natural das plantas em ambiente contaminado. Com isso, foi feita análise de regressão linear e com funções exponenciais polinomiais de segunda ordem para o ajuste das equações de crescimento e teste de médias para avaliar se houve diferença entre os tratamentos a cada coleta de dados (15 dias).

Durante o período experimental foi realizada a avaliação da altura da planta, do nível do solo até a última folha, utilizando-se régua milimetrada, e do diâmetro do caule, a 5 cm de altura do solo, utilizando paquímetro, sendo a avaliação realizada 15 dias após o transplante, com avaliações subsequentes em intervalos de 15 dias. Os parâmetros utilizados foram: altura da planta e espessura do caule, as medições foram feitas em cm.

Para o ajuste das equações de crescimento optou-se pelo método da regressão linear, que estima os parâmetros através de processos de mínimos quadrados.

### 3.8 Análise Estatística

Foram efetuadas as seguintes análises estatísticas: Teste de Lilliefors para verificação da normalidade, Teste de Cochran e Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias, análise de variância, teste de médias Tukey ao nível de 5% de probabilidade e análise de correlação através dos coeficientes de correlação de Pearson. Quando necessário os dados originais foram transformados, aplicando-se Ln. Todas as análises estatísticas foram feitas por meio do Programa Estatístico SAEG Versão 9.0 (Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa-MG).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados do Substrato

#### 4.1.1 Valores de pH e teores pseudototais de Cd, Zn, Mn e Pb nos tratamentos

A Tabela 9 mostra os valores médios de pH nos diferentes tratamentos, indicando que o pH natural do substrato é baixo 4,4. Também observamos uma elevação do pH com a aplicação dos tratamentos, sendo de 6,2 para o T2 (Substrato+4% E.A+1%CL) e 7,0 para o T3 (Substrato+6% E.A+1%CL), sendo esses valores os esperados pela curva de neutralização. De acordo com os valores de pH obtidos eles estão variando de extremamente ácido, pouco ácido e neutro (MEURER, 2007).

Houve uma tendência no decréscimo do pH na colheita quando comparado ao pH do plantio, provavelmente, pelo cultivo das plantas e exudação de ácidos orgânicos pelas raízes. O efluxo ativo de prótons na raiz, por H<sup>+</sup>-ATPases ligadas à membrana plasmática, pode ocasionar a acidificação no meio rizosférico (FRANÇA et al., 2006).

**Tabela 9:**Valores de pH, teores pseudototais de cádmio, zinco, manganês e chumbo no substrato e tratamentos<sup>1</sup>.

Tratamento	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	Cd mg kg <sup>-1</sup>	Zn mg kg <sup>-1</sup>	Mn mg kg <sup>-1</sup>	Pb mg kg <sup>-1</sup>
T1	4,4	4,3	9,8	5761,2	867,675	390,7
T2	6,2	5,8	9,9	6100,3	1167,028	400,3
T3	7,0	6,7	11,2	6295,7	1627,090	410,0

<sup>1</sup>Valores correspondem ao plantio; <sup>2</sup>Valores correspondem a colheita;

T1-Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação

A Tabela 10 mostra os valores orientadores para solos definidos como referência de qualidade, prevenção e intervenção para os elementos cádmio, zinco, chumbo e manganês proposto pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (2005).

Segundo a CETESB (2005), os valores de referência de qualidade são as concentrações de determinada substância no solo que define um solo como limpo, os valores de prevenção são as concentrações de uma determinada substância que podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e o valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico, sendo para o solo utilizado o cálculo de avaliação de risco à saúde humana para cenário de exposição agrícola - área de proteção máxima (APMax) . A área será classificada como área contaminada sob investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo em concentrações acima dos valores de intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

As concentrações pseudototais de metais pesados em todos os tratamentos se mantiveram acima dos valores correspondentes aos valores de referência de qualidade, prevenção e intervenção (CETESB, 2005). Levando em consideração os valores orientadores para solo, proposto pela CETESB, verifica-se que os elementos cádmio, zinco e chumbo ficaram, respectivamente, 20, 100 e 23 vezes acima do valor que corresponde ao de um solo limpo. Se compararmos com os níveis de intervenção verifica-se que todos os elementos estão bem acima dos valores orientadores sendo superiores 3, 13 e 2 vezes para o Cd, Zn e Pb, respectivamente, evidenciando assim que o substrato está contaminado e indicando a

necessidade de intervenção. Como a CETESB não tem referência para o manganês em solos, os valores de manganês nos tratamentos foram comparados com os valores apresentados por FADIGAS (2006), como sendo normais em solos ( $600 \text{ mg kg}^{-1}$ ) verifica-se que os tratamentos apresentam valores superiores, porém estão abaixo dos níveis críticos ( $1600\text{-}3000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), conforme proposto por KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984).

**Tabela 10:** Valores orientadores<sup>1</sup> de metais pesados em solos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Elemento	R.Q <sup>2</sup>	Prevenção	Intervenção <sup>3</sup>
Cd	<0,5	1,3	3
Zn	60	300	450
Pb	17	72	180
Mn <sup>4</sup>	-	-	-

<sup>1</sup> - segundo CETESB (2005); <sup>2</sup> R.Q - Referência de qualidade;

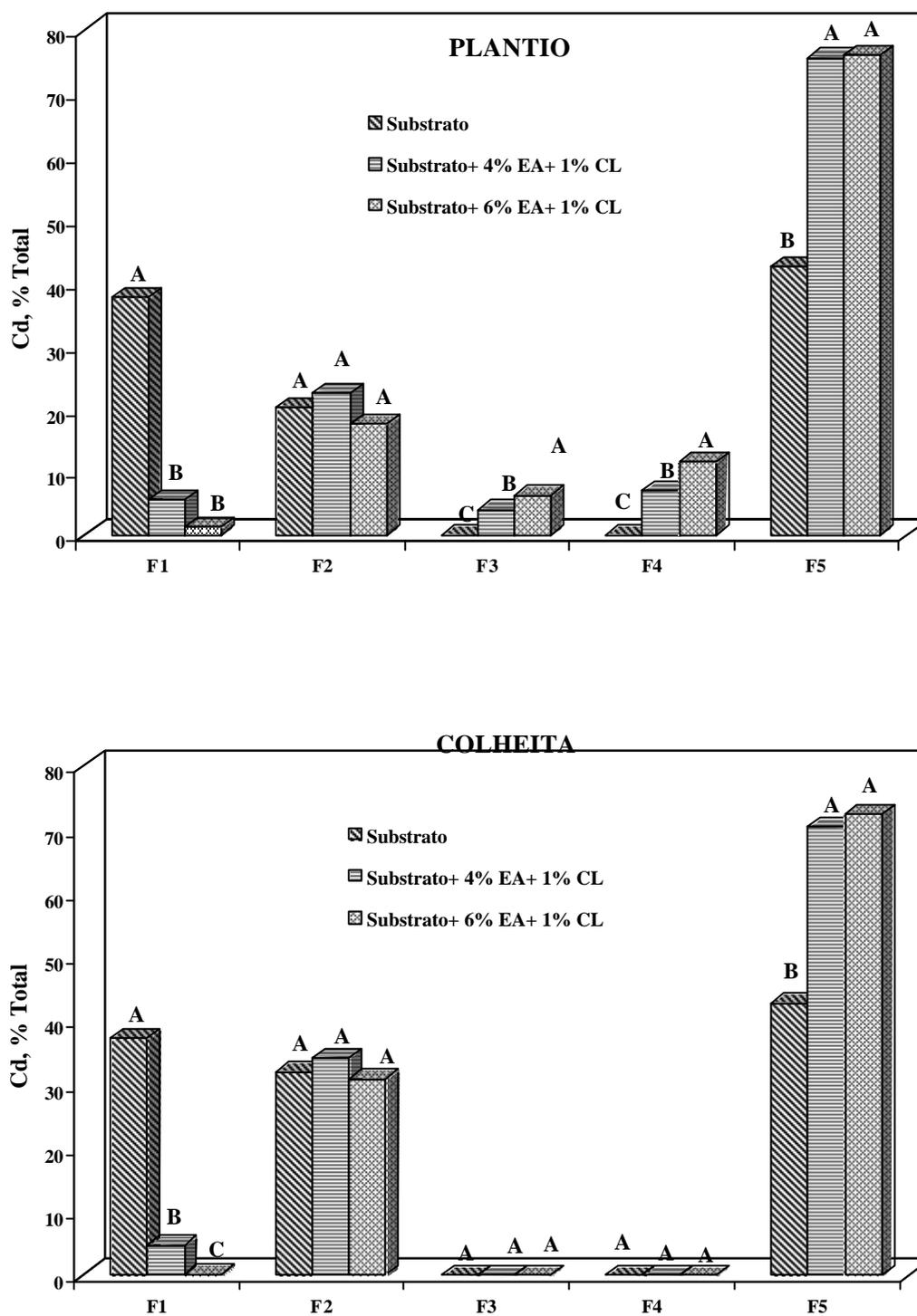
<sup>3</sup> - Cenário Agrícola-APMax; <sup>4</sup> - Não há valores correspondentes ao Mn pela CETESB;

#### 4.1.2 Distribuição dos metais pesados nas diferentes formas geoquímicas

Comparando os tempos de amostragem (plantio e colheita) verifica-se que houve maior disponibilidade do Cd na colheita em relação ao plantio (Figura 9). Essa disponibilidade pode ser vista, principalmente, com o aumento na fração F2 e diminuição nas frações F3 e F4 que são frações mais estáveis. Essa diferenciação deve-se, provavelmente, a redução de pH durante o cultivo das plantas de eucalipto (Tabela 9).

Observa-se na Figura 9 que no substrato, sem tratamento, boa parte de Cd estava presente sob a forma solúvel, devido ao pH baixo que favorece a solubilização e a mobilidade dos metais pesados (SIMÃO & SIQUEIRA, 2001). Ao acrescentar Escória de Aciaria e Carepa de Laminação ocorreu uma diminuição nas concentrações solúveis do Cd de 40% do total para valores abaixo de 10%, reduzindo assim sua mobilidade e biodisponibilidade. Essa redução é devida ao aumento do pH proporcionado pela adição de Escória de Aciaria favorecendo a precipitação e do uso da Carepa de Laminação que proporcionaram uma maior quantidade de cargas negativas, favorecendo a adsorção específica do Cd. Porém, não houve diferença estatística entre as doses de Escória de Aciaria aplicada, ou seja, a menor dose já foi suficiente para que houvesse uma redução do Cd em solução. Na fração F2 não houve diferenciação nas concentrações de Cd no substrato com adição dos inertizantes, já que é uma fração em que os elementos estão em constante mudança de fases e no momento em que houve a extração não foram evidenciadas diferenças entre os tratamentos. Isso mostra que parte do Cd que se encontrava solúvel em água e ligado eletrostaticamente, posteriormente, passaram para as formas mais estáveis através da formação de precipitados e do mecanismo de adsorção específica na superfície de óxidos, sendo esses resultados também encontrados por SANTOS et al. (2006).

Com o aumento do pH e da adsorção de cátions houve diminuição das concentrações de Cd nas formas químicas mais instáveis; entretanto ocorreu, nas frações F3, F4 e F5, aumento nas concentrações de Cd, significativo para a aplicação da Escória e maior para a dose de 6%, indicando que o Cd passou das formas mais solúveis e disponíveis para formas mais estáveis e menos disponíveis (SIMÃO & SIQUEIRA, 2001). Sendo assim, à aplicação dos resíduos inertizantes proporcionou à associação do Cd a frações químicas mais estáveis, logo, de menor solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade levando o sistema a alcançar uma maior estabilidade.



**Figura 9:** Percentagem do total de cádmio nas frações F1, F2, F3, F4 e F5 em função dos diferentes tratamentos e épocas.

Valores seguidos pela mesma letra não diferem significativamente pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação. F1: extração com água; F2: extraído com  $MgCl_2$ -extraído com água; F3: extraído com DTPA – extraído com  $MgCl_2$ ; F4: extraído com ácido acético-extraído com  $MgCl_2$ ; F5: total- $\Sigma$  das frações (F1, F2, F3 e F4).

Comparando as duas épocas de coleta de substrato dos diferentes tratamentos, verificou-se, assim como observado para o Cd, um aumento do Zn nas frações de maior solubilidade (Figura 9), principalmente na fração F2.

Como as reações de precipitação, complexação e adsorção de metais pesados são favorecidas pela elevação do pH (SPOSITO, 1989), a adição dos inertizantes favoreceu transferência de Zn das formas mais solúveis para as de menor solubilidade. Na Figura 10, nota-se uma significativa redução no teor de Zn na forma de maior biodisponibilidade (frações F1 e F2) com a aplicação dos resíduos inertizantes. Essa redução foi de 5% no tratamento com a menor dose de Escória e na maior dose de escória de aciaria não foi detectado Zn na fração F1. O decréscimo nas frações F1 e F2 foram acompanhados com o aumento das fases mais estáveis. Também verificou-se, que a maior dose de Escória de Aciaria proporcionou aumento nas frações F3 e F4, porém na F5 não houve diferença significativa entre a maior e a menor dose de escória de aciaria. Os inertizantes utilizados foram eficientes na redução da biodisponibilidade do Zn, visto que os maiores teores do elemento passaram para formas mais estáveis no decorrer do experimento, ocorrendo uma redução das formas solúveis.

