

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

EFEITO DA ADIÇÃO DE FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA COMO AMENIZANTES DO EFEITO TÓXICO DE B, Zn, Cu, Mn E Pb NO CULTIVO DE *Brassica juncea*⁽¹⁾

Glauca Cecília Gabrielli dos Santos⁽²⁾ & Arnaldo Antônio Rodella⁽³⁾

RESUMO

Atividades humanas como mineração, siderurgia e aplicação de fertilizantes tornam a poluição por metais sério problema ambiental na atualidade. A fitorremediação – uso de plantas e da microbiota, associada ou não a adições de amenizantes de solo, para extrair, seqüestrar e, ou, reduzir a toxicidade dos poluentes – tem sido descrita como uma tecnologia efetiva, não-destrutiva, econômica e socialmente aceita para remediar solos poluídos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da mostarda na remoção de Zn, Cu, Mn, Pb e B de um solo contaminado e o efeito da adição de materiais orgânicos na redução da disponibilidade de metais pesados e B para essa planta. O trabalho foi realizado em casa de vegetação, com delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 x 5 com quatro repetições, utilizando 0, 7, 14, 21 e 28 g kg⁻¹ de C no solo. Os materiais orgânicos utilizados foram: solomax, turfa e concentrado húmico mineral (CHM). A adição de turfa e concentrado húmico mineral reduziu os teores de Zn, Cu, Pb e B extraíveis do solo e na parte aérea da mostarda; contudo, essa redução não foi suficiente para impedir os efeitos fitotóxicos dos elementos. A adição dos materiais orgânicos promoveu aumento nos teores de Mn no solo, entretanto apenas o solomax proporcionou aumento na concentração do elemento na parte aérea das plantas. Os efeitos da turfa e do CHM sobre a disponibilidade de Zn, Cu, Mn, Pb e B no solo, a concentração na parte aérea e o crescimento das plantas indicaram o potencial desses materiais como agentes amenizantes de toxicidade e do solomax como auxiliar em programas de fitoextração induzida.

Termos de indexação: fitoestabilização, fitoextração, *Brassica juncea*, poluição, turfa.

⁽¹⁾ Extraído da Tese de Doutorado apresentada pelo primeiro autor à Universidade de São Paulo – USP/ESALQ. Trabalho financiado pela CAPES. Recebido para publicação em setembro de 2005 e aprovado em abril de 2007.

⁽²⁾ Pós-Doutoranda, Instituto Agronômico de Campinas – IAC. Caixa Postal 28, CEP 13020-902 Campinas (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: gcsantos@gmail.com

⁽³⁾ Professor Associado do Departamento de Ciências Exatas, Universidade de São Paulo – USP/ESALQ. Caixa Postal 09, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: aarodell@esalq.usp.br

SUMMARY: EFFECT OF SOURCES OF ORGANIC MATTER IN THE ALLEVIATION OF THE TOXIC EFFECTS OF B, Zn, Cu, Mn AND Pb TO Brassica Juncea

As a result of anthropogenic activities such as mining, metal industry and agricultural fertilizer application, metal pollution has become one of the most serious environmental problems of today. Phytoremediation denotes the use of plants and micro-biota, together or without soil amendments, to extract, sequester, and/or detoxify pollutants, has been reported to be an effective, non-destructive, inexpensive and socially accepted technique to remediate polluted soils. The objective of this work was to evaluate the efficiency of organic amendments in the reduction of heavy metal and B availability for mustard. The experiment was carried out under greenhouse conditions and the treatments arranged in a 3 x 5 factorial scheme. The following organic materials were used: solomax, peat, and humic mineral concentrate (0, 7, 14, 21, and 28 g kg⁻¹ C). Peat and humic mineral concentrate reduced extractable Zn, Cu, Pb and B in soil and mustard shoots, though not enough to avoid toxic effects on plants. The organic amendments also raised the concentrations of extractable Mn in the soil, however only solomax produced an increase of Mn in shoots. The effects of peat and humic mineral concentrate on the availability of Zn, Cu, Mn, Pb and B in soil and shoots and on mustard growth indicated the potential as amendment for contaminated soil. Results further indicated solomax as useful for phytoextraction.

Index terms: phytostabilization, phytoextraction, Brassica juncea, pollution, peat.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a contaminação dos solos por metais pesados é um grave problema ambiental, devido a sua persistência e elevado poder de toxicidade. Extensas áreas agrícolas encontram-se contaminadas com metais pesados nos Estados Unidos e, especialmente, na Europa, onde o aumento das áreas contaminadas sem tratamento pode provocar perdas significativas na produção de alimentos, em um futuro próximo (Kos & Lestan, 2003). Assim como nos países desenvolvidos, os problemas de contaminação do solo no Brasil começaram a partir da década de 1970, mas se intensificaram nos últimos anos, com a descoberta de depósitos, usualmente clandestinos, de resíduos químicos perigosos. Em 2002, a CETESB divulgou a existência de 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Esse número aumentou para 727 em 2003, 1.336 em 2004, 1.504 em 2005 e, em 2006, a lista foi novamente atualizada, totalizando 1.664 áreas contaminadas com produtos orgânicos e inorgânicos (CETESB, 2005).

Embora as conseqüências da contaminação dos solos por metais pesados sejam mais bem entendidas nos dias atuais, esforços têm sido feitos no sentido de desenvolver técnicas de descontaminação fundamentadas em processos naturais, com custo mais baixo.

A fitorremediação pode ser definida como a combinação do uso de plantas, amenizantes do solo e práticas agrícolas para remover os poluentes do

ambiente ou reduzir sua toxicidade (Salt et al., 1998), sendo considerada uma tecnologia efetiva, não-destrutiva, econômica e socialmente aceita para remediar solos poluídos (Alkorta & Garbisu, 2001). Desse modo, a fitorremediação representa uma alternativa ecológica aos métodos convencionais de remediação, como escavação e remoção da camada de solo contaminada, disposição em aterros e lavagem do solo (Meagher, 2000).

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

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

O efeito da adição de materiais orgânicos na disponibilidade de metais pesados depende de vários fatores, entre eles a natureza da matéria orgânica, a degradabilidade, o teor de sais, o efeito no pH do solo e o potencial de redox, assim como o tipo de solo onde será aplicado e o metal em questão (Ross, 1994; Shuman, 1999).

As formas de matéria orgânica mais utilizadas em programas de remediação de áreas contaminadas são: esterco animal, palhadas, compostos de lixo, torta de mamona, vermicomposto e lodo de esgoto, as quais apresentam características distintas e desvantagens semelhantes, como baixos teores e nutrientes e matéria orgânica humificada, alto custo e, em alguns casos, presença de patógenos e elevados teores de metais tóxicos. Nesse sentido, a turfa apresenta-se como um material orgânico promissor, pois é naturalmente rica em substâncias húmicas, amplamente disponível em todo o território nacional e de baixo custo (Franchi et al., 2003). Do ponto de vista físico-químico, as substâncias húmicas presentes na turfa são responsáveis pela elevada capacidade de adsorção de metais (Coupal & Lalancette citado por Franchi et al., 2003). A CTC das substâncias húmicas apresenta os maiores valores obtidos para materiais naturais, podendo variar de 500 a 1.200 cmol_c kg⁻¹, e confere aos materiais a propriedade de agente quelante e agregador de partículas do solo, bastante desejáveis para aplicações agrícolas.

