

USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM CÁDMIO E ZINCO

USE OF INDUSTRIAL WASTE TO REDUCE THE TOXICITY OF CADMIUM AND ZINC IN CONTAMINATED SOILS

Marcio Osvaldo Lima Magalhães¹ Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho² Nelson Mazur²

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização de dois resíduos industriais na redução de disponibilidade de zinco e cádmio em solo contaminado. O experimento foi conduzido em casa de vegetação na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro por 225 dias, utilizando-se um substrato contaminado com zinco e cádmio, coletado no pátio de minério do Porto de Itaguaí, e próximo ao local de disposição de resíduo perigoso da Cia Mercantil e Industrial Ingá em Itaguaí, RJ. O 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 *Eucalyptus urophylla*, foram feitas coletas do substrato em cada unidade experimental para determinação das frações biodisponíveis (extraído com $MgCl_2$) e a não disponível. O substrato não tratado apresentava alto teor de cádmio e zinco na fração biodisponível. Os tratamentos causaram uma redução na disponibilidade desses elementos no solo, evidenciado na absorção diferenciada pelas plantas. Por causa da maior disponibilidade do cádmio e zinco no solo sem adição dos inertizantes, as plantas não resistiram aos altos teores desses elementos e morreram 30 dias após a implantação do experimento. A produção de massa seca foi influenciada positivamente pela aplicação dos agentes inertizantes, apresentando melhor resposta na maior dose de escória de aciaria. A maior dose também propiciou as menores concentrações dos elementos nas plantas, sem provocar deficiência do micronutriente zinco e mantendo o cádmio a níveis não tóxicos para as espécies de eucalipto. Apesar de apresentar menores concentrações de cádmio na dose de 6% de Escória de Aciaria, essa dose resultou na maior extração desse elemento pelas plantas.

Palavras-chave: fitorremediação; inertizantes; árvores e metais pesados.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the use of two types of industrial waste to reduce availability of zinc and cadmium in contaminated soil. The experiment was conducted in a greenhouse at the Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro during 225 days, using a substrate contaminated with zinc and cadmium, collected from the yard of the Itaguaí Port Mining Industry, and near the site of disposal of hazardous waste from two industries, Cia Mercantil and Industrial Inga in Itaguaí. The substrate was treated with two inerting agents: an industrial residue with characteristic alkaline (Slag of Melt Shop) in two doses, 4% and 6%, and a high content of iron oxide as adsorbent (lamination of scale) in a single dose of 1%. After planting the seedlings of *Eucalyptus urophylla*, substrate was collected from each experimental unit to determine the bioavailable and unavailable fractions (extracted with $MgCl_2$). The substrate, untreated, had a high content of cadmium and zinc in the bioavailable fraction. The treatments caused a reduction in the availability of these elements in the soil, as evidenced in the differential absorption by plants. Due to the increased availability of cadmium and zinc in the soil without the addition of inerting agents, plants did not survive the high levels of these elements, and died 30 days after implantation of the experiment. The dry matter yield was positively influenced by the application of inerting agents, showing better response at higher

1. Engenheiro Agrônomo, Doutorando pelo Programa de Pós-graduação em Agronomia, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, km 7, CEP 23 890-000, Seropédica (RJ). marciomagalhaes@gmail.com

2. Engenheiro Agrônomo, Dr. Professor Departamento de Solos, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, km 7, CEP 23 890-000, Seropédica (RJ). nelmoura@ufrj.br/nelmazur@ufrj.br
Recebido para publicação em 6/07/2009 e aceito em 10/08/2010

slag. The highest dose also gave the lowest concentrations of elements in plants without causing nutrient deficiency of zinc and cadmium, maintaining levels that are not toxic to the species of eucalyptus. Although showing lower concentrations of cadmium at 6% Melt Shop Slag, this dose resulted in greater extraction of this element by plants.

Keywords: phytoremediation; inerting agents; trees and heavy metals.

INTRODUÇÃO

A recuperação de 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. Atualmente, há considerável interesse no desenvolvimento de estratégias que sejam eficientes e duráveis, na remediação de solos contaminados com metais pesados (SANTOS et al., 2007).