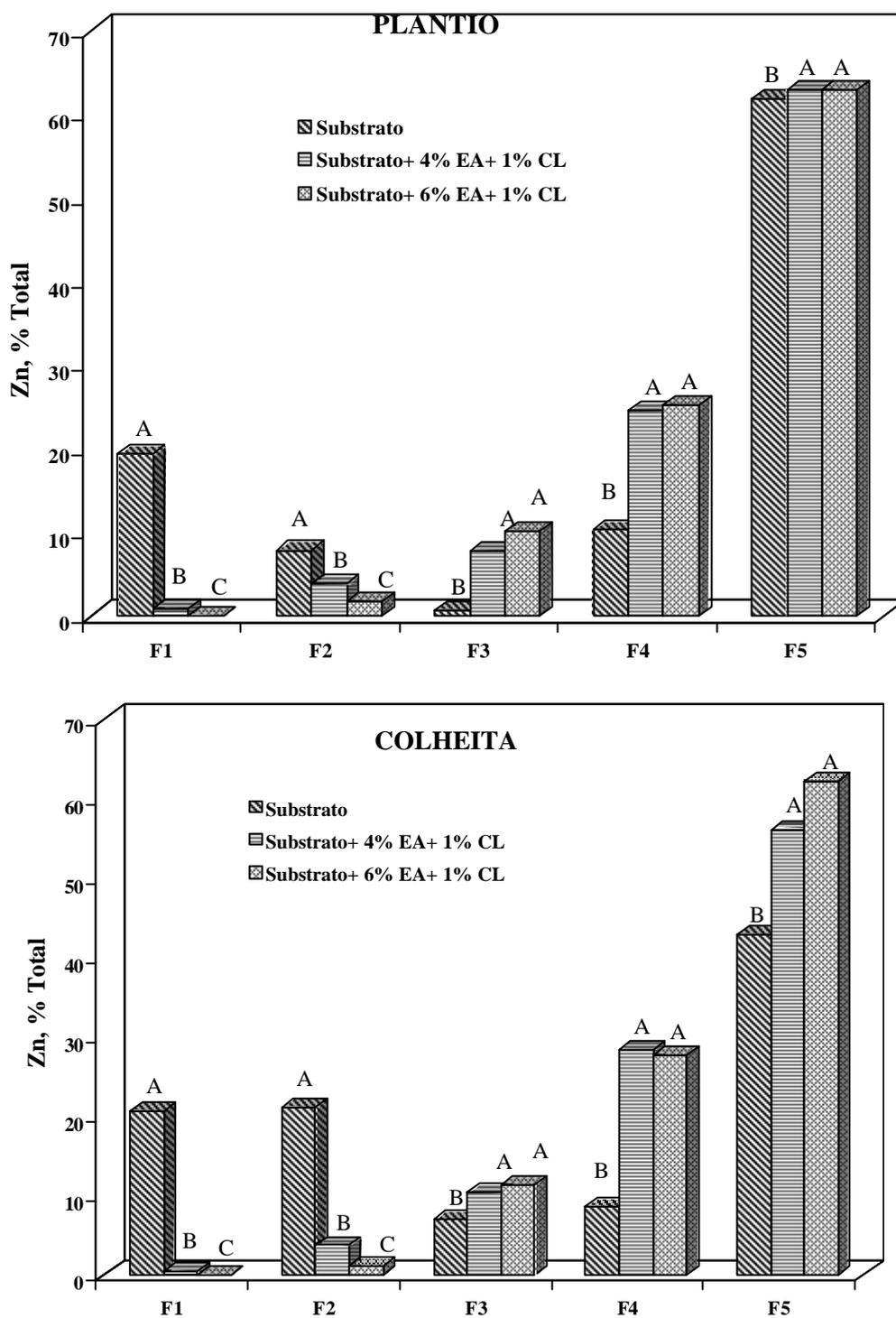
A diminuição da acidez do sistema pode favorecer a transformação de Zn nas formas mais solúveis para as de menor solubilidade. Numerosos estudos têm demonstrado que a adsorção específica do Zn pelos minerais do solo aumenta com o pH (REDDY & PERKINS, 1974; KALBASI et al., 1978; BRUEMMER et al., 1986), o que indicaria uma eficiência na redução da solubilidade do Zn presente no substrato.

A redução de Zn e Cd nas formas solúveis e o conseqüente aumento nas fases mais estáveis, nos tratamentos que receberam os resíduos inertizantes, quando comparados à testemunha, mostraram que a Escória de Aciaria contribuiu na elevação do pH, removendo por precipitação e potencializando a adsorção pela Carepa de Laminação, atuando, provavelmente, na precipitação e no aumento de carga líquida negativa na superfície de óxidos de Fe, Mn e Al (SANTOS, 2005).

Avaliando o manganês nos diferentes tempos de coleta (Figura 11), observa-se que, houve, também, diminuição da fase solúvel (fração F1) e aumento na fração F2. Com a adição dos inertizantes e conseqüente elevação do pH o Mn apresentou o mesmo comportamento do Cd e Zn, ou seja, com a passagem de Mn das formas mais solúveis para formas mais estáveis, diminuindo a biodisponibilidade. A solubilidade do Mn é controlada, principalmente, pelo pH, sendo a atividade e, conseqüentemente, a solubilidade na solução do solo diminuída em 100 vezes para cada aumento de uma unidade no pH (LINDSAY, 1972).

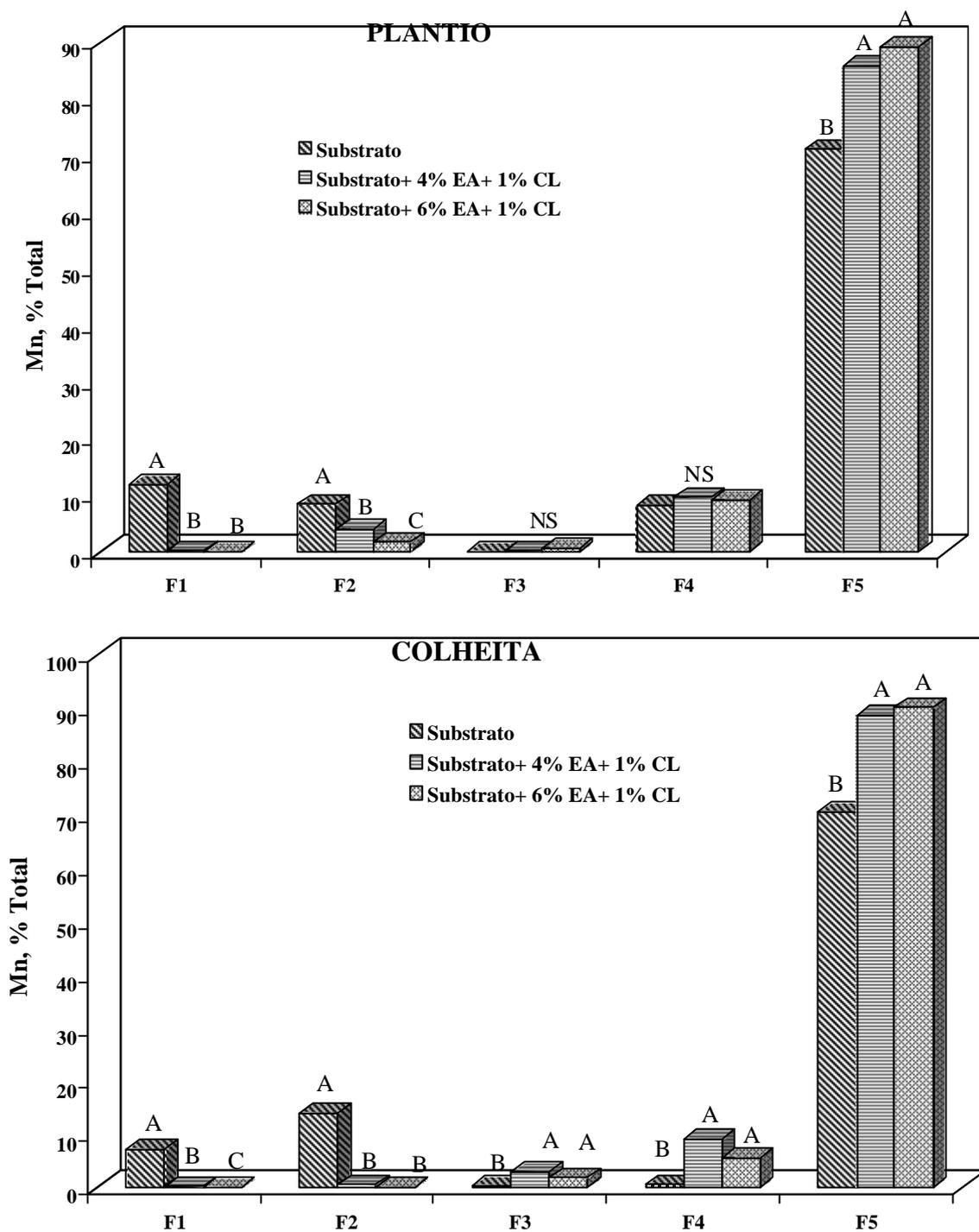
A Figura 11 mostra, aproximadamente, que 15% do teor total de Mn está sob a forma biodisponível (frações F1 e F2) e com adição dos inertizantes houve um decréscimo expressivo, chegando a não ser detectado na forma solúvel (fração F1). As diferentes doses de inertizantes, na F1, ocasionaram diferença significativa apenas na época da colheita das plantas, já que no plantio não houve diferença entre a maior e a menor dose de Escória de Aciaria. O decréscimo nas frações F1 e F2 foram acompanhados com o aumento das fases mais estáveis, principalmente na fração F5.

BORGES & COUTINHO (2004), aplicando bioossólidos ao solo, verificaram que, com o aumento do pH do solo, ocorreu redistribuição do Mn da fração trocável para a fração ligada à matéria orgânica ou óxidos, menos disponíveis. Neste estudo, foi verificado que os inertizantes utilizados também foram eficientes na redução da biodisponibilidade do Mn.



**Figura 10:** Percentagem do total de zinco nas frações F1, F2, F3, F4 e F5 em função dos diferentes tratamentos e épocas.

Valores seguidos pela mesma letra não diferem significativamente pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação. F1: extração com água; F2: extraído com  $MgCl_2$ -extraído com água; F3: extraído com DTPA – extraído com  $MgCl_2$ ; F4: extraído com ácido acético-extraído com  $MgCl_2$ ; F5: total- $\Sigma$  das frações (F1, F2, F3 e F4).



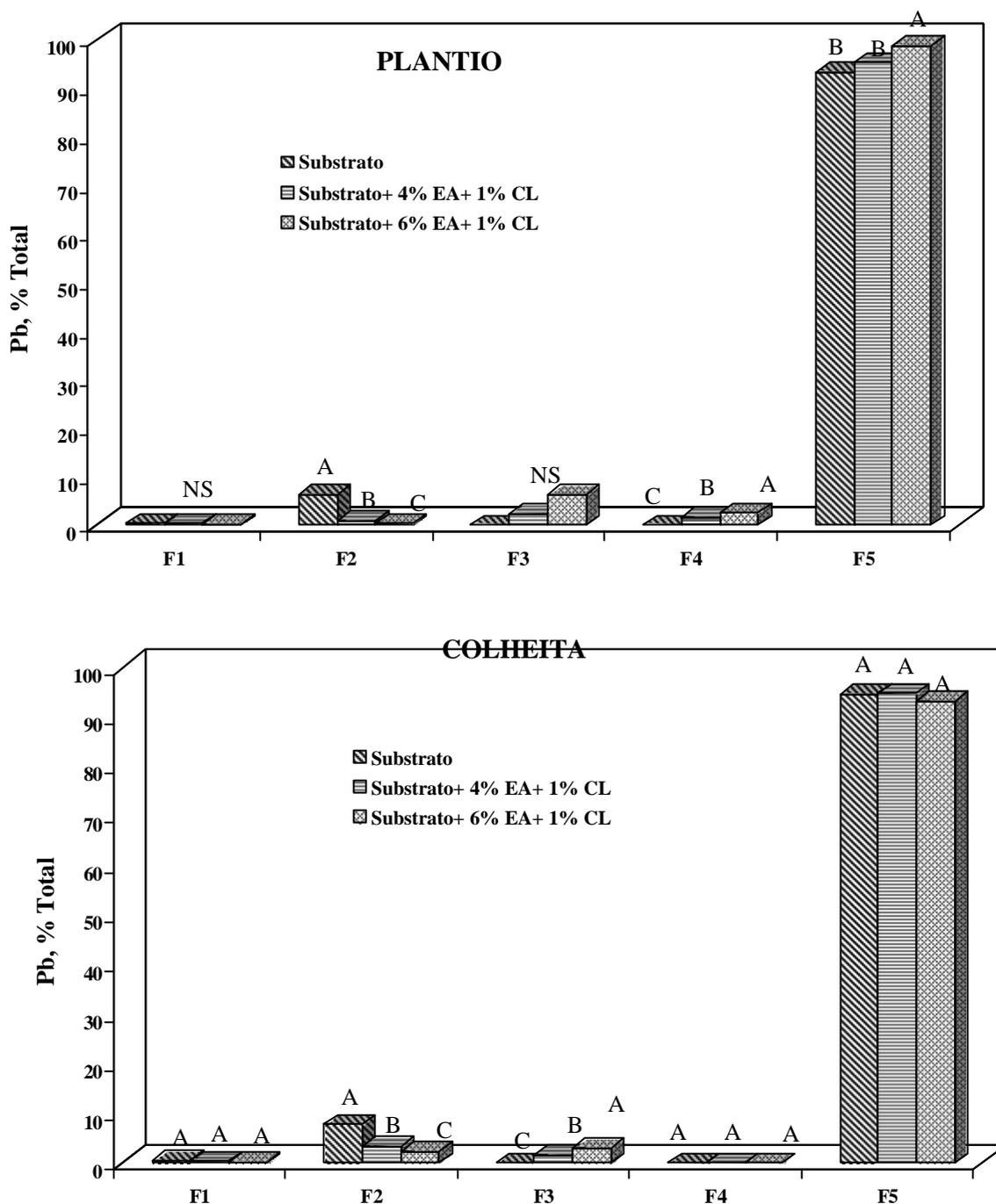
**Figura 11:** Percentagem do total de manganês nas frações F1, F2, F3, F4 e F5 em função dos diferentes tratamentos e épocas.

Valores seguidos pela mesma letra não diferem significamente pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação. F1: extração com água; F2: extraído com MgCl<sub>2</sub>-extraído com água; F3: extraído com DTPA – extraído com MgCl<sub>2</sub>; F4: extraído com ácido acético-extraído com MgCl<sub>2</sub>; F5: total-Σ das frações (F1, F2, F3 e F4).

Para o chumbo (Figura 12), não há diferença entre os tempos de coleta, tendo o mesmo comportamento tanto no plantio quanto na colheita das plantas.

O Pb está em sua maior parte na forma mais estável, sendo quase que o total na fração F5, por isso a adição dos inertizantes não causaram efeitos nas fases menos estáveis como a fração F1. BORGES (2007) estudando a distribuição de Pb nas diferentes frações químicas de um Planossolo também não encontrou diferença significativa na fração solúvel, fato também constatado por HARRISON et al., (1981) em solos ao longo de rodovias, concluíram que o Pb esteve associado a compostos mais estáveis (óxidos de Fe e Mn e compostos orgânicos) e em menor proporção com carbonatos e frações lábeis. Na fração F2 há uma redução do chumbo com a aplicação dos inertizantes, sendo os menores valores encontrados na maior dose de Escória de Aciaria. Com a diminuição das fases mais instáveis verifica-se que houve um aumento nas frações mais estáveis. O chumbo distribui-se preferencialmente pelas frações de óxidos de ferro, seguido dos óxidos de manganês. As frações químicas trocáveis e orgânicas são, para este elemento, pouco significativas.