De modo geral, a incorporação de matéria orgânica ao solo auxilia o processo de revegetação de áreas degradadas, por melhorar a estrutura e a retenção de umidade do solo e por fornecer macro e micronutrientes. Além disso, interfere positivamente no ciclo de vários nutrientes e atua na complexação e quelação de metais pesados, diminuindo sua disponibilidade e, com isso, a toxicidade para as plantas (Logan, 1992; Shuman, 1998). Entretanto, é importante ressaltar que a adição de matéria orgânica ao solo tanto pode reduzir quanto aumentar a disponibilidade dos elementos para as plantas. Segundo Chen & Aviad (1990), a adição de matéria orgânica polimérica reduz a disponibilidade de Cd para as plantas, porém a matéria orgânica de baixo peso molecular pode aumentar sua disponibilidade. O aumento da fração disponível de metais para as plantas resulta da formação de complexos orgânicos solúveis (Kiekens, 1995), comportamento esse mais acentuado em solos ácidos e com baixos teores de argila (Shuman, 1998).

Resultados positivos na redução de teores de metais pesados em solo ou resíduos pela utilização de materiais orgânicos foram obtidos por Toth (1980); Zhipei et al. (1984), Ribeiro-Filho et al. (2001), Vilar (2002), Franchi et al. (2003) e Nunes et al. (2004).

A utilização de turfa em um solo degradado reduziu de 95 para 5 % o índice de mortalidade das mudas transplantadas (Franchi et al., 2003). Vilar (2002) avaliou a descontaminação de um solo com cádmio por meio de plantações sucessivas de sorgo e verificou que na presença de turfa, 70 g kg⁻¹ de solo, o aumento da biomassa foi diretamente proporcional ao grau de contaminação de Cd, chegando a até sete vezes, em solo contaminado com 35 mg kg⁻¹ desse elemento.

Ribeiro-Filho et al. (2001), avaliando o uso de materiais orgânicos e inorgânicos para o sabiá (*Mimosa*

caesalpiniiifolia Benth.), espécie promissora para a fitorremediação, observaram que a adição de solomax promoveu a elevação de pH, CTC efetiva e teor de matéria orgânica do solo, além de diminuir a solubilidade do Zn, Cd, Cu e Pb.

Na Hungria, a turfa foi utilizada para tratar efluentes de esgoto e lodo de esgoto e fixou 99 % do P e 41 % do K dos metais pesados contidos no efluente (Toth, 1980). De acordo com Zhipei et al. (1984), a turfa removeu 100 % do Pb e 97 % do Zn presente em águas residuárias.

Nunes et al. (2004) avaliaram diferentes materiais, ricos em substâncias húmicas (CHM), na purificação de um efluente industrial, mostrando que a dose de 15 ml L⁻¹ do CHM reduziu o teor de Zn de 5.500 para 4,8 mg L⁻¹.

Em várias partes do mundo, incluindo o Brasil, solos contaminados com metais pesados precisam ser remediados, e programas para essa finalidade incluem estratégias de mitigação da fitotoxicidade e seleção de plantas tolerantes ao excesso de metais (Ribeiro-Filho et al., 2001). O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da mostarda na remoção de metais pesados e B de um solo contaminado e o efeito da adição de materiais orgânicos na redução da disponibilidade de metais para essa planta.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se no experimento um solo contaminado por Zn, Cu, Mn, Pb e B, classificado como Latossolo Vermelho distrófico férrico álico, retirando-se amostra da camada de 0 a 20 cm, a qual apresentou as seguintes características: 320 g kg⁻¹ de argila; 260 g kg⁻¹ de areia fina e 170 g g⁻¹ areia grossa; 48 g dm⁻³ de matéria orgânica; 209 mg dm⁻³ de P; 1,7 mg dm⁻³ de K; 60 mg dm⁻³ de Ca; 16 mg dm⁻³ de Mg; 32 mg dm⁻³ de S; e CTC total igual a 120 mmol_c dm⁻³. Os teores totais dos metais pesados e B extraídos por água-régia foram, em mg kg⁻¹: Zn = 747, Cu = 354, Mn = 482, Pb = 104 e B = 6,4.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, e os tratamentos, distribuídos em esquema fatorial 3 x 5 com quatro repetições, constituíram-se de três materiais orgânicos: turfa, solomax e CHM, aplicados em cinco doses, equivalentes a 0, 7, 14, 21 e 28 g kg⁻¹ de C (base no material úmido). A turfa e o solomax, condicionador de solo à base de turfa corrigido com calcário, foram fornecidos pela Eucatex-SP. O CHM, concentrado à base de substâncias húmicas produzido a partir de carvão e ainda não disponível comercialmente, foi fornecido pela Electrophysical and Acoustical Technologies – EphT Ltd-Russia. Os materiais foram secos a 65 °C, peneirados (2 mm) e analisados quimicamente (Quadro 1).

Quadro 1. Características dos materiais orgânicos usados como amenizantes de fitotoxicidade

| Característica | Unidade ⁽¹⁾ | Turfa | Solomax | CHM |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------|---------|-------|
| pH em H ₂ O | | 4,0 | 4,2 | 7,2 |
| Matéria orgânica | g kg ⁻¹ | 447,9 | 462,3 | 461,1 |
| Umidade | % | 38,1 | 42,4 | 40,1 |
| Carbono orgânico ⁽²⁾ | g kg ⁻¹ | 248,2 | 213,2 | 432,0 |
| CTC ⁽³⁾ | mmol _c kg ⁻¹ | 833,2 | 860,9 | 138,1 |
| N total ⁽⁴⁾ | mg kg ⁻¹ | 9.216 | 14.890 | 8.300 |
| CTC/C | mmol _c g ⁻¹ C | 3,4 | 4,4 | 3,1 |
| C/N | | 27,0 | 14,3 | 52,0 |
| Ácido húmico total ⁽⁵⁾ | g kg ⁻¹ C | 144,1 | 133,9 | 208,0 |

⁽¹⁾ Valores com base na matéria seca. ⁽²⁾ ⁽³⁾ (Rodella & Alcarde, 1994). ⁽⁴⁾ Kjeldahl. ⁽⁵⁾ Método ISO 5073:1999 (E).

As amostras de solo seco ao ar, peneiradas (malha de 5 mm), foram incubadas por 40 dias em sacos plásticos com as doses dos materiais orgânicos, mantendo-se a umidade a 50 % da capacidade de retenção de água do solo.