A imobilização química é uma técnica que reduz a toxicidade dos metais pesados no solo por meio da redução da biodisponibilidade e mobilidade, provocadas por reações de adsorção e/ou precipitação (BASTA e MCGOWEN, 2004), sendo sua eficiência comprovada para remediação de solos contaminados com metais pesados (CASTALDI et al., 2005, MESQUITA, 2006). Vários trabalhos têm descrito diversas formas de realizar a imobilização química, entre elas, utilização de matéria orgânica (CASTALDI et al., 2005), carbonatos de cálcio e magnésio, e óxidos de cálcio (DEROME, 2000 e LOMBI et al., 2002), além de resíduos industriais com características alcalinas, como escórias de siderurgia (CHEN et al., 2000). A Escória de aciaria é um subproduto da produção do aço sendo, portanto, resultado da agregação de diversos elementos que não devem estar presentes no material aço. Tem como características marcantes ser composta de, sobretudo, de silicatos de cálcio e magnésio (PEREIRA, 2009). 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, especialmente, por Wustita (FeO), Hematita (Fe₂O₃) e Magnetita (Fe₃O₄) (MAGALHÃES, 2008).

A fitoremediação consiste numa técnica de baixo custo, a qual envolve plantas, sendo considerada como uma técnica promissora de reabilitação de áreas contaminadas com metais pesados (GARBUSI et al., 2002; KAMNEV, 2003; SANTOS et al., 2007). Espécies arbóreas podem acumular metais pesados na sua biomassa (GRAZZIOTTI, 2003) e reduzir a toxicidade e lixiviação desses metais tóxicos, pelo

maior desenvolvimento do sistema radicular, sendo esse mecanismo conhecido como fitoestabilização (GRAZZIOTTI, 2003; BRUNNER et al., 2008).

Em razão das características de crescimento rápido, sistema radicular bastante desenvolvido e facilidade de adaptação a condições de estresse (DELL e DAPING, 1995), o eucalipto apresenta-se com potencial para o emprego, em programas de recuperação de áreas contaminadas por metais pesados (ABOUELKHAIR et al., 1995; ACCIOLY, 2001, PYATT, 2001; GRAZZIOTTI, 2003).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remediação de um solo contaminado com Cd e Zn, proveniente de escavações de solo localizado próximo ao porto de Itaguaí, e da Baía de Sepetiba, Itaguaí, RJ com Cd e Zn, mediante as técnicas de imobilização química utilizando como agentes amenizantes os resíduos industriais Escória de Aciaria e Carepa de Laminação.

MATERIAL E MÉTODOS

O substrato é proveniente de escavações do solo localizado no pátio de minério do porto de Itaguaí, e da Baía de Sepetiba, Itaguaí, RJ. O material removido do pátio de minério é oriundo de aterro hidráulico de diferentes origens e profundidades da Baía de Sepetiba e disposto em pilhas, com altura de 2 m, em uma área localizada muito próxima do aterro de resíduos perigosos, com elevadas concentrações de cádmio e zinco, gerados pela Cia Mercantil e Industrial Ingá.

As amostras do solo contaminado foram coletadas nas pilhas segundo a ABNT/NBR 10.007(2004) Após coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas em malha de 2 mm e homogeneizadas. Para determinação das concentrações pseudototais de cádmio e zinco, as amostras foram trituradas em almofariz de ágata, e, posteriormente, realizada digestão com água régia (ISO 11466, 1995). 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 são apresentados na Tabela 1.

Para realizar a imobilização química, foram

utilizados como inertizantes dois resíduos gerados pela Companhia Siderúrgica Nacional – CSN: um com característica alcalina; Escória de Aciaria (41,87% de CaO; 4,63% de MgO; 35,54% de SiO), e outro, como adsorvente; Carepa de Laminação com alto teor de ferro (76,44% de Fe).

Posteriormente, para se definir a proporção adequada do resíduo inertizante alcalino (Escória de Aciaria), foi realizada uma curva de neutralização, que consistiu em adicionar quantidades crescentes de Escória de Aciaria, ao solo contaminado, na proporção de: 1; 2; 3; 4; 5, e 6% do resíduo alcalino. Essa mistura permaneceu incubada a 70% da capacidade de campo por 7 dias até a estabilização do pH. Verificou-se que, para atingir os valores de pH 6 e 7, era necessário adicionar as doses de 4 e 6% de Escória de Aciaria respectivamente. Para avaliar o potencial do resíduo Carepa de Laminação na adsorção de Cd e Zn, foram construídas isoterma de adsorção para esses elementos, utilizando-se o modelo de Langmuir e determinado os valores de adsorção máxima que foram: 400 mg kg⁻¹ para o Cd e 454,5 mg kg⁻¹ para o Zn. Em função desses valores definiu-se a dose de 1% para o resíduo Carepa de Laminação.