Em solos contaminados tem sido observado que esse elemento apresenta alta retenção (ELLIOTT et al., 1986). Estudos realizados em Washington indicaram que a maior parte do chumbo disposto no solo reverte-se na forma não trocável e permanece nos primeiros 15 cm de profundidade, sendo que um pequeno percentual pode vir a lixiviar de forma lenta e atingindo profundidades não significantes (PAGANINI et al., 2004). A maioria do chumbo que vai para o meio ambiente é retida no solo (EVANS, 1989), sendo influenciado principalmente por reações de adsorção, troca iônica e precipitação. O Pb, geralmente, acumula-se na camada superficial em vista de sua baixa mobilidade no perfil (PARKER et al., 1978, e MILLER & McFEE, 1983). Essa distribuição se deve a sua baixa solubilidade e forte adsorção na superfície das partículas do solo (CHANEY, 1991), sendo a principal forma de remoção desse elemento de solos intemperizados a erosão (NÚNEZ et al., 1999).



**Figura 12:** Percentagem do total de chumbo nas frações F1, F2, F3, F4 e F5 em função dos diferentes tratamentos e épocas.

Valores seguidos pela mesma letra não diferem significativamente pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. EA, Escória de Aciaria; C, Carepa de Laminação. F1: extração com água; F2: extraído com MgCl<sub>2</sub>-extraído com água; F3: extraído com DTPA – extraído com MgCl<sub>2</sub>; F4: extraído com ácido acético-extraído com MgCl<sub>2</sub>; F5: total- $\Sigma$  das frações (F1, F2, F3 e F4). NS- não significativo.

## 4.2 Distribuição de Metais Pesados nas Plantas de Eucalipto

### 4.2.1 Análise de crescimento das mudas de eucalipto

As Figuras 13 e 14 mostram as alturas e os diâmetros das espécies de eucaliptos em função dos dias após o plantio e dos tratamentos 1 (Substrato), 2 (Substrato + 4% EA + 1% C) e 3 (Substrato + 6% EA + 1% C).

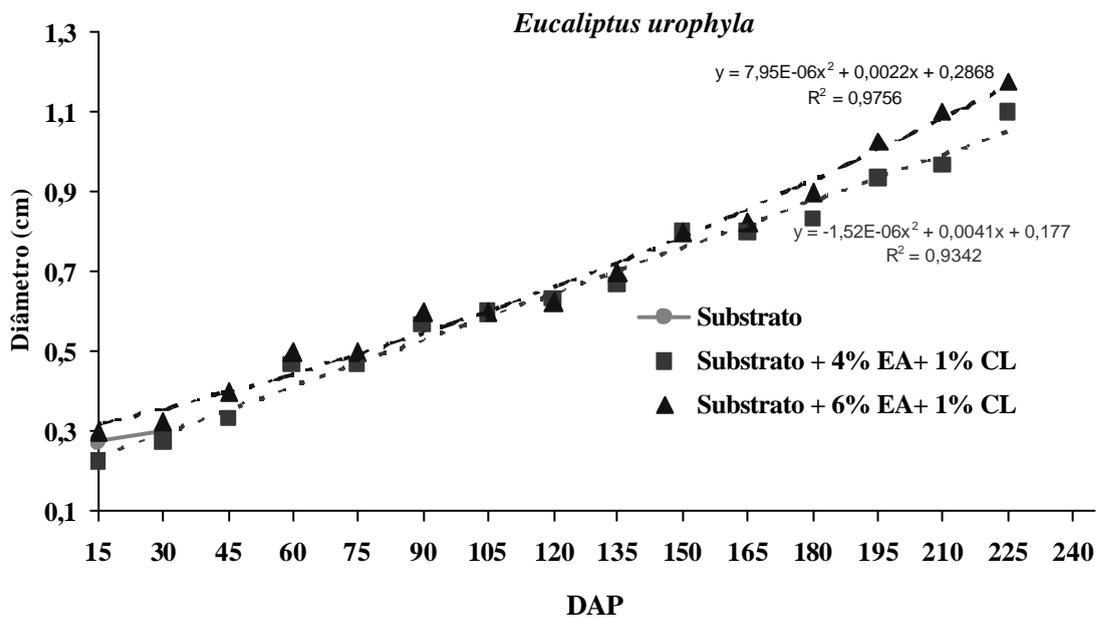
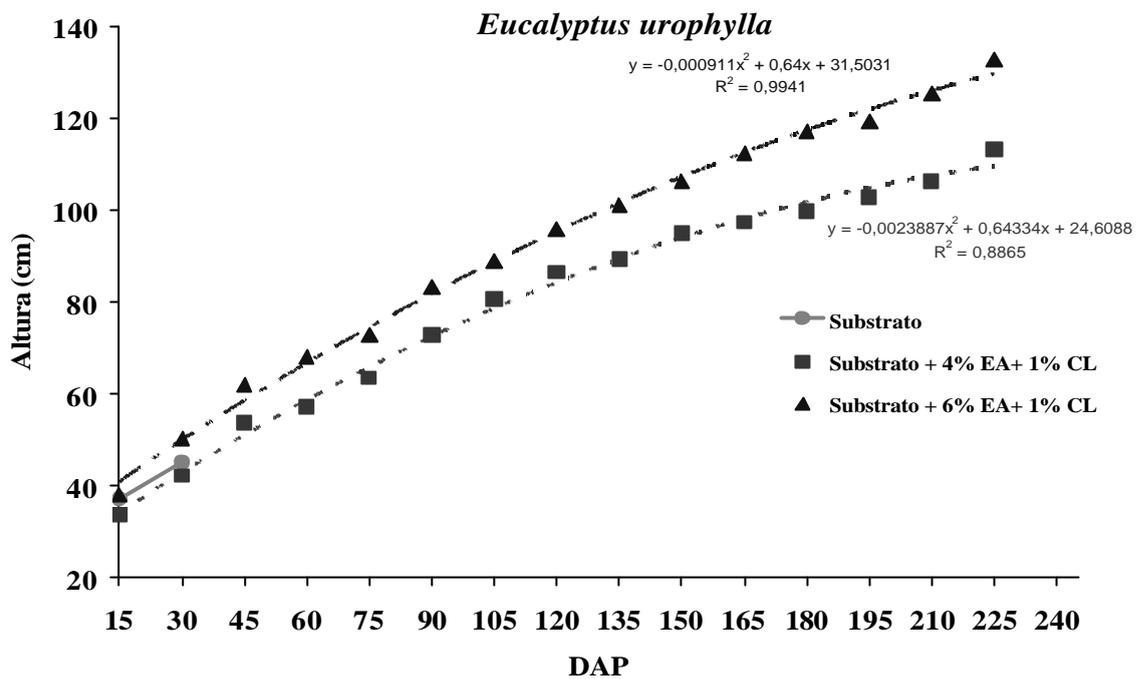
No tratamento 1, com cultivo no substrato sem adição de Escória de Aciaria e Carepa de Laminação, a espécie *Eucalyptus urophylla* não resistiu as concentrações, pseudototais, de 9,8 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 5761,2 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 867,7 mg kg<sup>-1</sup> de Mn e 390,7 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, e as plantas morreram aos 30 dias após a implantação do experimento. Provavelmente, isso ocorreu devido ao baixo pH observado neste tratamento, em torno de 4,4 (Tabela 9), com isso os elementos Cd, Zn, Mn e o Pb apresentam-se sob formas mais móveis e solúveis (biodisponíveis), evidenciados nas Figuras 9, 10, 11 e 12, tornando-se assim mais biodisponíveis e sendo esses níveis tóxicos para as plantas. A biodisponibilidade da maioria dos metais em solos decresce com o aumento do pH, quer seja pela aplicação da calagem ou lodo de calcário (lodo tratado com cal).

Apesar dos resultados obtidos não serem totalmente consistentes, na maioria dos casos, a manipulação do pH do solo é considerado o método mais efetivo e rápido para controle da biodisponibilidade de metais pesados nos solos contaminados (PEREIRA, 2004). Em solos com reação variando de neutra a alcalina, os metais tornam-se menos solúveis e menos disponíveis às plantas por formarem precipitados com hidróxidos e carbonatos. Uma outra consequência do pH na disponibilidade dos metais no solo é o aumento do balanço de carga negativa na superfície das partículas do solo (CTC do solo), o que favorece a adsorção específica e não específica de cátions, sendo esse efeito mais pronunciado em solos com carga variável (SIMÃO & SIQUEIRA, 2001).

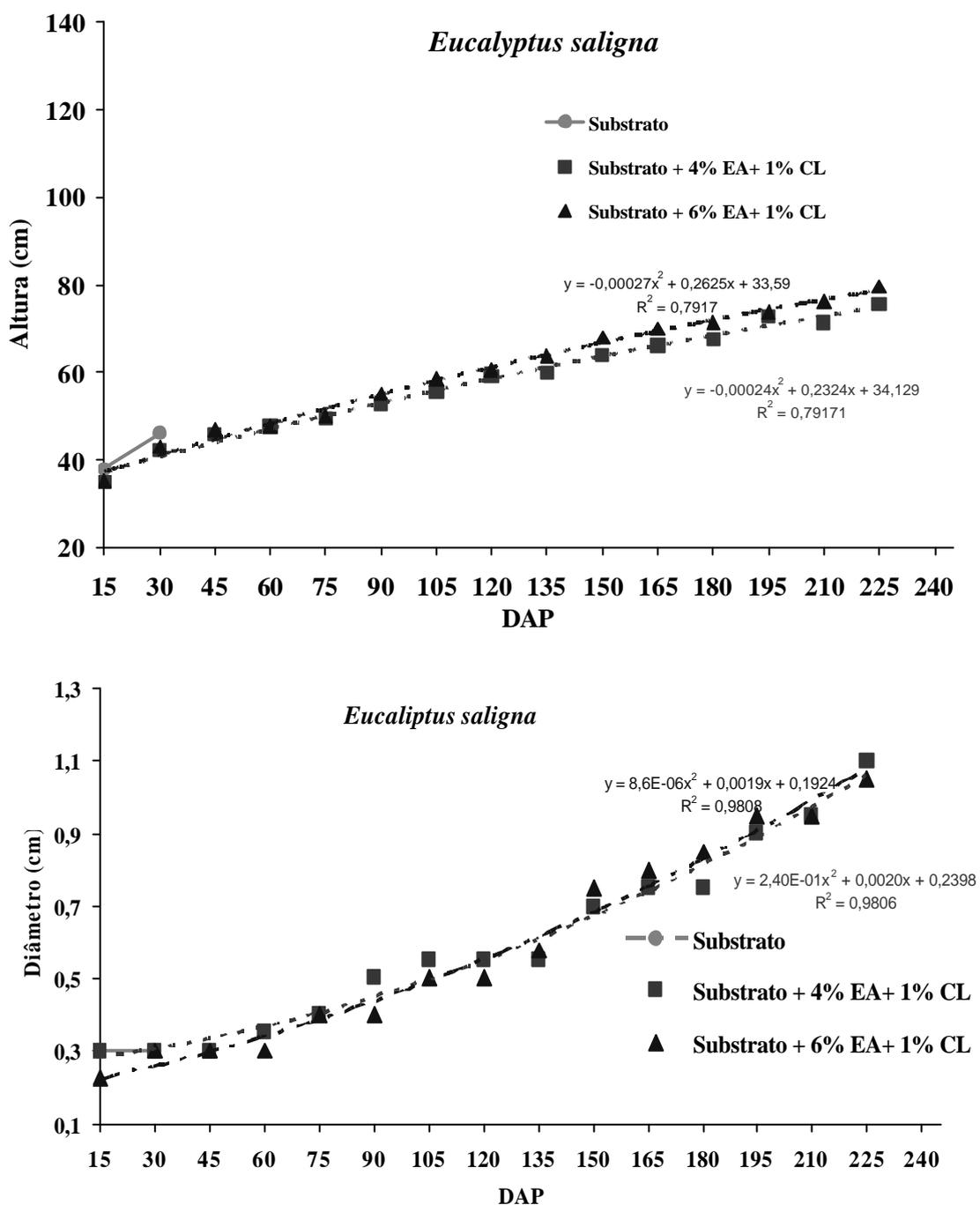
No tratamento 1 as plantas apresentaram, antes de morrerem, sintomas como: curvatura verticais das folhas, morte das gemas apicais e perda das folhas, sintomas também encontrados por SOARES et al. (2005). Muitos trabalhos têm sido publicados a respeito de danos fisiológicos provocados pelo excesso de metais em plantas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992), e relatam como efeitos tóxicos, principalmente danos nas organelas responsáveis pela fotossíntese, além da mudança de permeabilidade da membrana celular, reações de grupos tiólicos com cátions metálicos, afinidade com grupamento fosfato do ADP e ATP e inativações de enzimas e proteínas funcionais (SANTOS et al. 2006). Esses danos fisiológicos provocam uma série de distúrbios nas plantas, causando redução no crescimento, inibição da fotossíntese e respiração celular.

Os metais, por estarem em altas concentrações competem com os nutrientes e podem ocasionar deficiência múltipla de vários nutrientes essenciais à formação, multiplicação e funcionamento de cloroplastos (BRECKLE & KAHLE, 1992) e ao efeito fitotóxico na extensibilidade ou síntese de material de parede celular (BARCELÓ e POSCHENRIEDER, 1992), evidenciando os sintomas descritos anteriormente.

Com o desenvolvimento das plantas nos tratamentos que receberam os inertizantes (resíduos alcalinos e adsorventes) observa-se que a adição proporcionou o desenvolvimento das plantas, devido, provavelmente, a menor disponibilidade dos elementos nas fases solúveis, ou seja, a adição dos resíduos ao substrato contaminado foi suficiente para diminuir os efeitos dos metais pesados e proporcionar o desenvolvimento das plantas.



**Figura 13:** Altura e diâmetro do *Eucalyptus urophylla* cultivado em substrato contaminado com cádmio, zinco, manganês e chumbo, submetido a dois tratamentos. EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação; DAP, dias após o plantio.



**Figura 14:** Altura e diâmetro do *Eucalyptus saligna* cultivado em substrato contaminado com cádmio, zinco, managanês e chumbo, submetido a dois tratamentos. EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação; DAP, dias após o plantio.