A mostarda foi escolhida em razão da alta produção de matéria verde e tolerância a teores elevados de metais pesados e B. As mudas de mostarda (*Brassica juncea* variedade Florida Broad Leaf) foram formadas em casa de vegetação e, após 15 dias da emergência, três mudas foram transplantadas para vasos com 3 dm⁻³ de solo.

A irrigação das plantas foi feita por capilaridade, técnica em que a umidade do solo é repostada à medida que a planta transpira, de um reservatório de água acoplado ao fundo do vaso. O N foi aplicado semanalmente, alternando-se as fontes nitrato de amônio e nitrato de cálcio, fornecendo-se 30 mg dm⁻³ de N por aplicação.

O corte das plantas foi feito na época de florescimento, que ocorreu aos 60 dias após o transplantio, separando raiz e parte aérea. Em seguida, a parte aérea foi lavada em água deionizada, seca em estufa (70°C) até massa constante, pesada, moída e submetida à digestão via úmida, em forno de microondas (Abreu, 1997). Os vasos foram desmontados e as raízes separadas por peneiramento. No solo foram analisados os teores de metais pesados e B. As raízes foram lavadas com água deionizada, secas, moídas e digeridas, como descrito para a parte aérea. No solo recuperado dos vasos, os metais pesados foram extraídos pela solução extratora DTPA pH 7,3 e solução 0,05 mol L⁻¹ de CaCl₂, a mesma utilizada para extrair o B do solo.

Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 95 %. Com base na matéria seca produzida por vaso (MS, g

por vaso) e na concentração dos elementos na parte aérea (CPA), em mg kg⁻¹, calculou-se a quantidade de metal e de B acumulada na parte aérea (QPA), expressa em mg/vaso.

As quantidades de elementos a serem removidas do solo (QR) em mg/vaso, foram fixadas em: B = 5,8; Zn = 725,1; Cu = 235,3; Mn = 158,9; e Pb = 27,6, os quais correspondem a 50 % dos teores disponíveis médios observados no solo dos tratamentos sem adição de materiais orgânicos.

Considerando a QPA e a QR, foi calculado o índice de remoção (R) pela fórmula: $R = QPA/QR \times 100$, expresso em %.

Com base no balanço de massa, determinou-se a eficiência da mostarda em extrair os metais pesados aplicados ao solo na presença e na ausência dos materiais orgânicos. Para isso, considerou-se que a absorção dos metais pelas plantas permaneceu constante; a produtividade permaneceu igual ao longo dos cultivos; a colheita da parte aérea não influenciou a produtividade de matéria seca da planta nos outros cultivos; e não ocorreu perda de metais por percolação (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores totais dos metais pesados e de B, extraídos por água-régia, expressos em mg kg⁻¹, foram: Zn = 747, Cu = 354, Mn = 482, Pb = 104 e B = 6,4. Considerando os valores orientadores para solos do Estado de São Paulo: Zn = 450, Cu = 200 e Pb = 72 mg kg⁻¹ (CETESB, 2005), os teores de Zn e Cu estão na situação de intervenção agrícola e o teor de Pb na situação de prevenção. Os valores de intervenção referem-se à concentração acima da qual existem

riscos potenciais, diretos e indiretos, à saúde humana. Embora não existam valores orientadores para o Estado de São Paulo, os teores de Mn e B extraídos por DTPA pH 7,3 e água quente (Quadro 2) estão superiores a 10 e 3,0 mg dm⁻³, respectivamente, sendo considerados muito altos e passíveis de causar toxicidade em plantas (Abreu et al., 2005). Dessa forma, a remediação do solo é indicada para reduzir os teores de Zn, Cu, Mn, Pb e B.

A aplicação dos materiais orgânicos influenciou algumas características do solo (Quadro 2). O pH apresentou ligeira redução de 6,8 no controle para 6,3 na maior dose de solomax e turfa, efeito este não observado para o CHM. A condutividade elétrica e o C total aumentaram com os tratamentos, sobretudo no CHM, variando de 302 a 673 µS cm⁻¹ e de 15,2 a 32,2 g kg⁻¹, respectivamente. O C solúvel, determinado no extrato de saturação do solo, foi pouco afetado pelos tratamentos.

A extração de metais do solo pelas soluções de DTPA e CaCl₂ foi influenciada pelos materiais orgânicos e pelas doses (Figuras 1 e 2), enquanto o teor de B em solução de CaCl₂ foi afetado apenas pelos materiais orgânicos (Figura 2). De modo geral, a adição dos materiais orgânicos reduziu os teores disponíveis de Zn, Cu e Pb no solo.

Comparando os teores dos metais extraídos no tratamento controle com aqueles referentes à maior dose de material orgânico, observou-se que a turfa destacou-se, reduzindo em 12 % o teor de Zn disponível. Já para o Cu e para o Pb, a maior redução (24 %) foi obtida pelo CHM. Por sua vez, o teor de Mn disponível aumentou com as doses dos materiais orgânicos, sendo esse efeito mais pronunciado nos tratamentos com solomax: 47 %. A diminuição nas formas disponíveis de Zn, Cu e Pb no solo se justifica pelo aumento na adsorção pelos constituintes sólidos do solo.

A afinidade entre cátions metálicos e ligantes orgânicos do solo segue a seguinte ordem: Cu²⁺ > Pb²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺, destacando que o Cu é o metal mais favorecido com relação à formação de complexos com os compostos orgânicos do solo (Kerndorff & Schnitzer, 1980; Ferreira & Cruz, 1991; Schnoor, 1996).

Dynia & Barbosa Filho (1993) observaram que a palha de arroz cultivado em solo de várzea reduziu a solubilidade do Cu e Zn e não afetou a solubilidade do Fe e Mn, evidenciando a formação de complexos estáveis do Cu e Zn com ligantes orgânicos liberados na decomposição da palha.

O Mn também forma complexos estáveis com ligantes orgânicos (Olomu et al., 1973; McBride, 1982),