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. A instalação das unidades experimentais seguiu o delineamento inteiramente casualizado composto por três tratamentos e quatro repetições, com cultivo de uma espécie de eucalipto. Foram preparadas 12 unidades experimentais em vasos de 5 litros com o posterior transplantio das mudas de *Eucalyptus urophylla*. As unidades experimentais utilizadas foram: T 1 – Substrato (testemunha), T 2 – Substrato + 4% EA + 1% CL e T 3 – Substrato + 6% EA + 1% CL, onde, E.A (Escória de Aciaria) e CL (Carepa de Laminação).

O solo contaminado foi seco ao ar, destorroado, peneirado em tamis de malha de 4,5 mm e homogeneizado. Os resíduos Escória de Aciaria e Carepa de Laminação foram misturados

ao substrato, manualmente, dentro de sacos plásticos para que ocorresse sua homogeneização e em seguida foram incubados a 70% da capacidade de campo durante um período de 30 dias. As mudas de *Eucalyptus urophylla* estavam com idade aproximada de 120 dias e foram obtidas no Instituto de Floresta da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Após a incubação, os solos nos diferentes tratamentos, foram acomodados em potes plásticos com volume de 8 L e levados para casa de vegetação e, posteriormente, realizado o transplantio das mudas de *Eucalyptus urophylla*. As plantas permaneceram em casa de vegetação por 225 dias após o transplantio, sendo a idade das plantas no final do experimento de, aproximadamente, um ano.

Os macronutrientes foram adicionados ao substrato por fertirrigação utilizando solução nutritiva de Hoagland e Arnon N. 2 a ¼ de força iônica, mantendo-se a 70% da capacidade de campo.

As concentrações de Cd e Zn foram avaliadas nas frações biodisponível e não biodisponível. A fração biodisponível foi determinada utilizando o extrator cloreto de magnésio a 1 mol L⁻¹. As concentrações pseudototais foram determinadas por meio de digestão com água regia (ISO 11466,1995). A fração não biodisponível foi calculada pela diferença entre os teores pseudototais e a quantidade extraída com cloreto de magnésio. Nos extratos obtidos, foram determinadas as concentrações de Cd e Zn, por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se o equipamento VARIAN- AA600 com LD (mg kg⁻¹) de 0,12 para Cd e 0,20 para Zn, e LQ (mg kg⁻¹) de 0,5 para Cd e 0,7 para Zn.

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 transplantio, com avaliações subsequentes em intervalos de 15 dias. Para o ajuste das equações de crescimento optou-se pelo método da regressão linear, que estima os parâmetros através de processos de mínimos quadrados.

TABELA 1: Características químicas e teor de argila do substrato utilizado no experimento.

TABLE 1: Characteristics of the chemical substrate used in the experiment.

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	S	T	V	m ¹	n ²	pH	Corg	Argila
cmolc dm ⁻³										%		g kg ⁻¹	
7,8	15,8	6,2	0,4	7,4	2,6	30,2	37,6	80	7,9274	21	4,4	23,9	310

Em que: ¹Saturação por Al; ²Saturação por Na.

As plantas foram coletadas com aproximadamente 12 meses (idade de 120 dias das mudas mais 225 dias na casa de vegetação). Após a coleta, as plantas foram separadas em raiz, caule e folhas, e, posteriormente, lavadas em água deionizada. Foram deixadas para secagem em temperatura ambiente por 1 dia e, posteriormente, secas em estufa à temperatura de 70°C até atingirem peso constante. O material para digestão foi obtido após moagem tanto das folhas, caule e das raízes, em moinho tipo Willey com malha de 2 mm.

As concentrações de Cd e Zn foram determinadas com base na digestão nitroperclórica, na proporção de 6:1, pelo método de Tedesco et al., (1995).

Nos extratos obtidos, foram determinadas as concentrações de Cd e Zn, por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se o equipamento VARIAN - AA600. Com base nas concentrações e produção de matéria seca, calcularam-se as quantidades acumuladas dos metais pesados nas raízes, caule e folhas.