É comum encontrarmos na literatura específica, que a tolerância de plantas aos metais pesados pode ser devido a mecanismos de defesa, visto que estudos têm mostrado plantas submetidas aos metais pesados aumentando sua produção de fitoquelatinas, as quais apresentam propriedades quelantes, que agem nas plantas (BARCELÓ e POSCHENRIEDER, 1992). Em solos com concentrações elevadas de metais (áreas poluídas com metais e/ou em condições experimentais), as fitoquelatinas passam a funcionar como o mecanismo predominante na desintoxicação e em níveis elevadíssimos, com inibição do crescimento (MARQUES, 1997).

Para verificar se houve diferença significativa entre os tratamentos foi realizado o teste de médias para cada dia de coleta dos dados, ou seja, a cada quinze dias. Os resultados são mostrados nas Tabelas 11 e 12.

Conforme verificado na Tabela 11 os tratamentos 2 e 3 promoveram o desenvolvimento da altura e o do diâmetro do *Eucalyptus urophylla*. Observamos também que até os 135 dias após o plantio não houve diferença significativa entre as alturas das plantas nos tratamentos 2 e 3, sendo a menor dose de Escória de Aciaria, o suficiente para promover o desenvolvimento das plantas. A partir dos 150 dias verificou-se que houve uma diferença significativa nas alturas das plantas entre a menor e a maior dose de Escória de Aciaria, sendo que a maior dose promoveu o maior desenvolvimento no parâmetro altura do *E. urophylla*. Ao final do experimento verificou-se que a altura do *E. urophylla* foi de aproximadamente 137 cm no tratamento 3, enquanto que no tratamento 2 a altura foi de 113 cm. Esse maior desenvolvimento implica em maior produção de biomassa e acumulação em maiores quantidade de metais que permanecem imobilizados por mais tempo, sendo de grande interesse em programas de revegetação de áreas contaminadas (GRAZZIOTTI et al., 2003.). Entretanto, para o desenvolvimento do diâmetro essa diferenciação só ocorreu aos 185 dias. Essa demora deveu-se ao lento desenvolvimento no diâmetro e a precisão da escala do método de coleta dos dados, já que foram obtidos em escala de 0,5 centímetros e com isso não havia sensibilidade suficiente para detectar o desenvolvimento do diâmetro nesse curto período.

A Figura 14 mostra que o cultivo no substrato sem adição de Escória de Aciaria e Carepa de Laminação (tratamento 1), a espécie *Eucalyptus saligna* também não resistiu as concentrações de  $9,8 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd,  $5761,2 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn,  $867,7 \text{ mg kg}^{-1}$  de Mn e  $390,7 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb, e morreram aos 30 dias após a implantação do experimento.

As plantas cultivadas nos vasos sem adição de Escória de Aciaria e de Carepa de Laminação (tratamento 1), apresentaram os mesmos sintomas do *Eucalyptus urophylla* antes de morrer. A aplicação dos resíduos inertizantes também promoveu o desenvolvimento do *Eucalyptus saligna*.

Observa-se na Tabela 12 que, diferentemente do *Eucalyptus urophylla*, a espécie *Eucalyptus saligna* não apresentou diferença significativa no desenvolvimento das plantas tanto na altura quanto no diâmetro, no cultivo entre as doses de Escória de Aciaria. Como não há diferença significativa entre as alturas e os diâmetros das plantas e os tratamentos aplicados, há indicação que a menor dose de Escória de Aciaria, para essa espécie de eucalipto, foi suficiente para que ocorresse seu desenvolvimento.

Pode observar que para o desenvolvimento do eucalipto não há uma relevância entre as duas doses de Escória de Aciaria, sendo a dose com 4% o suficiente para que ocorra o desenvolvimento das plantas. Porém, segundo (ACCIOLY et al., 2004) no caso de vegetação arbórea, são necessários que sejam aplicadas doses elevadas de corretivos, uma vez que, além de apresentarem menor grau de tolerância aos elementos tóxicos, o efeito amenizante precisa ser duradouro para se obter um desenvolvimento sustentado da vegetação.

**Tabela 11:** Médias das alturas e diâmetros do *Eucalypto urophylla*, cultivado em substrato contaminado com metais pesados em função dos dias e tratamentos.

DAP	Altura (cm)			Diâmetro (cm)		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3
15	36 A	33,4 A	37,8 A	0,3 A	0,2 A	0,3 A
30	45 A	42,0 A	50,0 A	0,3 A	0,3 A	0,3 A
45	*45 B	53,7 A	61,7 A	*0,3 B	0,3 A	0,4 A
60	*45 B	57,0 A	67,7 A	*0,3 B	0,5 A	0,5 A
75	*45 B	63,3 A	72,7 A	*0,3 B	0,5 A	0,5 A
90	*45 B	72,7 A	83,0 A	*0,3 B	0,6 A	0,6 A
105	*45 B	80,7 A	89,0 A	*0,3 B	0,6 A	0,6 A
120	*45 B	86,3 A	95,7 A	*0,3 B	0,6 A	0,6 A
135	*45 B	89,3 A	101,0 A	*0,3 B	0,7 A	0,7 A
150	*45 C	94,7 B	106,3 A	*0,3 B	0,8 A	0,8 A
165	*45 C	97,3 B	112,3 A	*0,3 B	0,8 A	0,8 A
180	*45 C	99,7 B	117,0 A	*0,3 B	0,8 A	0,9 A
195	*45 C	102,7 B	119,3 A	*0,3 C	0,9 B	1,0 A
210	*45 C	106,0 B	125,3 A	*0,3 C	1,0 B	1,1 A
225	*45 C	113,0 B	132,7 A	*0,3 C	1,1 B	1,2 A

\* Plantas não suportaram a contaminação e morreram.

T1 – Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% C; T3 – Substrato + 6% EA + 1% C;

Médias comparadas horizontalmente seguidas pela mesma letra não diferem significativamente, Tukey a 5%.

**Tabela 12:** Médias das alturas e diâmetros do *Eucalypto saligna*, cultivado em substrato contaminado com metais pesados em função dos dias e tratamentos.

DAP	Altura (cm)			Diâmetro (cm)		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3
15	37,9 A	34,9 A	35,2 A	0,3 A	0,3 A	0,2 A
30	46,0 A	42,3 A	43,0 A	0,3 A	0,3 A	0,3 A
45	*46,0 A	45,7 A	46,8 A	*0,3 A	0,3 A	0,3 A
60	*46,0 A	47,7 A	47,5 A	*0,3 A	0,4 A	0,3 A
75	*46,0 A	49,5 A	50,0 A	*0,3 A	0,4 A	0,4 A
90	*46,0 A	52,5 A	55,0 A	*0,3 B	0,5 A	0,4 A
105	*46,0 B	55,5 A	58,5 A	*0,3 B	0,6 A	0,5 A
120	*46,0 B	59,0 A	60,5 A	*0,3 B	0,6 A	0,5 A
135	*46,0 B	60,0 A	63,8 A	*0,3 B	0,6 A	0,6 A
150	*46,0 B	64,0 A	68,0 A	*0,3 B	0,7 A	0,8 A
165	*46,0 B	66,0 A	70,0 A	*0,3 B	0,8 A	0,8 A
180	*46,0 B	67,5 A	71,3 A	*0,3 B	0,8 A	0,9 A
195	*46,0 B	72,8 A	73,8 A	*0,3 B	0,9 A	1,0 A
210	*46,0 B	71,3 A	76,3 A	*0,3 B	1,0 A	1,0 A
225	*46,0 B	75,5 A	79,5 A	*0,3 B	1,1 A	1,1 A

\* Plantas não suportaram a contaminação e morreram.

T1 – Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% C; T3 – Substrato + 6% EA + 1% C;

Médias comparadas horizontalmente e seguidas pela mesma letra não diferem significativamente, Tukey a 5%.

Conforme mencionado anteriormente, para a altura e diâmetro dos *E. urophylla* e *E. saligna*, a produção de matéria seca (Tabela 13) foi influenciada pela adição dos resíduos alcalino e adsorvente, visto que houve um forte efeito positivo na produção de matéria seca de ambas as espécies. A adição dos dois resíduos evidenciou efeitos amenizantes, principalmente da Escória de Aciaria. Isso é comprovado pela morte das plantas no tratamento 1 e pelo desenvolvimento das plantas nos tratamentos 2 e 3.

Tanto para o *E. urophylla* e *E. saligna* há uma diferenciação entre a maior e a menor dose de Escória de Aciaria, sendo essa diferença significativa para a massa de folhas, de caule, de raiz e massa total, não ocorrendo diferença apenas para a massa de ramo.

No tratamento 3 a espécie *E. urophylla* teve um aumento na massa seca, em relação ao tratamento 2, de aproximadamente 21% para folha, 40% para o caule, 59% para a raiz e 34% na biomassa total (Tabela 13). Entretanto, para a espécie *E. saligna* esse aumento de matéria seca foi de 26% nas folhas, 36% no caule, 26% na raiz e 27% para a biomassa total. Dessa forma, o ganho em massa seca total com a maior dose de Escória de Aciaria foi maior para o *E. urophylla*, com cerca de 34%, do que para o *E. saligna*, com 27%. Essa diferenciação entre os tratamentos foi provocada, possivelmente, pela maior biodisponibilidade dos metais no tratamento 2, em relação ao tratamento 3. Comparando a produção de massa seca na parte aérea entre as espécies, observamos que o *E. urophylla* teve maior produção em todos os tratamentos do que o *E. saligna*, exceto para a folha.

Quanto à massa e o volume radicular, observa-se que tanto para o *E. urophylla* quanto para o *E. saligna* há diferença significativa entre os tratamentos 2 e 3. No tratamento 3 houve um aumento de 59% e 26% para o *E. urophylla* e *E. saligna*, respectivamente. O volume de raiz produzido no tratamento 2 foi o mesmo para ambas as espécies. Já no tratamento 3, diferentemente da parte aérea, o *E. saligna* apresentou um volume maior (89 cm<sup>3</sup>) do que o *E. urophylla* (73 cm<sup>3</sup>), indicando que houve uma maior exploração do substrato pelas raízes. O volume de raiz tem por definição o espaço ocupado pelo sistema radicular e indica o volume de solo explorado pelas raízes (ZONTA et al., 2006). A produção de raízes é uma característica importante quanto a fitoestabilização de áreas contaminadas com metais pesados, pois protege o solo da erosão, reduz a lixiviação, favorece a agregação e a atividade microbiana do solo (CARNEIRO et al., 2002).

Segundo ACCIOLY et al. (2004), os resultados de matéria seca não podem ser considerados subsídio único para se inferir sobre as melhores situações de redução da fitotoxicidade, visto que, quando a reabilitação não tem finalidade de produção com retorno econômico, a produtividade é de importância secundária no desenvolvimento da vegetação (JOHNSON et al., 1977).

**Tabela 13:** Matéria seca (g) das folhas, caule, ramo e raiz e volume de raiz (cm<sup>3</sup>) das espécies de eucaliptos, cultivadas em substrato contaminado com metais pesados.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	0,9 C	28,1 B	34,1 A	4,1
	<i>E. saligna</i>	0,3 C	23,7 B	30 A	
Caule	<i>E. urophylla</i>	0,7 aC	18,1 aB	25,4 aA	3,2
	<i>E. saligna</i>	0,62 aC	12,26 bB	16,73 bA	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	4,81 bA	6,21 bA	5,8
	<i>E. saligna</i>	*	7,69 aA	8,91 aA	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	0,5 C	16,03 B	25,58 A	11,9
	<i>E. saligna</i>	0,3 C	15,88 B	20,15 A	
Total	<i>E. urophylla</i>	2,14 aC	67,02 aB	90,2 aC	6,8
	<i>E. saligna</i>	1,23 bC	59,6 bB	75,8 bA	
Vol. Raiz	<i>E. urophylla</i>	*	57 B	73 A	2,4
	<i>E. saligna</i>	*	57 B	89 A	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo; C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

#### 4.2.2 Absorção de metais pelas espécies de eucalipto

As concentrações de Cd na parte aérea de ambas as espécies de eucalipto (Tabela 14) foram influenciadas pela aplicação das doses de Escória de Aciaria e de Carepa de Laminação.

No tratamento 1, as plantas da espécie *E. urophylla* morreram aos 30 dias após o transplante, e apresentaram teores de Cd nas folhas de  $16,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Esses valores são superiores ao nível crítico de toxicidade encontrado por SOARES et al., (2005) para a mesma espécie que foi  $10,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . No tratamento 2, observa-se também que o valor é bem próximo ao nível crítico de toxicidade, com isso esse desenvolvimento, como já foi visto, se expressou melhor no tratamento 3. Verifica-se, que nesse tratamento, as concentrações de cádmio nas folhas, foram de  $5,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , menor do que no tratamento 2. Para o *E. urophylla* a aplicação dos tratamentos acarretou uma redução considerada nas concentrações de Cd nas folhas nos tratamentos 2 e 3, sendo essa redução de 44% no tratamento 2 em relação ao tratamento 1 e de 65% no tratamento 3 em relação ao 1. Para o caule a redução no teor de Cd foi de 65% no tratamento 2 e de 76% no tratamento 3. Resultados semelhantes foram encontrados por SIMÃO (1999) e ACCIOLY et al., (2004) nas quais evidenciaram que a aplicação de calcário em solos contaminados levou a uma redução na concentração de Cd na parte aérea de *Mimosa caesalpinifolia* e *Eucalyptus camaldulensis*.

As concentrações de Cd nas raízes também diminuíram com a aplicação dos resíduos, em ambas as espécies, porém não houve diferença significativa entre os tratamentos 2 e 3 para a espécie *E. saligna*, tendo apresentado diferença significativa apenas para o *E. urophylla*. Mesmo ocorrendo à diminuição nas concentrações de Cd nas raízes, os valores foram superiores aos valores da parte aérea. Isto pode ser explicado pela baixa produção de matéria seca nas raízes em relação à parte aérea. Segundo ACCIOLY et al., (2004), o fato das raízes serem as primeiras a entrarem em contacto com o solo contaminado e acumularem maiores quantidades de metais (BARCELÓ & POSCHENRIEDER, 1992).

Para a espécie *E. saligna* no tratamento 1 as concentrações de Cd nas folhas foram de  $7,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , valores esses, menores do que os encontrados no *E. urophylla*, evidenciando uma maior susceptibilidade ao Cd da espécie *E. saligna*. Para o *E. saligna* a aplicação dos tratamentos 2 e 3 foram suficientes para que ocorresse o seu desenvolvimento, demonstrando que não houve diferença significativa nas concentrações de Cd entre os tratamentos.