Quadro 2. Características químicas e físico-químicas do solo após o cultivo da mostarda

| Dose de C | pH ⁽¹⁾ | CE ⁽¹⁾ | COT ⁽²⁾ | COD ⁽³⁾ | Zn ⁽⁴⁾ | Cu ⁽⁴⁾ | Mn ⁽⁴⁾ | Pb ⁽⁴⁾ | B ⁽⁵⁾ |
|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| g kg ⁻¹ | | µS cm ⁻¹ | g kg ⁻¹ | | mg kg ⁻¹ | | | | |
| Solomax | | | | | | | | | |
| 0 | 6,8 | 302 | 15,8 | 18 | 477 | 149 | 99 | 17 | 3,3 |
| 7 | 6,8 | 428 | 18,0 | 19 | 477 | 146 | 112 | 16 | 2,5 |
| 14 | 6,7 | 512 | 19,1 | 20 | 459 | 134 | 133 | 16 | 2,0 |
| 21 | 6,6 | 527 | 23,1 | 34 | 435 | 131 | 127 | 15 | 2,2 |
| 28 | 6,3 | 519 | 24,7 | 34 | 430 | 128 | 146 | 15 | 2,3 |
| Turfa | | | | | | | | | |
| 0 | 6,8 | 302 | 15,5 | 17 | 485 | 155 | 106 | 18 | 3,0 |
| 7 | 6,8 | 448 | 18,3 | 17 | 483 | 152 | 117 | 18 | 3,2 |
| 14 | 6,5 | 575 | 20,8 | 16 | 460 | 147 | 115 | 17 | 3,0 |
| 21 | 6,4 | 477 | 24,7 | 23 | 439 | 130 | 106 | 15 | 2,9 |
| 28 | 6,3 | 526 | 31,2 | 12 | 426 | 124 | 113 | 15 | 2,9 |
| CHM | | | | | | | | | |
| 0 | 6,8 | 302 | 15,2 | 18 | 488 | 166 | 113 | 20 | 5,3 |
| 7 | 6,8 | 505 | 18,5 | 17 | 491 | 155 | 124 | 19 | 3,3 |
| 14 | 6,7 | 612 | 21,3 | 15 | 495 | 144 | 132 | 18 | 3,9 |
| 21 | 6,7 | 735 | 26,4 | 16 | 484 | 137 | 138 | 16 | 4,1 |
| 28 | 6,7 | 673 | 32,2 | 24 | 470 | 127 | 133 | 15 | 4,7 |

⁽¹⁾ CE = condutividade elétrica no extrato de saturação do solo. ⁽²⁾ COT = carbono orgânico total no extrato de saturação do solo.

⁽³⁾ COD = carbono orgânico dissolvido no extrato de saturação do solo. ⁽⁴⁾ Elementos extraídos do solo pela solução de DTPA pH 7,3.

⁽⁵⁾ Elemento extraído do solo pela solução de CaCl₂ 0,05 mol L⁻¹.

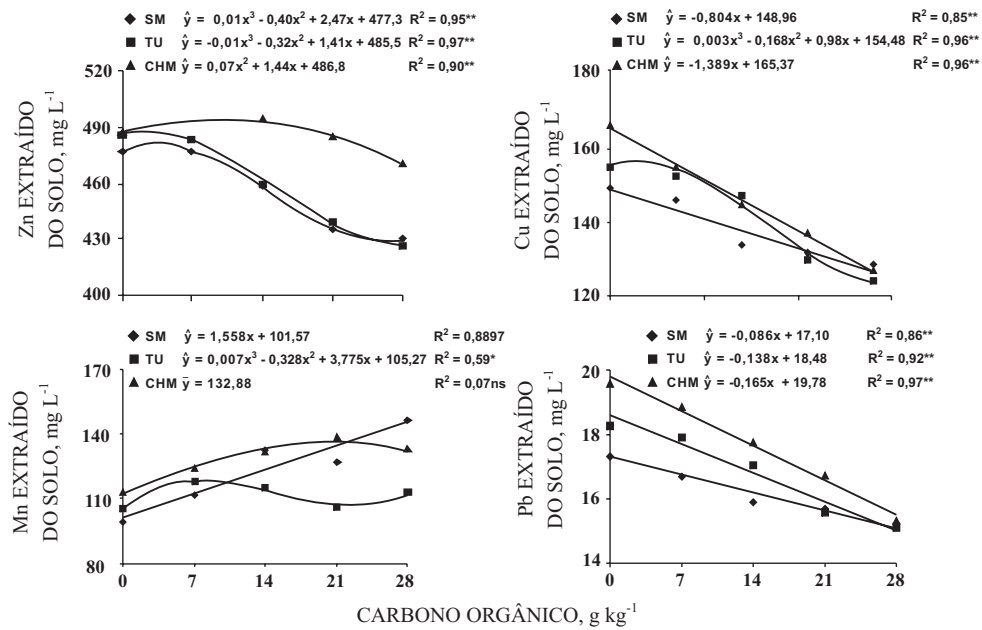


Figura 1. Teores de zinco, cobre, manganês e chumbo extraídos por DTPA em função de doses de carbono orgânico aplicadas ao solo via solomax (SM), turfa (TU) e concentrado húmico mineral (CHM). (ns) não-significativo. (**) e (*) significativos a 1 e 5 %, respectivamente.

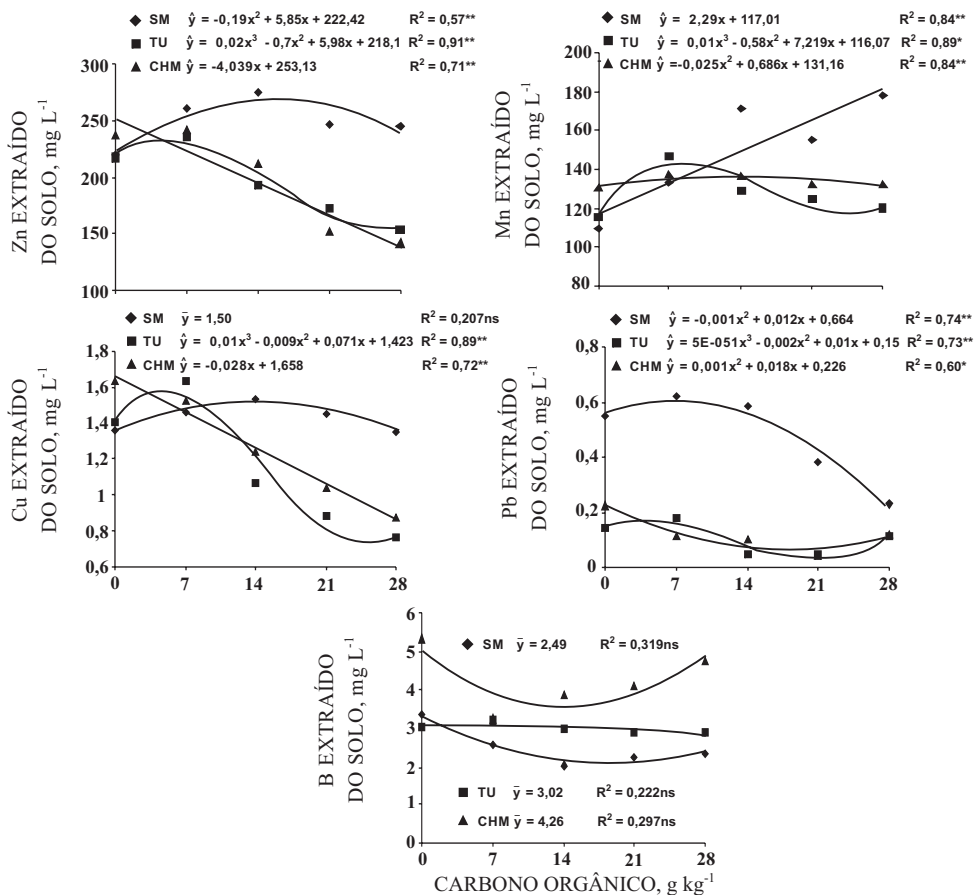


Figura 2. Teores de zinco, cobre, manganês, chumbo e boro extraídos por CaCl₂ em função de doses de carbono orgânico aplicadas via solomax (SM), turfa (TU) e concentrado húmico mineral (CHM). (ns) não-significativo. (**) e (*) significativos a 1 e 5 %, respectivamente.