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. Os dados originais, exceto matéria seca, 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).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações pseudototais de Cd e Zn (Tabela 2) no solo contaminado estiveram acima do valor de Intervenção, considerando-se o cenário área Agrícola e/ou de Proteção Máxima (CETESB, 2005). Para o Cd as concentrações encontradas foram cerca de três vezes e para o Zn 13 vezes superior ao valor de Intervenção, evidenciando, dessa forma, que o substrato apresentava elevada contaminação, e indicando a necessidade de intervenção.

Verifica-se que, no solo contaminado, mais de 60% do cádmio e 30% do zinco total encontram-se na forma biodisponível (Figura 1), provavelmente, em consequência do baixo pH que favorece a solubilização dos metais pesados (BOSE e BHATTACHARYYA, 2008).

Na menor dose de Escória de Aciaria (4%), os teores de cádmio na fração biodisponível foram

reduzidos para 30% do total e abaixo dos 20% para a maior dose (6%), sendo essa redução significativa entre as doses de Escória de Aciaria (Figura 1). Também se observa uma significativa redução, nos teores de zinco nas formas de maior biodisponibilidade, com a aplicação dos resíduos inertizantes. Na menor dose de Escória (4%) o teor de Zn foi reduzido para 5% do total, e na maior dose (6%) para 2% do total. Essa redução, possivelmente, por causa do aumento do pH (GUPTA e SINHA, 2007) proporcionado pela adição de Escória de Aciaria favorecendo a precipitação e a adsorção, pelo aumento de carga líquida negativa na superfície de óxidos de Fe, Mn e Al (LOMBI et al., 2002). como também do uso da Carepa de Laminação que, provavelmente, proporcionou uma maior adsorção específica do Cd e do Zn. Como as reações de precipitação, complexação e adsorção de metais pesados são favorecidas pela elevação do pH (LOMBI et al., 2002; SPOSITO, 2008.), a adição dos inertizantes favoreceu transferência do Cd e Zn da forma biodisponível para a forma não biodisponível.

O decréscimo nos teores de Cd e Zn na fração biodisponível foi acompanhado com o aumento da fração não disponível. Verifica-se que no solo contaminado, não tratado, que apenas 40% do total de Cd e aproximadamente de 70% do Zn está sob a forma não disponível. A adição dos resíduos inertizantes proporcionou aumento nos teores na fase não disponível desses elementos. Para o Zn os teores nessa fração atingiram valores superiores a 90% do total. Dessa forma, a aplicação dos resíduos inertizantes foram eficientes, pois proporcionaram a associação do Cd e do Zn a frações químicas mais estáveis, logo, de menor solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade (SU e WONG, 2004).

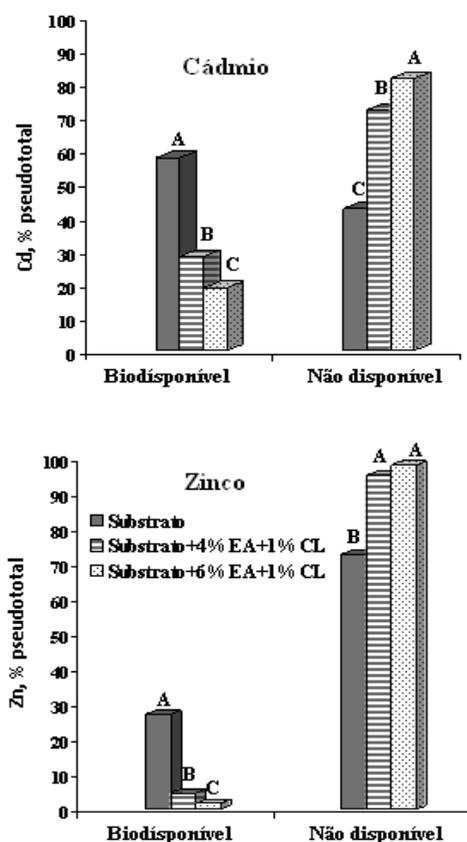
Observa-se que o cultivo no substrato sem adição de Escória de Aciaria e Carepa de Laminação, i.e no tratamento 1, a espécie *Eucalyptus urophylla* não tolerou as concentrações elevadas dos elementos na fração biodisponível (Tabela 2), e morreram aos 30 dias após a implantação do experimento. Nesse tratamento, as plantas apresentaram, antes de morrerem, sintomas como: curvatura vertical das folhas, morte das gemas apicais e perda das folhas, sintomas também encontrados por SOARES et al. (2005). O baixo valor de pH observado nesse tratamento, em torno de 4,4 (Tabela 1), favoreceu a maior biodisponibilidade do Cd e Zn, evidenciados na figura 1, tornando-se assim mais biodisponíveis e sendo esses níveis, possivelmente, fitotóxicos para as plantas. A fitotoxicidade causada por Cd e Zn pode causar várias respostas de estresse, em paralelo e/ou eventos consecutivos manifestados

TABELA 2: Valores de pH (H₂O) e concentração total de Cd e Zn no substrato e inertizantes.