**Tabela 14:** Teores de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na matéria seca das folhas, caule, ramo e raiz das plantas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*, em função dos tratamentos.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	16,3 aA	9,0 aB	5,7 aC	10,4
	<i>E. saligna</i>	7,0 bA	1,9 bB	2,0 bB	
Caule	<i>E. urophylla</i>	16,9 aA	6 aB	4,1 aC	13,1
	<i>E. saligna</i>	27,9 aA	2,2 bB	2,1 bB	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	8 aA	5,4 aB	12,6
	<i>E. saligna</i>	*	2,6 bA	2,5 bA	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	32,9 aA	11,8 aB	6,9 bC	6,3
	<i>E. saligna</i>	35,4 aA	10,6 aB	13,1 aB	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo; C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

A Tabela 15 mostra a quantidade acumulada de Cd pelas duas espécies de eucalipto. O *E. urophylla* acumulou mais Cd ( $509 \mu\text{g planta}^{-1}$ ) no tratamento 3, apesar de obter menores concentrações em todas as partes das plantas analisadas nesse tratamento. Isso ocorreu devido ao maior desenvolvimento e maior produção de massa seca (Tabela 13) dessas plantas nesse tratamento, porém não houve diferença significativa entre a maior e a menor dose de Escória de Aciaria.

Quando foram analisadas as diferentes partes das plantas verificamos que a maior acumulação de Cd, no tratamento 2, foi na raiz com 37,9% provavelmente devido a maior concentração desse elemento nesse tratamento, em relação ao tratamento 3. No tratamento 3, ocorreu o inverso, as plantas acumularam mais Cd nas folhas (38%), seguido da raiz com 34,7%. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a menor biodisponibilidade de Cd nesse tratamento, com isso houve um maior desenvolvimento das plantas e conseqüentemente, uma maior translocação desse elemento para a parte aérea.

As plantas de *E. saligna* acumularam menores quantidades de Cd, em todos os tratamentos, quando comparados com as plantas de *E. urophylla*, devido ao menor desenvolvimento e produção de matéria seca. Essa espécie também apresentou maior extração de Cd no tratamento 3 com  $381 \mu\text{g planta}^{-1}$ .

Quando avaliado o acúmulo nas diferentes partes das plantas verifica-se que os maiores valores foram nas raízes com 64,7% no tratamento 2 e 69,2% no 3. Dessa forma, verificamos que nesse tratamento as plantas podem ter limitado a translocação de metais para a parte aérea, já que a capacidade da planta em imobilizar o metal nas raízes limita sua mobilização para a parte aérea, sendo um dos mecanismos de tolerância de algumas espécies de plantas aos metais pesados (BAKER, 1981). Fica claro que para essa espécie não há uma grande translocação de Cd para a parte aérea, evidenciando grande capacidade em imobilizar o Cd nas raízes.

**Tabela 15:** Acúmulo de Cd nas folhas, caule, ramo, raiz e total ( $\mu\text{g planta}^{-1}$ ) por plantas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*, em função dos tratamentos.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	14,7 aC (34,2)**	162,9 aB (32,6)	194,4 aA (38,2)	9,7
	<i>E. saligna</i>	2,1 bC (7,0)	45,0 bB (17,3)	60,0 bA (15,7)	
Caule	<i>E. urophylla</i>	11,8 aB (27,5)	108,6 aA (21,8)	104,1 aA (20,5)	9,9
	<i>E. saligna</i>	17,3 aB (57,6)	27,0 bA (10,4)	35,1 bA (9,2)	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	38,5 A (7,7)	33,5 A (6,6)	18,6
	<i>E. saligna</i>	*	20,0 A (7,7)	22,3 A (5,8)	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	16,5 aC (38,3)	189,2 aA (37,9)	176,5 bB (34,7)	12,4
	<i>E. saligna</i>	10,6 aC (35,4)	168,3 aB (64,7)	264,0 aA (69,2)	
Total	<i>E. urophylla</i>	43 aB	499 aA	509 aA	8,6
	<i>E. saligna</i>	30 aC	260 bB	381 bA	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

\*\* Valores entre parênteses representam a percentagem em relação ao total;

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo; C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

As concentrações de Zn na parte aérea e nas raízes foram influenciadas pela adição dos resíduos no substrato contaminado.

No tratamento 1 o *Eucalyptus urophylla* apresentou em suas folhas teores de Zn de  $4590,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , mostrando valores cerca de 6 vezes acima dos valores encontrados por SOARES et al.,(2001) como níveis críticos de toxicidade ( $697,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para essa espécie e muito superior a faixa de  $100\text{-}400 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerada tóxica para o crescimento de várias espécies (KABATA & PENDIAS, 1995). Houve uma redução brusca nas concentrações de Zn nas folhas nos tratamentos 2 e 3 sendo essa redução, respectivamente, 59 e 102 vezes abaixo das concentrações no tratamento 1, além de ser bem abaixo do nível crítico de toxicidade para a espécie. Para as folhas essa redução entre os tratamentos foi significativa e chegando ao tratamento 3 cerca de 42% menor do que no tratamento 2. Podemos observar que no tratamento 2 o teor de Zn nas folhas é de  $78 \text{ mg kg}^{-1}$  e que apesar de ter ocorrido uma redução drástica ele se encontra acima da faixa considerada adequada ( $40\text{-}60 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para Eucalipto proposto por DELL & DAPING (1995).

Esses resultados explicam a diferença significativa entre os tratamentos 2 e 3 no desenvolvimento e acúmulo de massa seca das plantas. Sabe-se que o crescimento da planta pode ser afetado pelo excesso de zinco, pois interfere no metabolismo de carboidratos, inibindo o transporte de fotoassimilados (SAMARAKOON & RAUSER, 1979). No tratamento 3, apesar de ocorrer redução nas concentrações de Zn nas folhas, essa redução não foi o suficiente para atingir valores abaixo da faixa considerada adequada, mantendo assim os níveis adequados para o desenvolvimento do Eucalipto. No caule houve uma redução nas concentrações de Zn de 43 vezes no tratamento 2, em relação ao tratamento 1 e não houve

diferença significativa entre os tratamentos 2 e 3.

As concentrações de Zn nas raízes diminuíram com a aplicação dos resíduos alcalino e adsorvente, verificando uma redução para *E. urophylla* cerca de 9 vezes para o tratamento 2 e de 15 vezes no tratamento 3, quando comparados com o tratamento 1 e para *E. saligna* essa redução foi de 11 vezes para o tratamento 2 e não houve diferença significativa entre os tratamentos 2 e 3.

Observa-se no tratamento 1 que o teor de Zn nas folhas do *E. saligna* é muito elevado chegando a ser cerca de 3 vezes o valor considerado como crítico de toxicidade para o eucalipto, porém apresentou valor menor que o teor nas folhas do *E. urophylla*. No tratamento 2 ocorreu uma redução para 100,47 mg kg<sup>-1</sup>, apesar do valor está abaixo do nível crítico de toxicidade ele está acima dos valores considerados adequados para o eucalipto propostos por DELL & DAPING (1995). No tratamento 3 a redução no teor de Zn nas folhas foi para 49,9 mg kg<sup>-1</sup> e apesar de ocorrer essa grande redução, ela não apresentou valor abaixo da faixa considerada adequada. Para o caule a redução foi de aproximadamente 100 vezes no tratamento 2 e também não houve diferença significativa entre o tratamento 2 e 3.

Quando analisa-se as concentrações de Zn nas raízes, de ambas as espécies, foram observados que os valores nas raízes do *E. saligna* são muito superiores ao do *E. urophylla*, e ao compararmos as concentrações na parte aérea ocorre o inverso. Isso indica que o *E. saligna* retém muito mais o Zn nas raízes do que o *E. urophylla*, com isso há uma menor translocação do Zn para a parte aérea. Esse fato pode ser um indicativo de que a planta limitou a translocação de metais para a parte aérea (ACCIOLY et al., 2004). A capacidade de a planta imobilizar o metal nas raízes, limitando sua translocação para a parte aérea, é um dos mecanismos de tolerância de algumas espécies de plantas aos metais pesados (BAKER, 1981).

**Tabela 16:** Teores de Zn (mg kg<sup>-1</sup>) na matéria seca das folhas, caule, ramo e raiz das plantas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*, em função dos tratamentos.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	4590,7 aA	78 bB	45,2 aC	5,1
	<i>E. saligna</i>	1829,8 bA	100,5 aB	49,9 aC	
Caule	<i>E. urophylla</i>	2749,4 bA	63,9 aB	41,7 aB	5,8
	<i>E. saligna</i>	5336,7 aA	50,3 aB	36,7 bB	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	68,8 bA	49,8 aB	5,2
	<i>E. saligna</i>	*	100,5 aA	49,9 aB	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	6137,3 bA	676,2 bB	412,5 bC	3,1
	<i>E. saligna</i>	9433,2 aA	890,5 aB	903,3 aB	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo; C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3– Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

O acúmulo de Zn pelas espécies de eucalipto foi de forma diferenciada de acordo com o tratamento. A espécie *E. saligna* teve maior acúmulo total de Zn, em todas as doses de escória de aciaria, do que a espécie *E. urophylla* (Tabela 17).

Para o *E. urophylla* o maior acúmulo total ocorreu no tratamento 2, i.e, 14519 µg planta<sup>-1</sup>, enquanto que no tratamento 3 foi de 13462 µg planta<sup>-1</sup>. A maior parte do Zn acumulado nessa espécie foi na raiz, com mais de 70%, sendo muito interessante para a fitoestabilização já que uma das formas é a imobilização de elementos tóxicos pelo sistema radicular.

A espécie *E. saligna* apresentou maior acumulação de Zn no tratamento 3, 20757  $\mu\text{g planta}^{-1}$ , enquanto que no tratamento 2 o acúmulo foi de 16483  $\mu\text{g planta}^{-1}$ . Em ambos os tratamentos a maior parte do Zn acumulado foi nas raízes com 77,1% no tratamento 2 e 87,7% no tratamento 3. Em muitos projetos de remediação, as plantas são usadas para absorver contaminantes biodisponíveis e retê-los nas raízes, sendo escolhidas plantas com translocação restrita às folhas, o que auxilia a estratégia de contenção (CUNNINGHAM & LEE, 1996). Os metais pesados e compostos orgânicos lipofílicos podem ser imobilizados nas raízes ou sobre sua superfície, resultando em baixa mobilidade na planta ou no solo (BAKER, 1981).

**Tabela 17:** Acúmulo de Zn nas folhas, caule, ramo, raiz e total ( $\mu\text{g planta}^{-1}$ ) por plantas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*, em função dos tratamentos.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	4131,6 bA (45,3)	2191,8 aB (15,1)	1541,3 aB (11,4)	12,6
	<i>E. saligna</i>	548,9 aC (8,2)	2381,1 aA (14,4)	1497,0 aB (7,1)	
Caule	<i>E. urophylla</i>	1924,6 bA (21,1)	1156,6 aB (8,0)	1056,2 aB (7,9)	18,1
	<i>E. saligna</i>	3308,7 aA (49,5)	617,3 bB (3,7)	613,5 bB (3,0)	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	330,9 bA (2,3)	309,3 bA (2,3)	21,9
	<i>E. saligna</i>	*	793,8 aA (4,7)	448,7 aB (2,6)	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	3068,7 aB (33,6)	10839,5 aA (74,7)	10551,8 bA (78,4)	10,8
	<i>E. saligna</i>	2830,0 aC (42,3)	12711,6 aB (77,1)	18202,1 aA (87,2)	
Total	<i>E. urophylla</i>	9125 aB	14519 aA	13462 bA	8,6
	<i>E. saligna</i>	6688 bB	16483 aA	20757 aA	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

\*\* Valores entre parênteses representam a percentagem em relação ao total;

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo; C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

As concentrações de manganês também foram influenciadas pela adição dos resíduos inertizantes, Escória de Aciaria e Carepa de Laminação.

Observa-se na Tabela 18 que as concentrações de Mn foram maiores nas folhas, isso devido ao Mn ser essencial à síntese de clorofila e sua função também está relacionada com a ativação de enzimas que participam da fotossíntese (DECHEM & NACHTIGALL, 2006).

Os maiores valores apresentados foram nas plantas cultivadas sem adição dos resíduos inertizantes para ambas as espécies. Observa-se nesse tratamento que o teor de Mn nas folhas foi de 946,6  $\text{mg k g}^{-1}$  no *Eucalyptus urophylla*, mostrando-se acima da concentração considerada como tóxica para as plantas de 700  $\text{mg k g}^{-1}$  (FURLANI,2004) e bem acima dos valores considerados como faixa de suficiência para o eucalipto que é de 400-500 (GONÇALVES et al.,1996).

Observa-se uma redução significativa nas concentrações de Mn nas folhas nos tratamentos que receberam os inertizantes, que foi de  $625,6 \text{ mg kg}^{-1}$  para a menor dose de Escória de Aciaria e de  $351,8 \text{ mg k g}^{-1}$  para o tratamento que recebeu a maior dose. Na menor dose de escória de aciaria, as plantas apresentaram valor acima da faixa de suficiência, porém abaixo da considerada tóxica. No tratamento 3 o teor de Mn nas folhas reduziu cerca de 3 vezes o teor apresentado no substrato sem resíduos inertizantes e foi reduzido a metade na dose de 4% de escória de aciaria, ficando abaixo da faixa considerada de suficiência para o eucalipto. Em experimento com soja SPEHAR (1993) verificou que o teor de Mn nas folhas reduziu de  $113 \text{ mg k g}^{-1}$  para  $29 \text{ mg k g}^{-1}$  com a elevação do pH de 5,1 para 5,6. No caule o teor de Mn no tratamento 1 foi de 798,7 e no tratamento 2 o teor caiu quase para a metade e no 3 o teor é de quase 4 vezes menor que no tratamento 1. Também ocorreu uma diminuição nas concentrações de Mn nos ramos e nas raízes com aplicação dos resíduos inertizantes e os menores valores são apresentados no tratamento 3.

Com a adição dos resíduos inertizantes ocorreu a diminuição nas concentrações de Mn em todas as partes das plantas, evidenciando que houve uma menor absorção desses elementos pelas plantas devido a sua menor biodisponibilidade. Segundo ABREU et al., (2007) a maior disponibilidade do Mn ocorre entre pH 5,0 a 6,5, evidenciados na Tabela 19 que mostra um maior acúmulo total de Mn na menor dose de escória de aciaria, para ambas as espécies..