porém não compete com Cu^{2+} , Zn^{2+} e outros cátions presentes em maior quantidade, como o Ca^{2+} e Mg^{2+} , pelos sítios de troca da matéria orgânica. Geralmente, a quantidade de Mn ligada à matéria orgânica é pequena quando comparada à de Zn e Cu (McGrath et al., 1988); aproximadamente 30 % do Mn na solução do solo está presente como complexos orgânicos (Olomu et al., 1973). Na maioria dos casos, a matéria orgânica afeta em menor extensão a disponibilidade do Mn do que a de Zn e, especialmente, a de Cu.

O Zn apresentou amplitude de 426 a 495 mg kg^{-1} para o DTPA e 141 a 274 mg kg^{-1} para o CaCl_2 . De acordo com Kabata-Pendias & Pendias (2001), teores de Zn no solo acima de 70 mg kg^{-1} podem ocasionar toxicidade em plantas, justificando os sintomas visuais observados neste trabalho. Comparando o comportamento dos extratores, o DTPA apresentou maior capacidade de extração que o CaCl_2 (Figuras 1 e 2), provavelmente devido à natureza salina do extrator, que apenas desloca os metais dos sítios de troca iônica do solo. Já o DTPA, por ser um agente quelante, extrai quantidade maior do teor lábil dos elementos no solo. Os menores teores de Zn foram extraídos pelo DTPA do solo tratado com solomax, seguido pela turfa e pelo CHM, sendo o mesmo comportamento verificado para o Pb (Figura 1). Entretanto, para o CaCl_2 , os menores teores de Zn extraídos do solo foram observados para o CHM e para a turfa, que apresentaram, a partir da primeira dose, tendência linear e quadrática de redução no teor disponível de Zn no solo (Figura 2). Para o Cu, os menores teores extraídos por DTPA foram verificados nos tratamentos com turfa e CHM, que apresentaram tendência linear e cúbica de redução no teor disponível do elemento no solo (Figura 1). Quanto ao Mn, os tratamentos com solomax e turfa apresentaram tendência de aumento no teor disponível no solo, tanto para o Mn extraído por DTPA quanto pelo Mn extraído por CaCl_2 (Figuras 1 e 2). Esse fato justifica o efeito aditivo do Mn na parte aérea das plantas quando adicionado o solomax ao solo, devido à formação de complexos orgânicos solúveis do metal com a matéria orgânica. Os teores de B extraídos por CaCl_2 foram significativamente afetados pelos materiais orgânicos, não sendo observado efeito de doses (Figura 2).

Sintomas visuais de toxicidade de metais pesados caracterizaram-se por clorose internerval das folhas, manchas roxas e marrom-escuras, que evoluíram para necrose das bordas e das pontas das folhas, até a necrose total das folhas. Sintomas semelhantes foram observados por Graziotti (1999), Soares (1999) e Accioly (2001), em espécies de eucalipto sob excesso de metais pesados, e por Ribeiro-Filho (2003), em mostarda. Esses sintomas nas plantas foram observados em todas as parcelas, exceto nas que receberam 28 g kg^{-1} de C, independentemente do material aplicado.

A produção média de matéria seca na parte aérea e raiz das plantas variou de 14,4 a 22,3 g na parte aérea e 1,6 a 3,6 g na raiz e não foi influenciada signi-

ficativamente pela aplicação dos materiais orgânicos. As concentrações de Zn, Cu, Mn, Pb e B na parte aérea das plantas variaram de 476 a 1.107 mg kg^{-1} de Zn, 7,2 a 25,4 mg kg^{-1} de Cu, 54 a 434 mg kg^{-1} de Mn, 14 a 21 mg kg^{-1} de chumbo e 53 a 102 mg kg^{-1} de B (Figura 3). De acordo com Kabata-Pendias & Pendias (2001), sintomas de toxicidade aparecem quando as concentrações desses elementos na planta são superiores a 100, 20, 300, 30 e 50 mg kg^{-1} , respectivamente, mostrando que os teores de Zn, Cu, Mn e B na parte aérea da mostarda superaram os limites críticos de toxicidade. Quanto aos macronutrientes, os teores variaram: N – de 31 a 69 g kg^{-1} ; P – de 9 a 21 g kg^{-1} ; K – de 20 a 30 g kg^{-1} ; Ca – de 31 a 69 g kg^{-1} ; Mg – de 2 a 6 g kg^{-1} ; e S – de 1,0 a 2,5 g kg^{-1} , os quais estão dentro da faixa esperada para a espécie, pois Raij et al. (1996) consideraram adequados para *Brassica oleracea* os intervalos de teores: 30-50 g kg^{-1} de N, 4-7 g kg^{-1} de P, 30-50 g kg^{-1} de K, 15-30 g kg^{-1} de Ca, 4-7 g kg^{-1} de Mg e 3-7 g kg^{-1} de S. Contudo, as faixas de interpretações de teores de macro e micronutrientes baseiam-se em amostragens de folhas, enquanto neste experimento os teores obtidos se referem a toda a parte aérea da planta.

Teores de Zn, Cu, Mn, Pb e B na parte aérea das plantas foram significativamente afetados pelos materiais orgânicos, porém foi observado efeito significativo também na dose para Zn, Cu e Mn (Figura 3). Realizada a análise de regressão, verificou-se tendência linear e quadrática entre o teor de Zn e a aplicação de C orgânico, com redução de 32 e 54 %, respectivamente para a turfa e o CHM, os quais foram insuficientes para reduzir o teor de Zn em nível inferior à faixa crítica de toxicidade. A concentração de Zn observada para mostarda, neste experimento, foi superior aos valores de 684 e 250 mg kg^{-1} , relatados respectivamente por Clemente et al. (2005) e Ebbs & Kochian (1998) para folhas de mostarda que crescem em solos contaminados por metais.

O Cu na parte aérea foi afetado significativamente apenas pelo solomax, com incremento linear de 13 para 19 mg kg^{-1} (Figura 3). O mesmo efeito foi verificado no Mn, que aumentou de 95 para 434 mg kg^{-1} . Os teores mais elevados de Cu e Mn na parte aérea das plantas sob aplicação do solomax poderiam ser justificados pela formação de complexos orgânicos solúveis com a matéria orgânica. Entretanto, o teor de C orgânico total (COT) e dissolvido (COD) e as concentrações de Cu e Mn na planta não foram significativos, dificultando a comprovação da formação de complexos dos elementos com a matéria orgânica.