TABLE 2: Values of pH (H₂O) and concentration of Cd and Zn in the substrate and inerting agents.

Resíduo	Cd	Zn
	mg kg ⁻¹	
Solo escavado	9,80 (3,0) ¹	5761,2 (450,0) ¹
Escória de Aciaria	1,6	172,3
Carepa de Laminação	2,1	496,6

Em que: ¹Valores de intervenção cenário agrícola APMAx (segundo CETESB, 2005).



(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).

FIGURA 1: Percentagem do pseudototal de Cd e Zn nas formas biodisponível e não disponível em função dos diferentes tratamentos.

FIGURE 1: Percentage of total Cd and Zn bioavailable and not available forms in the various treatments.

por sintomas visíveis, como a inibição do crescimento, danos ou clorose (PAVLÍKOVÁ et al., 2008). De acordo com Gichner et al. (2006), um alto teor de Cd e Zn no solo pode inibir o crescimento de plantas, em comparação com plantas em solos não poluídos.

Muitos trabalhos têm caracterizado os danos fisiológicos provocados pelo excesso de metais pesados em plantas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001), e relatam como efeitos tóxicos, sobretudo 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 (LIMA et al., 2006, GICHNER et al., 2006, GUO et al., 2007, WANG et al., 2008).

Conforme a análise de crescimento, utilizando os parâmetros altura e diâmetro dos *Eucalyptus urophylla* (Figura 2), a produção de matéria seca total (Tabela 3) foi influenciada pela adição dos resíduos (alcalino e adsorvente), visto que houve um efeito positivo e significativo. A adição dos resíduos evidenciou efeitos amenizantes, demonstrado pela morte das plantas no tratamento 1 e pelo desenvolvimento das plantas nos tratamentos 2 e 3 (Figura 2).

Verifica-se que há uma diferenciação, para todos os parâmetros avaliados, entre a maior e a menor dose de Escória de Aciaria, sendo essa diferença significativa (Tabela 3). No tratamento 3 houve um aumento de produção de 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 3). Essa diferenciação entre os tratamentos foi provocada, possivelmente, pela menor biodisponibilidade dos metais no tratamento 3, em relação ao tratamento 2, apresentado na figura 1.

A produção de raízes é uma característica importante para as espécies utilizadas na fitoestabilização de áreas contaminadas com metais pesados (CARNEIRO et al., 2002), pois acumula metais na sua biomassa, protege o solo da erosão, reduz a lixiviação, favorece a agregação e a atividade microbiana do solo (CASTALDI et al., 2005).

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).