No *Eucalyptus saligna* também se observou redução nas concentrações de Mn em todas as partes vegetais com a aplicação dos inertizantes. Verifica-se que na testemunha as folhas do *E. saligna* apresentaram teores de Mn superiores a  $1.400 \text{ mg k g}^{-1}$ , sendo esse valor o dobro do teor considerado tóxico. No tratamento que recebeu a menor dose de Escória de Aciaria esses teores foram reduzidos para  $926,03 \text{ mg k g}^{-1}$  e no tratamento de maior dose para  $418,08 \text{ mg k g}^{-1}$ . Apesar do *E. saligna* apresentar o comportamento na absorção de Mn semelhante com o do *E. urophylla* as concentrações de Mn nas folhas, caule e ramos, em todos os tratamentos, apresentaram-se superiores quando comparados com as concentrações na espécie *Eucalyptus urophylla*, indicando uma maior tolerância ao Mn. A espécie *E. urophylla* não suportou teores de Mn nas folhas de  $946,6 \text{ mg k g}^{-1}$  no tratamento 1, enquanto que a espécie *E. saligna* no tratamento 2 apresentou teores de Mn nas folhas de  $926,03 \text{ mg k g}^{-1}$ .

**Tabela 18:** Teores de Mn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na matéria seca das folhas, caule, ramo e raiz das plantas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*, em função dos tratamentos.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	946,6 bA	625,6 bB	351,8 bC	3,4
	<i>E. saligna</i>	1404,2 aA	926,03 aB	418,08 aC	
Caule	<i>E. urophylla</i>	798,7 aA	490,2 aB	220,2 aB	6,6
	<i>E. saligna</i>	855,3 aA	306,73 bB	117,61 bC	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	498,2 aA	228,1 aB	10,6
	<i>E. saligna</i>	*	579,58 aA	117,18 bB	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	588,3 aA	343,6 aB	141,6 aC	7,6
	<i>E. saligna</i>	617,8 aA	366,23 aB	160,96 aB	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo

C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

Para ambas as espécies, verificou-se o mesmo comportamento no acúmulo de manganês, sendo a maior absorção no tratamento 2 e maior acumulação nas folhas.

Para o *E. urophylla* foi verificado no tratamento 2 que mais de 60% do manganês estão nas folhas, 20% no caule, 5% nos ramos e 12% nas raízes. Conforme dito anteriormente, o tratamento 2 foi o tratamento em que as plantas apresentaram maior acumulação de Mn.

A espécie *E. saligna* também apresentou maior acumulação de Mn no tratamento 2 de  $3.8587 \mu\text{g planta}^{-1}$ , porém menor do que a espécie *E. urophylla* que apresentou uma acumulação de  $4.3095 \mu\text{g planta}^{-1}$ .

Quando comparadas às espécies verificou-se que a espécie *E. urophylla* apresentou maiores valores de Zn no caule tanto no T2 quanto no T3, já para o ramo no T2 o *E. saligna* apresentou maior valores d Zn. Para as raízes só houve diferença entre as espécies no T2, mostrando um maior acúmulo de Zn pela espécie *E. saligna*.

**Tabela 19:** Acúmulo de Mn nas folhas, caule, ramo, raiz e total ( $\mu\text{g planta}^{-1}$ ) por plantas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*, em função dos tratamentos.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	851,9 aC (50,0)	26318,5 aA (61,1)	11996,4 aB (53,0)	10,8
	<i>E. saligna</i>	421,3 aB (37,1)	24553,9 aA (63,6)	11996,4 aA (66,8)	
Caule	<i>E. urophylla</i>	559,1 aB (32,8)	8872,6 aA (20,6)	5593,1 aA (24,7)	20,0
	<i>E. saligna</i>	530,3 aB (46,6)	3760,5 bA (9,7)	1967,6 bA (10,5)	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	2396,3 bA (5,6)	1416,5 aB (6,3)	26,4
	<i>E. saligna</i>	*	4457,0 aA (11,6)	1044,1 bB (5,5)	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	294,2 aB (17,3)	5507,9 bA (12,8)	3622,1 aA (16,0)	14,3
	<i>E. saligna</i>	185,3 aB (16,3)	5815,7 aA (15,1)	3243,3 aA (17,2)	
Total	<i>E. urophylla</i>	1705 C	43095 bA	22628 B	10,3
	<i>E. saligna</i>	1137 C	38587 aA	18819 B	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

\*\* Valores entre parênteses representam a percentagem em relação ao total;

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo; C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

As concentrações de chumbo nas diferentes partes das plantas de *E. urophylla* e *E. saligna* diminuíram com a adição dos resíduos inertizantes, porém não houve diferença significativa com as diferentes doses de Escória de Aciaria (Tabela 20), exceto ramo no *E. urophylla*.

No *E. urophylla* observou-se que o valor de Pb encontrado nas folhas na testemunha foi de  $20,1 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 20), indicando que mesmo estando em sua maior parte ligado a fases mais estáveis, Figura 12, as plantas conseguiram absorver esse elemento, porém em baixas concentrações. FAQUIN (2001), relata valores próximos a  $20 \text{ mg Pb kg}^{-1}$  na matéria seca como sendo tóxico, o que pode causar diminuição do crescimento. Nos tratamentos 2 e 3 verificamos uma redução de mais de 30% nos valores de chumbo, comprovando a menor biodisponibilidade desse elemento nesses tratamentos. Os maiores valores de chumbo foram encontrados nas raízes, explicado pela baixa mobilidade desse elemento nas plantas (ALLOWAY, 1995). Segundo esse autor, aumenta o chumbo precipitado nas paredes das células da raiz reduzindo sua translocação para a parte aérea.

Para a espécie *E. saligna* não foi encontrada, para o teste F, significância nos valores de Pb absorvidos pelas plantas, provavelmente, se deve ao comportamento do chumbo no solo que possui baixa biodisponibilidade (AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

**Tabela 20:** Teores de Pb (mg kg<sup>-1</sup>) na matéria seca das folhas, caule, ramo e raiz das plantas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*, em função dos tratamentos.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	20,1 aA	6,3 bB	7,8 bB	14,9
	<i>E. saligna</i>	8,98 b <sup>ns</sup>	8,67 a <sup>ns</sup>	9,5 a <sup>ns</sup>	
Caule	<i>E. urophylla</i>	11,6 A	6,3 B	7,5 B	13,1
	<i>E. saligna</i>	8,96 <sup>ns</sup>	7,29 <sup>ns</sup>	7,25 <sup>ns</sup>	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	18,3 aA	11,9 aB	7,6
	<i>E. saligna</i>	*	9,92 b <sup>ns</sup>	9,59 b <sup>ns</sup>	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	27 A	20,3 B	18,5 B	9,1
	<i>E. saligna</i>	29,26 <sup>ns</sup>	20,67 <sup>ns</sup>	26,00 <sup>ns</sup>	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo; C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

A Tabela 21 mostra os valores de Pb acumulados pela espécie *E. urophylla*. Não houve diferença significativa entre os tratamentos 2 e 3 nas concentrações de chumbo em ambas as partes das plantas, exceto para os ramos, que no tratamento 2 apresentou maiores valores. A maior acumulação de chumbo pelas plantas ocorreu nas raízes, indicando a baixa translocação do chumbo para a parte aérea das plantas.

Para a espécie *E. saligna* o tratamento que apresentou maior acúmulo de chumbo foi o que recebeu maior dose de escória de aciaria. Quando comparamos as diferentes partes das plantas verificamos que só houve diferença significativa, entre os tratamentos, apenas no caule, sendo encontrados os maiores valores para o tratamento 3. Semelhante ao encontrado para a espécie *E. urophylla* a espécie *E. saligna* também apresentou maior acumulação de chumbo nas raízes.

Quando comparadas, as duas espécies, verifica-se que a *E. saligna* apresentou maior acumulação de chumbo no tratamento 3, sendo quase que o dobro do valor apresentado pela *E. urophylla* para o mesmo tratamento. Quando analisadas as folhas nota-se que, diferentemente, do valor total, a espécie *E. urophylla* apresentou maior acúmulo de Pb no tratamento 2. Já no tratamento 3 ocorreu uma inversão, ou seja, o *E. saligna* obteve um maior acúmulo. Para o caule o *E. urophylla* apresentou, para todos os tratamentos, maior acumulação de Pb, o que é muito interessante para programas de fitorremediação.

**Tabela 21:** Acúmulo de Pb nas folhas, caule, ramo, raiz e total ( $\mu\text{g planta}^{-1}$ ) por plantas de *Eucalyptus urophylla*, em função dos tratamentos.

	Espécie	T1	T2	T3	C.V
Folha	<i>E. urophylla</i>	18,1 aB (45,6)	177,0 bA (25,1)	266,0 bA (28,0)	8,5
	<i>E. saligna</i>	2,5 bB (11,9)	209,2 aA (29,8)	287,4 aA (26,8)	
Caule	<i>E. urophylla</i>	8,1 aB (20,4)	114,0 aA (16,2)	135,8 aA (14,3)	7,0
	<i>E. saligna</i>	5,5 bB (26,2)	89,2 bB (12,7)	122,3 bA (11,4)	
Ramo	<i>E. urophylla</i>	*	88,0 A (12,5)	73,9 A (7,8)	15,8
	<i>E. saligna</i>	*	76,3 A (10,8)	86,4 A (8,1)	
Raiz	<i>E. urophylla</i>	13,5 B (34,0)	325,4 A (46,2)	473,2 A (49,9)	13,8
	<i>E. saligna</i>	13,5 B (64,3)	328,7 A (46,8)	577,6 A (53,8)	
Total	<i>E. urophylla</i>	40 aB	704 aA	649 bA	5,7
	<i>E. saligna</i>	21 bB	703 aB	1073,6 aA	

\* Plantas que morreram aos 30 dias após o plantio.

\*\* Valores entre parênteses representam a percentagem em relação ao total;

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. As letras maiúsculas são comparadas na horizontal, comparando os tratamentos e letras minúsculas são comparadas na vertical, comparando as espécies, para cada tratamento e parte vegetal.

n.s – não significativo; C.V – coeficiente de variação

T1–Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação.

A Tabela 22 mostra os valores de índice de translocação (IT) dos metais pesados, pelas espécies de eucalipto. A aplicação dos resíduos inertizantes exerceu fortes efeitos sobre os índices de translocação de Cd, Zn, Mn e Pb, apresentando efeitos diferenciados, principalmente, entre as espécies.

Os maiores valores de IT foram encontrados para o Mn em ambas as espécies, devido a grande importância do manganês na parte aérea com sua ligação ao processo fotossintético.

O *E. urophylla* apresentou o IT para o Cd de 62% na aplicação da menor dose de Escória de Aciaria e de 65% na maior dose. Para o Zn houve uma inversão, ou seja, a maior dose de Escória de Aciaria mostrou um menor índice de translocação 22%, enquanto que a menor dose o valor foi de 25%.

O *E. saligna* apresentou o IT para o Cd de 35% para a dose de 4% de Escória de Aciaria e de 31% para a dose de 6% de Escória de Aciaria, valores menores do que os apresentados pelo *E. urophylla*. Os valores para o Zn foi de 23% para o tratamento 1 e de apenas 12% no tratamento 2, sendo nesse tratamento o valor do IT bem menor do que para o mesmo elemento apresentado pela espécie *E. urophylla*.

Apesar do *E. urophylla* ter acumulado maiores teores de Cd e Zn Tabela 15 Tabela 17, essa espécie apresentou maior índice de translocação, principalmente para o elemento Cd, evidenciando que esses elementos possuem maior translocação na espécie *E. urophylla* em relação à espécie *E. saligna*.

Como os projetos de fitoestabilização de metais pesados não visam à retirada dos elementos tóxicos dos solos, como é o caso da fitoextração, a espécie *E. saligna* mostrou-se mais apropriada para a utilização, já que a mesma apesar de não extrair tanto metais quanto a espécie *E. urophylla* apresentou maior retenção de metais nas raízes. Essa imobilização dos metais pesados no sistema radicular pode ser considerado como uma forma de fitoestabilização (Marmioli et al., 2005).

**Tabela 22:** Índice de translocação (%) de Cd, Zn, Mn e Pb nas plantas de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*, em função dos tratamentos.

<i>Eucalyptus urophylla</i>				
Tratamentos	Cd	Zn	Mn	Pb
T2	62	25	87	54
T3	65	22	84	73
<i>Eucalyptus saligna</i>				
Tratamentos	Cd	Zn	Mn	Pb
T2	35	23	85	*
T3	31	12	83	*

\* As plantas não apresentavam valores significativos para o teste F.

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Scott - Knott a 5%.

T1-Substrato; T2 – Substrato + 4% EA + 1% CL; T3 – Substrato + 6% EA + 1% CL.

EA, Escória de Aciaria; C, Carepa de Laminação

#### 4.3 Correlações entre Teores de Metais Removidos dos Solos pelos Extratores e o Observado nas Diversas Partes das Plantas

Os valores de correlação de Pearson entre os teores de Cd extraídos com água (H<sub>2</sub>O), cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>), ácido acético (A.A) e DTPA e os teores de Cd nas diferentes partes das plantas são mostrados na Tabela 23

Os teores de Cd extraídos pela água, cloreto de magnésio, ácido acético e DTPA foram altos e positivamente correlacionados com os teores de Cd nas folhas, caule e raízes para ambas as espécies e todas foram significativas no nível de 5%, sendo a maioria a 1%. O extrator que apresentou maior correlação com os teores de Cd nas folhas do *E. urophylla* foi o cloreto de magnésio e para o *E. saligna* foi à água. Para o caule e raiz os maiores valores de correlação para a espécie *E. urophylla* foram, respectivamente, água e cloreto de magnésio e para o *E. saligna* os maiores valores também foram os extraídos com água.

Os maiores valores de correlação entre os extratores e os teores encontrados nas folhas e caule foram os correlacionados com cloreto de magnésio. Dessa forma, podemos indicar esse extrator para avaliar a fitodisponibilidade de Cd, para as condições desse experimento. Já os menores valores de correlação foram obtidos para o extrator ácido acético.

**Tabela 23:** Coeficientes de correlação de Pearson entre teor de Cd nas plantas de *E. urophylla* e *E. saligna* e os diferentes extratores.