Os complexos formados entre os metais e a fração orgânica do solo podem ser solúveis ou não, dependendo da natureza dos ligantes orgânicos. Os ácidos fúlvicos formam complexos em geral solúveis e aumentam a mobilidade do metal no solo, enquanto os complexos formados com ácidos húmicos são insolúveis, reduzindo a mobilidade do metal no solo (Kiekens, 1995). Segundo Shuman (1998), a adição de determinados

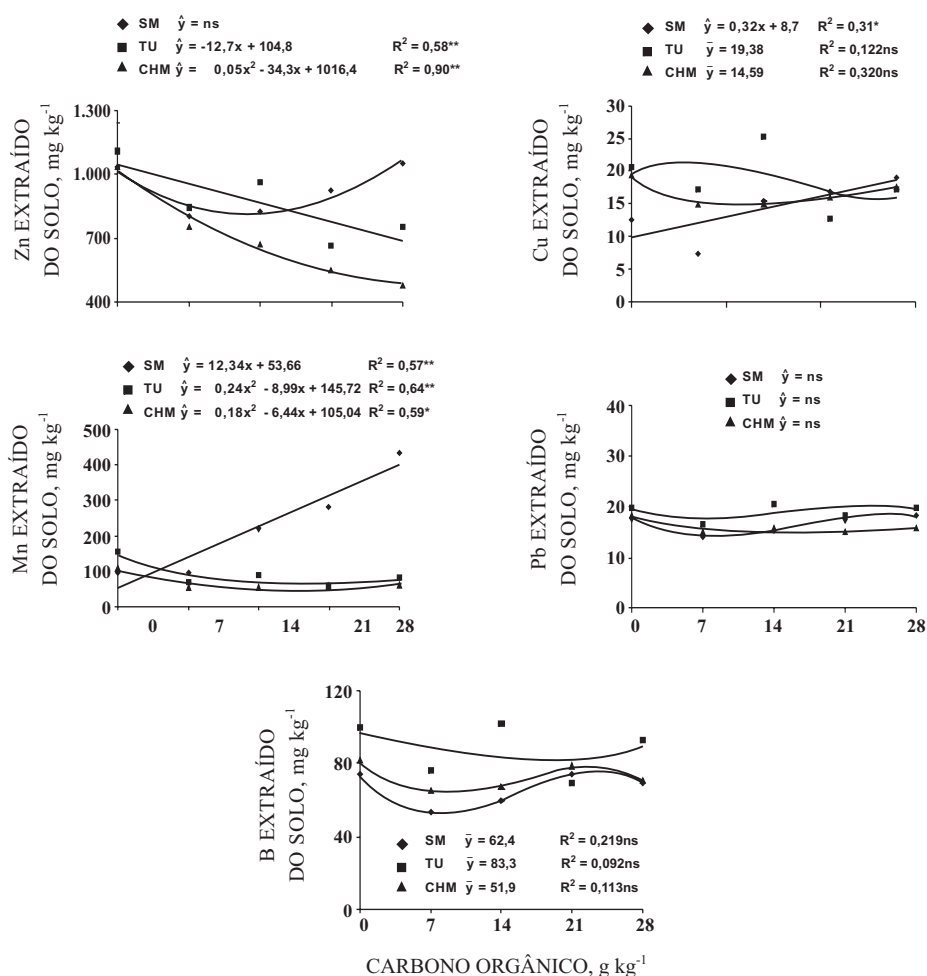


Figura 3. Teores de zinco, cobre e manganês na parte aérea da mostarda em função de doses de carbono orgânico aplicadas ao solo via solomax (SM), turfa (TU) e concentrado húmico mineral (CHM). (ns) não-significativo. (**) e (*) significativos a 1 e 5 %, respectivamente.

materiais orgânicos ao solo pode diminuir a disponibilidade de metais, redistribuindo-os das frações trocável e orgânica para formas menos disponíveis, ao passo que outros materiais orgânicos, como a cama de frango, podem aumentar a fração disponível do elemento no solo.

As aplicações de turfa e do CHM diminuíram, segundo tendência quadrática, os teores de Mn de 154 para 82 mg kg⁻¹ e de 112 para 62 mg kg⁻¹, respectivamente, representando reduções de 53 e 44 % no teor do elemento na parte aérea da mostarda (Figura 3).

A diminuição dos teores de Zn, Cu e Mn com a aplicação da turfa do CHM deve-se, provavelmente, à retenção dos elementos pela matéria orgânica mais estabilizada, constituída por compostos orgânicos de alto peso molecular (substâncias húmicas), capazes de quelatar metais (Shuman, 1999), uma vez que a maior quantidade de ácidos húmicos foi verificada no CHM, seguido pela turfa e solomax (Quadro 1).

Ross (1994) mostrou que a matéria orgânica em condições de pH 6 pode afetar a absorção de Cu pela formação de complexos estáveis com ácidos húmicos e fúlvicos, presentes na matéria orgânica, sendo a força de ligação aumentada com o incremento do grau de humificação desta.

As massas de metais pesados e B, acumulados na parte aérea da mostarda, igualmente mostraram redução nos teores dos elementos com adição de turfa e CHM e aumento com a adição de solomax (Figura 4), atestando o potencial da turfa e do CHM como agentes amenizantes da contaminação do solo por metais pesados e B e a possibilidade de uso do solomax em programas de fitoextração induzida. No entanto, esses resultados diferem dos obtidos por Ribeiro-Filho et al. (2001) com solomax e plantas-de-sabiá.

A baixa acumulação de chumbo na parte aérea da mostarda está relacionada à formação de compostos insolúveis com íons inorgânicos, à formação de

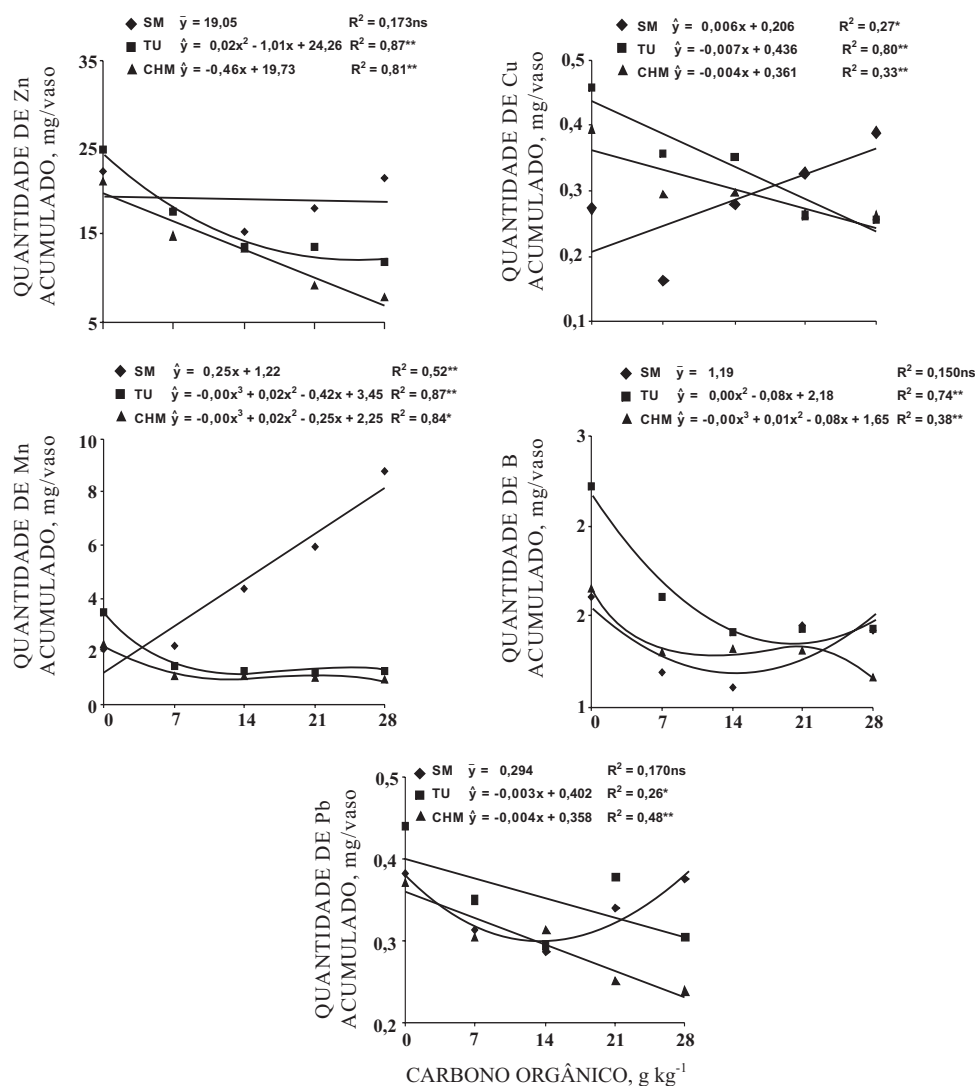


Figura 4. Quantidades acumuladas de zinco, cobre, manganês, chumbo e boro na parte aérea da mostarda em função de doses de carbono orgânico aplicadas ao solo via solomax (SM), turfa (TU) e concentrado húmico mineral (CHM). (ns) não-significativo. (***) e (*) significativos a 1 e 5 %, respectivamente.

complexos com a matéria orgânica ou ao fato de ele se encontrar na forma hidrolisada (Gregson & Alloway, 1984; Ross, 1994; Walker et al., 2004).

Os teores de metais pesados nas raízes das plantas foram inferiores aos encontrados na parte aérea, com exceção do Cu. Os teores variaram de 128 a 397 mg kg⁻¹ para Zn, 5 a 88 mg kg⁻¹ para Cu, 6 a 72 mg kg⁻¹ para Mn e 0,77 a 27 mg kg⁻¹ para Pb. Os teores de Zn e Cu estão dentro da faixa considerada fitotóxica para várias espécies (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Dos materiais avaliados, o solomax proporcionou os maiores teores dos elementos na matéria seca da raiz, reafirmando a hipótese de formação de complexos solúveis com a matéria orgânica.

A aplicação da turfa e do CHM ao solo contaminado reduziu o valor do índice de remoção R da mostarda, tanto para os metais pesados quanto para o B,

aumentando o tempo necessário para reduzir os teores disponíveis dos elementos no solo (Quadro 3). Com base na maior dose utilizada, a aplicação da turfa aumentou em oito anos e a do CHM em 14 anos o tempo necessário para reduzir o teor disponível de Zn do solo, enquanto o solomax praticamente não afetou a eficiência da mostarda. A mesma tendência foi observada em Pb e B, mas para Cu e Mn o efeito foi contrário. A aplicação de solomax aumentou a eficiência da mostarda em remover o Cu e Mn do solo, e o tempo necessário para promover a redução dos teores disponíveis dos elementos caiu de 217 para 151 e de 19 para 5 anos, respectivamente. Esses resultados reafirmam o potencial da turfa e do CHM como agentes amenizantes da contaminação do solo por metais pesados e B e do solomax em programas de fitoextração induzida para Cu e Mn.

Quadro 3. Eficiência da mostarda em remover Zn, Cu, Mn, Pb e B de um solo contaminado tratado com solomax, turfa e concentrado húmico mineral (CHM)

| Dose de C | Zn | Cu | Mn | Pb | B |
|--------------------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| g kg ⁻¹ | % | | | | |
| | Solomax | | | | |
| 0 | 3,1 (8) | 0,1 (217) | 1,3 (19) | 1,4 (18) | 27,7 (<1) |
| 7 | 2,5 (10) | 0,1 (363) | 1,4 (18) | 1,1 (22) | 20,5 (<1) |
| 14 | 2,1 (12) | 0,1 (211) | 2,7 (9) | 1,0 (24) | 19,1 (<1) |
| 21 | 2,5 (10) | 0,1 (180) | 3,7 (7) | 1,2 (20) | 25,1 (<1) |
| 28 | 3,0 (8) | 0,2 (151) | 5,5 (5) | 1,4 (18) | 24,6 (<1) |
| | Turfa | | | | |
| 0 | 3,4 (7) | 0,2 (129) | 2,2 (11) | 1,6 (16) | 38,3 (<1) |
| 7 | 2,4 (10) | 0,2 (164) | 0,9 (27) | 1,3 (20) | 27,8 (<1) |
| 14 | 1,9 (13) | 0,1 (168) | 0,8 (32) | 1,1 (23) | 24,5 (<1) |
| 21 | 1,9 (13) | 0,1 (225) | 0,8 (33) | 1,4 (18) | 24,7 (<1) |
| 28 | 1,6 (15) | 0,1 (229) | 0,8 (32) | 1,1 (23) | 24,7 (<1) |
| | CHM | | | | |
| 0 | 2,9 (9) | 0,2 (149) | 1,4 (18) | 1,3 (19) | 28,6 (<1) |
| 7 | 2,1(12) | 0,1 (199) | 0,7 (37) | 1,1 (23) | 22,5 (<1) |
| 14 | 1,8 (14) | 0,1 (199) | 0,7 (37) | 1,1 (22) | 22,7 (<1) |
| 21 | 1,3 (20) | 0,1 (222) | 0,6 (40) | 0,9 (27) | 22,6 (<1) |
| 28 | 1,1(23) | 0,1 (224) | 0,6 (44) | 0,9 (29) | 20,0 (<1) |

Entre parênteses: tempo, em anos, necessário para reduzir em 50 % os teores médios dos metais pesados extraídos por DTPA pH 7,3 e boro extraído por CaCl₂ 0,05 mol L⁻¹, adotando-se quatro ciclos anuais de cultivo.