Correlação	<i>E. urophylla</i>	<i>E. saligna</i>
[Cd] <sub>H<sub>2</sub>O</sub> X [Cd] <sub>folha</sub>	0,9041**	0,8717**
[Cd] <sub>H<sub>2</sub>O</sub> X [Cd] <sub>caule</sub>	0,9269**	0,9509**
[Cd] <sub>H<sub>2</sub>O</sub> X [Cd] <sub>raiz</sub>	0,9442**	0,9261**
[Cd] <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> X [Cd] <sub>folha</sub>	0,9102**	0,8417**
[Cd] <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> X [Cd] <sub>caule</sub>	0,9030**	0,9321**
[Cd] <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> X [Cd] <sub>raiz</sub>	0,9682**	0,8821**
[Cd] <sub>A.A</sub> X [Cd] <sub>folha</sub>	0,6030*	0,7141**
[Cd] <sub>A.A</sub> X [Cd] <sub>caule</sub>	0,6407*	0,7884**
[Cd] <sub>A.A</sub> X [Cd] <sub>raiz</sub>	0,7296**	0,7881**
[Cd] <sub>DTPA</sub> X [Cd] <sub>folha</sub>	0,8660**	0,7937**
[Cd] <sub>DTPA</sub> X [Cd] <sub>caule</sub>	0,8737**	0,8973**
[Cd] <sub>DTPA</sub> X [Cd] <sub>raiz</sub>	0,9238**	0,8580**

H<sub>2</sub>O- extração com água; MgCl<sub>2</sub>- extração com cloreto de magnésio; A.A- extração com ácido acético;

DTPA- extração com DTPA;

\*\* significativo ao nível de 1% ; \* significativo ao nível de 5%;

Os valores de correlação entre os teores de Zn extraídos com água (H<sub>2</sub>O), cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>), ácido acético (A.A) e DTPA com os teores de Zn nas diferentes partes das plantas, são mostrados na Tabela 24.

Com relação ao Zn os teores extraídos pela água, cloreto de magnésio, ácido acético e DTPA também foram altos e positivamente correlacionados com os teores de Zn nas folhas, caule e raízes para ambas as espécies, sendo maiores do que os valores apresentados para o Cd e todas foram significativas no nível de 5%, sendo a maioria também a 1%.

Os maiores valores de correlação com a folha foram para o extraído com água, diferentemente para o Cd em ambas as espécies. Para o caule, os maiores valores foram os obtidos com o cloreto de magnésio como extrator, para o *E. urophylla*, enquanto que para o *E. saligna* os maiores valores foram para a água. Para as raízes ambas espécies apresentaram os maiores valores de correlação para o extrator água.

Apesar da extração com água apresentar alguns valores de correlação maiores do que o extraído com cloreto de magnésio, esses valores são bem próximos e pela água extrair somente o Zn em solução, e o cloreto de magnésio. Nesse caso, é o mais recomendado para avaliar a biodisponibilidade do Zn, já que ele extrai além dos íons solúveis os íons ligados eletrostaticamente.

**Tabela 24:** Coeficientes de correlação de Pearson entre teor de Zn nas plantas de *E. urophylla* e *E. saligna* e os diferentes extratores.

Correlação	<i>E. urophylla</i>	<i>E. saligna</i>
[Zn] <sub>H<sub>2</sub>O</sub> X [Zn] <sub>folha</sub>	0,9890**	0,9672**
[Zn] <sub>H<sub>2</sub>O</sub> X [Zn] <sub>caule</sub>	0,9767**	0,9773**
[Zn] <sub>H<sub>2</sub>O</sub> X [Zn] <sub>raiz</sub>	0,9720**	0,9892**
[Zn] <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> X [Zn] <sub>folha</sub>	0,9795**	0,9609**
[Zn] <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> X [Zn] <sub>caule</sub>	0,9828**	0,9710**
[Zn] <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> X [Zn] <sub>raiz</sub>	0,9675**	0,9689**
[Zn] <sub>A.A</sub> X [Zn] <sub>folha</sub>	0,6748**	0,6275*
[Zn] <sub>A.A</sub> X [Zn] <sub>caule</sub>	0,7095**	0,6494*
[Zn] <sub>A.A</sub> X [Zn] <sub>raiz</sub>	0,6595**	0,6754**
[Zn] <sub>DTPA</sub> X [Zn] <sub>folha</sub>	0,9447**	0,9146**
[Zn] <sub>DTPA</sub> X [Zn] <sub>caule</sub>	0,9417**	0,9347**
[Zn] <sub>DTPA</sub> X [Zn] <sub>raiz</sub>	0,9242**	0,9506**

H<sub>2</sub>O- extração com água; MgCl<sub>2</sub>- extração com cloreto de magnésio; A.A- extração com ácido acético;

DTPA- extração com DTPA;

\*\* significativo ao nível de 1% ; \* significativo ao nível de 5%;

A Tabela 25 apresenta os valores de correlação entre os teores de Mn extraídos com água (H<sub>2</sub>O), cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>), ácido acético (A.A) e DTPA com os teores de Zn nas diferentes partes das plantas.

Os valores de correlação para o manganês foram menores do que os valores encontrados para o Cd e Zn, porém também apresentou correlação positiva.

A correlação entre as folhas e os extratores foi baixa, sendo não significativa para o extraído com água e o maior valor foi para o extraído com DTPA para o *E. urophylla*. Para o *E. saligna* nenhum extrator apresentou valores significativo com os teores de Mn nas folhas. Para o caule os maiores valores de correlação foi para o extrator DTPA para o *E. urophylla* e para o *E. saligna* foi o cloreto de magnésio. Para as raízes o extrator que obteve maiores valores de correlação foi o ácido acético para o *E. urophylla* e cloreto de magnésio para *E. saligna*, porém maiores para o *E. urophylla*.

Coeficientes de correlação de Pearson entre teor de Pb nas plantas de *E. urophylla* e *E. saligna* e os diferentes extratores (Tabela 25) foram todos não significativos. Isso ocorreu pelo fato de não ter ocorrido significância dos valores de absorção de Pb pelas plantas apresentados nas Tabela 20 e 21.

**Tabela 25:** Coeficientes de correlação de Pearson entre teor de Mn nas plantas de *E. urophylla* e *E. saligna* e os diferentes extratores.

<b>Correlação</b>	<b><i>E. urophylla</i></b>	<b><i>E. saligna</i></b>
[Mn] <sub>H2O</sub> X [Mn] <sub>folha</sub>	0,4754 <sup>ns</sup>	0,2282 <sup>ns</sup>
[Mn] <sub>H2O</sub> X [Mn] <sub>caule</sub>	0,6483*	0,7529**
[Mn] <sub>H2O</sub> X [Mn] <sub>raiz</sub>	0,7408**	0,6474*
[Mn] <sub>MgCl2</sub> X [Mn] <sub>folha</sub>	0,5150*	0,3062 <sup>ns</sup>
[Mn] <sub>MgCl2</sub> X [Mn] <sub>caule</sub>	0,6885**	0,8128**
[Mn] <sub>MgCl2</sub> X [Mn] <sub>raiz</sub>	0,7692**	0,6948**
[Mn] <sub>A.A</sub> X [Mn] <sub>folha</sub>	0,5602*	0,3292 <sup>ns</sup>
[Mn] <sub>A.A</sub> X [Mn] <sub>caule</sub>	0,7183**	0,7958**
[Mn] <sub>A.A</sub> X [Mn] <sub>raiz</sub>	0,7808**	0,6734**
[Mn] <sub>DTPA</sub> X [Mn] <sub>folha</sub>	0,5836*	0,2973 <sup>ns</sup>
[Mn] <sub>DTPA</sub> X [Mn] <sub>caule</sub>	0,7878**	0,7995**
[Mn] <sub>DTPA</sub> X [Mn] <sub>raiz</sub>	0,7664**	0,6910**

H<sub>2</sub>O- extração com água; MgCl<sub>2</sub>- extração com cloreto de magnésio; A.A - extração com ácido acético;

DTPA- extração com DTPA;

\*\* significativo ao nível de 1% ; \* significativo ao nível de 5%; <sup>ns</sup> não significativo.

## 5 CONCLUSÕES

- A aplicação da Escória de Aciaria e a Carepa de Laminação contribuíram para redução da biodisponibilidade dos metais pesados, com a passagem para formas mais estáveis, promovendo uma menor absorção de Cd e Zn pelo *E. urophylla* e *E. saligna*.
- As espécies de eucalipto estudadas não resistiram aos altos teores de metais pesados presente no substrato e morreram aos 30 dias após o plantio, sendo que a adição dos resíduos inertizantes promoveu o desenvolvimento das plantas no substrato contaminado.
- A maior dose de Escória de Aciaria promoveu o melhor desenvolvimento do *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna*.
- As espécies *E. urophylla* e *E. saligna* apresentaram maior produção de massa seca na parte aérea e na dose de 6% de Escória de Aciaria.
- O *E. urophylla* apresentou em todas as partes da planta teores de Cd menor na dose de 6% de Escória de Aciaria e para os teores de Zn só não houve diferença entre a maior e a menor dose no caule.
- O *E. saligna* não mostrou diferença significativa, entre a maior e a menor dose de Escória de Aciaria, nos teores de Cd nas folhas, caule, ramo e raiz, enquanto que para os teores de Zn só houve diferença nas folhas e nos ramos.
- A espécie *E. urophylla* apresentou maior exportação de metais pesados no caule quando comparada aos valores exportados pelo caule da *E. saligna*.
- O *E. saligna* reteve muito mais o Zn nas raízes do que o *E. urophylla*.
- A utilização de ambas as espécies, em conjunto com os resíduos Escória de Aciaria e Carepa de Laminação, pode ser útil em programas de fitorremediação de solos contaminados com metais pesados.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observa-se que os resíduos utilizados como inertizantes foram eficientes na redução da biodisponibilidade de todos os elementos estudados, visto que o substrato apresentava elevados teores de Cd, Zn e Mn, principalmente sob as formas solúveis, e com a aplicação da Escória de Aciaria e da Carepa de Laminação, esses elementos passaram de formas menos estáveis para formas mais estáveis.

Os resultados obtidos nesse trabalho evidenciam que a Escória de Aciaria e a Carepa de Laminação, podem ser utilizados como agentes inertizantes em programa de remediação de solos contaminados. É interessante utilizar a maior dose de Escória de Aciaria, já que apesar de alguns elementos, no plantio, não terem ocorridos diferenças significativas entre a maior e a menor dose, observa-se que na colheita há diferença. Além dessa consideração, a vantagem de se obter um efeito de maior durabilidade no pH do solo, propiciando condições mais adequadas para o processo de revegetação e estabilização da área.

A diminuição na biodisponibilidade dos elementos estudados, principalmente Cd e Zn com a adição dos resíduos inertizantes, foi confirmada com o cultivo das plantas. As plantas cultivadas no tratamento sem adição dos resíduos inertizantes, não suportaram e morreram aos 30 dias após o plantio, diferente das cultivadas nos vasos que receberam os resíduos inertizantes. As plantas cultivadas na maior dose de Escória de Aciaria apresentaram maior desenvolvimento e maior produção de massa seca, até mesmo a espécie *E. saligna* que não apresentou diferença entre a altura e o diâmetro.

Em programas de fitoestabilização buscam-se plantas que consigam estabilizar os metais pesados em suas raízes ou até mesmo em sua parte aérea, principalmente no caule e ramos, porém não é interessante que ocorra uma grande extração pelas folhas, já que os elementos tóxicos contidos nelas poderão retornar ao meio, através de ciclos de quedas e degradação no solo.

Observa-se que a espécie que mais extraiu os metais nas raízes foi *E. saligna*, sendo representada por mais de 60% do Cd total e acima de 70% do Zn total extraído pelas plantas. Isso indica que essa espécie retém a maior parte dos metais pesados nas raízes e confirmado pelo IT baixo (Tabela 22), sendo essa característica muito interessante para os projetos de fitoestabilização de metais pesados em solos contaminados.

A espécie *E. urophylla* foi à espécie que mais extraiu o Cd e o Zn nos caules e ramos em todos os tratamentos, o que também é vantajoso para a fitoestabilização, porém um grande ponto negativo dessa espécie é que a maior parte desses elementos está nas folhas, podendo retornar ao meio com a queda das folhas no solo.

Os resultados obtidos sugerem que o tratamento químico do solo melhorou o desempenho das espécies estudadas, através da redução biodisponibilidade de metais nos solos.

Uma combinação de tratamentos químicos e vegetais poderia resolver o problema de solos poluídos com metais pesados, oriundos de resíduos semelhantes ao caso em estudo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABICHEQUER, A.D.; BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 22:21-26, 1998.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10004: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 71p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 16p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro. 21p.
- ABOUELKHAIR, K.S. Influence of cadmium on the growth of *Casuarina glauca*, *Eucalyptus camaldulensis* and *Cupressus semprevirens* seedlings grown in soil containing vesicular arbuscular mycorrhizae spores. *J. Agric. Res.*, 38:229-241, 1993.
- ABOUELKHAIR, K.S.; AMER, M.O.; ELSOKKARY, I.H. Effect of zinc, cadmium and lead on the growth, root characters and mineral contents of *Acacia saligna*, *Casuarina glauca* and *Eucalyptus camaldulensis* seedlings. *Journal Agricultural Science Mansoura University*, v.20, p.2501-2518, 1995.
- ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. c. XI, p.646-724.
- ACCIOLY, A.M.A. & SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E., eds. Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p.299- 352.
- ACCIOLY, A. M. A. Amenizantes e estratégias para estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados. 2001. 186 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- ACCIOLY, A. M. A. ; SIQUEIRA, J. O. ; CURIN, ; MOREIRA, F.M.S. Lime amelioration of zinc and cadmium toxicities for *Eucalyptus camaldulensis* seedlings cultivated in contaminated soil. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* , Viçosa , v. 28, n. 4, 2004 . Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo.php>. Acesso em: 11 Dec 2007.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. London, Blackie A. & P., second edition, 1995. 386p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.16, n.2, p.271-276, maio/ago 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; GOMES, M.F.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.21, p.17-21, 1997.
- ARAÚJO, B.S. Fitorremediação: tolerância e metabolismo de compostos xenobióticos por raízes de *Daucus carota* transformadas pela *Agrobacterium rhizogenes*. 2000. 132f Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Departamento de Química. Universidade Federal de Alagoas. Maceió.

- BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, v. 3, p. 643-654, 1981.
- BALIEIRO, F.C.; FRANCO, A.A.; PEREIRA, M.G.; CAMPELLO, DIAS, L.E; E.F.C.; FARIA, S.M.; ALVES, B.J.R. Dinâmica da serrapilheira e transferência de nitrogênio ao solo, em plantios de *pseudosamanea guachapele* e *Eucalyptus grandis* *Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília-DF, V.39, n. 6, p. 597-601, Junho, 2004.
- BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C.H. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo y Planta*, v.2, p.345-361, 1992.
- BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soil: II. Effect of pH. *Soil Sci.*, Baltimore, v. 153, p.195- 204, 1992.
- BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge treated soils. *Advances in Soil Science*, v.9, p. 143- 176, 1989.
- BEHLING, M., Avaliação do potencial agrícola e dos impactos provocados pela aplicação de resíduos industriais num Planossolo. 2005. 163p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- BELLOTE, A.F.J.; SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P.; OLIVEIRA, G. D. Extração e exportação de nutriente pelo *Eucalyptus grandis* HILL ex-MAIDEN em função da idade: 2 – micronutrientes. *IPEF* n.20, p.27-45, jun.1980
- BORGEGÁRD, S.O. & RYDIN, H. Biomass, root penetration and heavy metal uptake in birch, in a soil cover over cooper tailings. *J. Appl. Ecol.*, 26:585-595, 1989.
- BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Heavy metals in soil after sewage sludge application: II - Availability. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* , Viçosa . 28:557-568, 2004.
- BORGES, R. C. Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn. 2007. 99p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- BRECKLE, S.W.; KAHLE, H. Effects of toxic heavy metals (Cd, Pb) on growth and mineral nutrition of beech (*Fagus sylvatica* L.). *Vegetation*, v.101, p.43-53, 1992.
- BRUEMMER, G.W.; GERTH, J. & HERMS, U. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernaehr, Weinheim*, 149:382-398, 1986.
- CALEGARIO PEREIRA, A.C. Remediação de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da produção de zinco. 2004. 69p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- CARNEIRO, M.A.C.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Behavior of herbaceous species in soil mixes with different degree of contamination with heavy metal. *Pesq. Agropec. Bras.* , Brasília, v. 37, n. 11, 2002. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-204X2002001100015&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2002001100015&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 11 Dec 2007.
- CHANEY, R.F. Sludge utilization, land application and food chain impact. In: *The biocycle to the art and science of composting*. Pennsylvania, J. G. Press, 1991. p. 240-253.
- CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.36, p.764-768, 1972.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2006. Disponível em < [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)>. Acesso em 10 set. 2007.

CUNNINGHAM, S., BERTI, W.R. The remediation of contaminated soils with green plants; na overview. *Vitro Cellular and Development Biology-Plant*, v.29, p.207-212, 1993.

DECHEN, A.R. & NACHTIGALL, G.R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M.S. Nutrição mineral de plantas. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. c. XIII, p.327-354.

DELL, B. & DAPING, X. Diagnosis of zinc deficiency in seedlings of a tropical eucalypti (*Eucalyptus urophylla* S. T. Blake). *Plant Soil*, 176:329-332, 1995.

ELLIOTT, H. A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 15, n. 3, p. 214-217, 1986.

ELTROP, L.; BROWN, G.; JOACHIM, O.; BRINKMANN, K. Lead tolerance of betula and salix in the mining area of Mechernich/Germany. *Plant and Soil*, Dordrecht, v. 131, n. 2, p. 279-285, 1991.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solos. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997, 212p.

EVANS, L. J. Chemistry of Metal Retention by Soils, *Environ. Sci. Tech.*, 23:1046 – 1056. 1989.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; do, MAZUR, Nelson.; ANJOS, L.H.C. Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in Brazilian soils. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. [online]. 2006, vol. 10, no. 3 [cited 2007-09-15], pp. 699-705. Available from: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1415-43662006000300024&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662006000300024&lng=en&nrm=iso)>. ISSN 1415-4366.

FAQUIN, V. Nutrição mineral de plantas. Textos acadêmicos. Ufla/Faepe. Lavras, MG 2001. 182p.

FRANÇA, M.G.C. Análise de crescimento e acúmulo de nitrogênio em duas cultivares de arroz contrastante em hábito de crescimento. 1995. 163p. Tese (Doutorado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

FURLANI, A.M.C. Nutrição mineral. In: KERBAUY, G.B. Fisiologia vegetal. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2004. p.40-75.

GONÇALVES, J.L.M.; RAIJ, B. van.; GONÇALVES, J. C. Florestais. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2.ed. Campinas, Instituto Agrônomo & Fundação IAC, 1996. p.245-259. (Boletim Técnico, 100)

GRAZZIOTTI, P.H. Comportamento de fungos ectomicorrízicos, *Acacia mangium* e espécies de Pinus e Eucalyptus em solo contaminado por metais pesados. 1999. 177f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Lavras.

GRAZZIOTTI, P.H.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Espécies arbóreas e ectomicorrizas em relação ao excesso de metais pesados. *Tópicos em Ciência do Solo*, 2003, v.5, p.55-105.

GREENPEACE. Metais pesados. Disponível em <  
[http://www.greenpeace.org.br/toxicos/?conteudo\\_id=818&sub\\_campanha=0&img=15](http://www.greenpeace.org.br/toxicos/?conteudo_id=818&sub_campanha=0&img=15)>.  
Acesso em 12 jun. 2007.

GRIFFITH, J.J., DIAS, L.E.; JUCKSCH, I. Novas estratégias ecológicas para a revegetação de áreas mineradas no Brasil. In: Simpósio Sul Americano de Recuperação de áreas degradadas,1.; Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas degradadas, 2., 1994, Foz do Iguaçu. Anais. Curitiba: FUPEF.p.31-43. 1994.

HARRISON, R.M.; LAXE, D.P.; WILSON, S.J. Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dust and roadside soils. Environ, Sci. technol. 15:1378–1383 .1981.

HIMES, F.; BARBER, S. Chelating ability of soil matter. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v.21, p. 368- 373, 1957.

ISO 11466 International Standard:, Soil quality– Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03–01, 1995.

JOHNSON, M.S.; McNEILLY, T. & PUTWAIN, P.D. Revegetation of metalliferous mine spoil contaminated by lead and zinc. Environ. Pollut., 12:273-282, 1977.

YUAN, G.; LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to simulated changes in soil properties. Commun Soil Sci Plant Anal., v.28 (68), p. 571-587, 1997.

KALBASI,M.G.; RACZ, J.;& LOEWEN-RUDGERS, L.A. Mechanism of Zn adsorption by iron and aluminium oxides. Soil Sei., Baltimore, 125:146-150, 1978.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, CRC Press, 1984, 315p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press,1985.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida: CRC Press, 315p. 1992.

KORCAC,R.F.; FANNING, D.S. Availability of applied heavy metals as a function of type of soil material source. Soil Science, Baltimore, v.140,n.1, p.23-34, July, 1985.

LINDSAY, W.L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soil. In: MORTVEDT, J.J.;GIORDANO,P.M.;LINDSAY,W.L., eds. Micronutrients in agriculture. Madison, Soil Science Society of America, 1972.p.41-57.

LINDSAY, W.L., NORWELL, W. A. Development of a DTPA test zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v.42, p.421-428, 1978.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, PRODUQUÌMICA, 1994. 153p.

MARQUES, V. S. Efeitos de zinco e cádmio em arroz (*Oryza sativa* L.) cultivado em solução nutritiva e em solo tratado com lodo de esgoto enriquecido. 1997. 65f. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

MARMIROLI, M., ANTONIOLI, G., MAESTRI, E., MARMIROLI, N. Evidence of the involvement of plant ligno-cellulosic structure in the sequestration of Pb: an X-ray spectroscopy-based analysis. Environmental Pollution 134, 217e227. 2005.

- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Comportamento do cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Piracicaba, 1994. 197p. Tese (Livre Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- MCBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Sci.*, v. 10, p. 1-56, 1989.
- MESQUITA, A.A. Remediação de áreas contaminadas por metais pesados provenientes de lodo de esgoto. 2002. 68p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- MEURER, E.J. Fatores que influenciam o crescimento e o desenvolvimento das plantas. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. c. II, p.65-90.
- MILLER, W. P. Sequential extraction of C from soil components and Cu amended soils. Ph.D. diss. Virginia Polytechnic Inst. And State Univ., Blacksburg (diss. Abst. 81- 21504), 1981.
- MILLER, W.P. & McFEE, W.W. Distribution of cadmium, zinc, copper, and lead in soils of industrial Northwestern Indiana. *Journal of Environmental Quality*, Madison, 12:29-33, 1983.
- MILLER, W.P., MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effect of Sequence in extraction of Trace Metals from Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.50, p. 598- 601, 1986.
- NICKELSON, S.A., WEST, S.D. Renal cadmium concentration in mice and shrews collected from forest lands treated with biosolids. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 25, n.1, p. 86-91, jan/fev 1996.
- OLIVEIRA, C. Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo enriquecido com cádmio, chumbo e zinco. 1998. 188p. Tese (Doutorado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- PAGANINI, S. W.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI, M. M. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. *Eng. Sanit. Ambient.*, jul./set. 2004, vol.9, no.3, p.225-239.
- PAPADOPOULOS, P. & ROWELL, D.L. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.*, 39:23-36, 1988.
- PARKER, G.R.; McFEE, W.W. & KELLY, J.M. Metal distribution in forested ecosystems in urban and rural Northwestern Indiana. *Journal of Environmental Quality*, Madison, 7:337-342, 1978.
- RAMALHO, J.F.G.P. Metais pesados em solos com diferentes usos agrícolas no Estado do Rio de Janeiro. 1996. 143f. Tese (Doutorado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- REDDY, M.R. & PERKINS, H.F. Fixation of Zn by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 38:229-231, 1974.
- SALT, D.E.; SMITH, R.D. RASKIN, I. Phytoremediation. *ANN Rev. Plant Physiol. Plant Molec. Biol.*, 49:643-668, 1998.

- SANTOS, F.S. Remediação da contaminação com metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos da produção de zinco. 2005. 111p. Tese (Doutorado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- SANTOS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, M. Mecanismos de tolerância de plantas a metais pesados. In: FERNANDES, M.S. Nutrição mineral de plantas. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. c. XVI, p.420-432.
- SANTOS, F.S.; MAGALHÃES, M.O.L.; MAZUR, N.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Chemical amendment and phytostabilization of an industrial residue contaminated with Zn and Cd. *Scientia Agricola*. Piracicaba São Paulo Brazil v.64, n.5, p.506-512, September/October, 2007.
- SANITÀ di TOPPI, L.; GABBRIELLI, R. Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany*, 41:105-130, 1999.
- SCHALSCHA, E.B. Contaminación de aguas y suelos com metales pesados. In: Congresso Latinoamericano de Ciência do Solo, Solo- Suelo, 13, Águas de Lindóia, 1996. Palestras: Águas de Lindóia, SBCS, ESALQ, 1996. CD-ROM
- SCOTT, K. Cause and control of losses of chromium during nitric- perchloric acid oxidation of aquatic sediments. *Analyst*, Cambridge (Grã- Bretanha), 103: 754- 758, 1978.
- SHAW, A.J. Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary aspects. New York, cRc Press, 1989. 355p.
- SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 415- 423. 1992.
- SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediações. *Recuperação de áreas degradadas*, Belo Horizonte, v.22, n.210, p.18-26, mai-jun, 2001. (Informe Agropecuário).
- SMITH, B.F.L. & MICHELL, B.D. Characterization of x-ray amorphous material in a Scottish soil by selective chemical techniques. *Clay Miner.*, v. 19, p. 737-744, 1984.
- SOARES, C.R.F.S. Toxicidade de zinco, cobre, cádmio e chumbo para o eucalipto em solução nutritiva. 1999. 132p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- SOARES, C. R. F. S. ; ACCIOLY, A. M. A ; SIQUEIRA, J. O; MOREIRA, F. M. S. Toxicidade de zinco no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.36, p.339-348, 2001.
- SOARES, C. R. F. S. ; ACCIOLY, A. M. A ; SIQUEIRA, J. O; MOREIRA, F. M. S. Diagnóstico e reabilitação de área degradada pela contaminação por metais pesados. In: CEMAC; Universidade Federal de Lavras; SOBRADE. (Org.). V Simpósio Nacional sobre Recuperação de Áreas Degradadas. Lavras:, 2002, v. 1, p. 56-82.
- SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Piracicaba, 2004. 202p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J. O .; CARVALHO, J.G.; MOREIRA, F. M. S. Fitotoxicidade de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. *R. Árvore*, Viçosa-MG, v.29, n.2, p.175-183, 2005

- SOUSA, D.M.G.; MIRANDA, L.N.; OLIVEIRA, S.A. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. c. V, p.205-274.
- SPEHAR, C.R. Composição mineral da soja cultivada em solo sob cerrado com dois níveis de calagem. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.28, n.5, p.645-648, maio 1993.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1989.234p.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. A.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, nº 5).
- TEMES, S.B. Study of *E. globulus*: 1 - mineral constituent of leaves in relation to their position on the tree, soil constituents and (tree) age. Comun. Inst. For. Inv. Exp., Madri (67): 1-48, 1970.
- TURNER, A.P. & DICKINSON, N.M. Cooper tolerance of *Acer pseudoplatanus* L. (sycamore) in tissue culture. New Phytol., 123:523-530, 1993.
- URE, A.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B, Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the Communities. Intern. J. Environ Anal. Chem., v.51. p.135-151. 1993.
- VANGRONSVELD, J.; ASSCHE, F. van & CLIJSTERS, H. Reclamation of a bare industrial area contaminated by nonferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. Environ. Pollut., 87:51-59, 1995.
- VELASCO MOLINA, M. Nitrogênio e metais pesados em latossolo e Eucalipto cinquenta e cinco meses após a aplicação de biossólidos. Piracicaba, 2004. 66p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- VITOUSEK, P.M.; SANDFORD, R.L. Nutrient Cycling in Most Tropical Forest. Annual Review Ecology Science, Palo Alto, V.17, p.137-167, 1986.
- WADE, M.J.; DAVIS, B.K.; CARLISLE, J.S.; KLEIN, A.K.; VALOPPI, L.M. Environmental transformation of toxic metals. Occup. Med., v.8, p.575-601, 1993.
- WINTERHALDER, E.K. Differential resistance of two species of *Eucalyptus* to toxic soil manganese levels. Australian journal of science, Melbourne, 25: 363-4, 1963.
- ZONTA, E.; BRASIL, F.C.; GOI, S.R.; ROSA, M.M.T. O sistema radicular e suas interações com o ambiente edáfico. In: FERNANDES, M.S. Nutrição mineral de plantas. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. c. XVI, p.420-432.