CONCLUSÕES

1. A turfa e o CHM atuaram como amenizantes de toxicidade de Zn, Cu, Mn, Pb e B em solo contaminado, reduzindo os efeitos tóxicos e favorecendo o desenvolvimento de mostarda.

2. O solomax favoreceu o acúmulo de Mn e Cu na parte aérea da mostarda, podendo ser utilizado em programas de fitoextração induzida.

3. A mostarda é uma planta promissora para ser utilizada em programas de fitoextração.

LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A.; RAIJ, B.van; ABREU, M.F. & GONZALEZ, A.P. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron. *Sci. Agric.*, 62:564-571, 2005.
- ABREU, M.F. Extração e determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônomo. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 135p. (Tese de Doutorado)
- ACCIOLO, A.M.A. & SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.299-351.
- ACCIOLO, A.M.A. Amenizantes e estratégias para o estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2001. 170p. (Tese de Doutorado)
- ALKORTA, I. & GARBISU, C. Phytoremediation of organic contaminants. *Biores. Technol.*, 79:273-276, 2001.
- CHEN, Y. & AVIAD, T. Effects of humic substances on plant growth. In: MCCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOLM, R.L. & BLOOM, P.R. Humic substances in soil and crop sciences. Madison, American Society of Agronomy e Soil Science Society of America, 1990. p.161-186.
- CLEMENTE, R.; WALKER, D.J. & BERNAL, M.P. Uptake of heavy metals and As by *Brassica juncea* grown in a contaminated soil in Aznalcollar (Spain): The effect of soil amendments. *Environ. Poll.*, 138:46-58, 2005.
- CLEMENTE, R.; WALKER, D.J.; ROIG, A. & BERNAL, M.P. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcollar (Spain). *Biodegradation*, 14:199-205, 2003.

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 15 jan. 2003.
- CONNER, J.R. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. New York, Van Nostrand Reinhold, 1990. p.692.
- DYNIA, J.F. & BARBOSA FILHO, M.P. Alterações de pH, Eh e disponibilidade de micronutrientes para arroz irrigado em um solo de várzea tratado com calcário e palha de arroz em casa de vegetação. R. Bras. Ci. Solo, 17:67-74, 1993.
- EBBS, S.D. & KOCHIAN, L.V. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*) and Indian mustard (*Brassica juncea*). Environ. Sci. Technol., 32:802-806, 1998.
- FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P. Micronutrientes na agricultura. Piracicaba, POTAFÓS; CNPq, 1991. 734p.
- FRANCHI, J.G.; SIGOLO, J.B. & LIMA, J.R.B. Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas – metodologia para avaliação laboratorial. R. Bras. Geoc., 33:255-262, 2003.
- GRAZIOTTI, P.H. Comportamento de fungos ectomicorrízicos, *Acacia mangium* e espécies de *Pinus* e *Eucalyptus* em solo contaminado por metais pesados. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 1999. 177p. (Tese de Doutorado)
- GREGSON, S. & ALLOWAY, B.J. Gel permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions of heavily polluted soils. J. Soil Sci., 35:55-61, 1984.
- INTERNATIONAL STANDART ORGANIZATION – ISO. Brown coals and lignites – determination of humic acids. 2.ed. Geneve, 1999. (ISO 5073: 1999 (E)).
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 331p.
- KERNDORFF, H. & SCHNITZER, M. Sorption of metals on humic acid. Anal. Chim. Acta, 44:1701-1708, 1980.
- KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy metals in soils. London, Blackie Academic, 1995. p.284-303.
- KOS, B. & LESTAN, D. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers. Environ. Sci. Technol., 37:624-629, 2003.
- LOGAN, T.J. Reclamation of chemically degraded soils. Adv. Soil Sci., 17:13-35, 1992.
- McBRIDE, M. Electron spin resonance investigation of Mn²⁺ complexation in natural and synthetic organics. Soil Sci. Soc. Am. J., 46:1137-1143, 1982.
- McGRATH, S.P.; SANDERS, J.R. & SHALABY, M.H. The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper. Geoderma, 42:177-188, 1988.
- MEAGHER, R.B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. Curr. Opin. Plant Biol., 3:153-162, 2000.
- NUNES, R.A.; SHULGIN, A.I.; BROCCCHI, E.A. & FALLER, M.C.K. Humic substances applied to the purification of the wastewater from INGA Brazilian zinc company. In: INTERNATIONAL MEETING OF IHSS, 12., São Pedro, 2004. Proceedings. São Paulo, Embrapa, 2004. 788p.
- OLOMU, M.O.; RACZ, G.J. & CHO, C.M. Effect of flooding on the Eh, pH, and concentrations of Fe and Mn in several Manitoba soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37:220-224, 1973.
- 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. 285p. (Boletim Técnico, 100)
- RIBEIRO FILHO, M.R. Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxicidade de metais pesados no solo. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2003.102p. (Tese de Doutorado)
- RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N. & SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. R. Bras. Ci. Solo, 25:495-507, 2001.
- RODELLA, A.A. & ALCARDE, J.C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. Sci. Agric., 51:556-562, 1994.
- ROSS, S.M. The meaning of metal toxicity in soil-plant systems In: ROSS, S.M., ed. Toxic metals in soil-plant systems. New York, Wiley, 1994. p.27-61.
- SALT, D.E.; SMITH, R.D. & RASKIN, I. Phytoremediation. Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Molec. Biol., 49:643-668, 1998.
- SCHNOOR, J.L. Environmental modeling. New York, Wiley, 1996.
- SHUMAN, L.M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 29:2939-2952, 1998.
- SHUMAN, L.M. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. J. Environ. Qual., 28:1442-1447, 1999.
- SOARES, C.R.F.S. Toxidez de zinco, cobre, cádmio e chumbo para eucalipto em solução nutritiva. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 1999.132p. (Tese de Mestrado)

- TAN, K.H. Principles of soil chemistry. 2.ed. New York, Marcel Dekker, 1993. 362p.
- TOTH, A. Utilization of peatland for purification and emplacement of communal sewage mud. In: INTERNATIONAL PEAT CONGRESS, 6., Dunluth, 1980. Proceedings. Minnesota, Fisher, 1980. p.711-712.
- VILAR, T.B. Efeito da turfa na descontaminação de solos com cádmio recorrendo a plantações de sorgo. Lisboa, Instituto Superior Técnico, 2002. 54p. (Monografia para Licenciatura em Engenharia do Ambiente)
- WALKER, D.J.; CLEMENTE, R. & BERNAL, M.P. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyretic mine waste. Chemosphere, 57:215-224, 2004.
- ZHIPEI, Z.; JUNLU, Y.; ZENGHUI, W. & PIYA, C. A preliminary study of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ e Cr²⁺ from wastewaters with several chinese peats. In: INTERNATIONAL PEAT CONGRESS, 7., Dublin, 1984. Proceedings. Dublin, 1984. p.147-152.