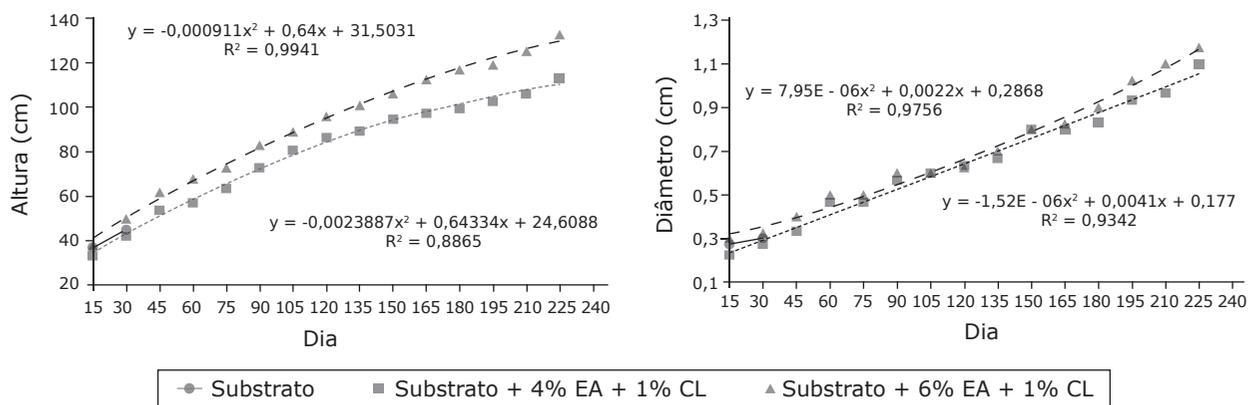


FIGURA 2: Altura e diâmetro do *Eucalyptus urophylla* cultivado em substrato contaminado com cádmio e zinco, submetido a dois tratamentos. EA, Escória de Aciaria; CL, Carepa de Laminação; Dia, dias após o plantio.

FIGURE 2: Height and diameter of *Eucalyptus urophylla* grown in a substrate contaminated with cadmium and zinc, subjected to two treatments. EA, of Slag; CL, russeting, Dia, days after planting.

TABELA 3: Matéria seca (g) do *Eucalyptus urophylla* cultivado em substrato contaminados com metais pesados.

TABLE 3: Dry matter (g) of *Eucalyptus urophylla* grown in substrate contaminated with heavy metals.

Tratamento	Matéria Seca (g)							
	Folha		Caule		Raiz		Total	
T1	0,9	C	0,7	C	0,5	C	2,2	C
T2	28,1	B	22,8	B	16,1	B	67,0	B
T3	34,1	A	30,5	A	25,6	A	90,2	A

Em que: Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. 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 Cd e de Zn nas plantas de eucalipto (Tabela 4) foram influenciadas pela aplicação das doses de Escória de Aciaria e de Carepa de Laminação. No tratamento 1, as plantas morreram aos 30 dias após o transplante, e apresentaram teores de Cd nas folhas de 16,3 mg kg⁻¹. Esses valores são superiores em nível crítico de toxicidade encontrado por SOARES et al., (2005), para Cd na mesma espécie, que foi 10,8 mg kg⁻¹. No tratamento 2, observa-se também que o valor é bem próximo ao nível crítico de toxicidade (Tabela 4). Verifica-se que as concentrações de cádmio nas folhas, foram de 5,7 mg kg⁻¹, no tratamento 3, menor significativamente do que no tratamento 2. Para o *Eucalyptus 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.

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 CASTALDI et al., (2005). Esses autores evidenciaram que as alterações químicas ocorridas em solos contaminados, com aplicação de amenizantes do solo, levaram a uma redução na concentração de Cd e Zn na parte aérea da espécie *Lupinus albus* L., cv. Multitalia.

As concentrações de Cd nas raízes também diminuíram com a aplicação dos resíduos, sendo a diferença significativa entre a menor e a maior dose de Escória de Aciaria. Mesmo ocorrendo a redução nas concentrações de Cd nas raízes, os valores foram superiores aos encontrados na parte aérea, que pode ser explicado pela menor produção de matéria seca nas raízes em relação à parte aérea (ACCIOLY et al., 2004)

TABELA 4: Teores (mg kg⁻¹) e acúmulo (µg planta⁻¹) de Cd e Zn nas folhas, caule, raiz e total, por plantas de *Eucalyptus urophylla* em função dos tratamentos.TABLE 4: Content (mg kg⁻¹) and accumulation (µg planta⁻¹) of Cd and Zn in leaves, stems, roots and total, with plants of *Eucalyptus urophylla* in terms of treatments.

Tratamentos	Teores (mg kg ⁻¹)							
	Cádmio				Zinco			
	Folha	Caule	Raiz		Folha	Caule	Raiz	
T1	16,3 A	16,9 A	16,3 A		4590,7 A	2749,4 A	6137,3 A	
T2	9,0 B	6 B	9,0 B		78 B	63,9 B	676,2 B	
T3	5,7 C	4,1 C	5,7 C		45,2 C	41,7 B	412,5 C	

Tratamentos	Acúmulo (µg planta ⁻¹)								
	Cádmio				Zinco				
	Folha	Caule	Raiz		Total	Folha	Caule	Raiz	
T1	15 C	12 B	16 C	43 C	4131 A	1924 A	3068 B	9125 B	
T2	163 B	147 A	189 B	499 B	2191 B	1489 B	10839 A	14519 A	
T3	194 A	138 A	177 A	509 A	1541 B	1370 B	10551 A	13462 A	

Em que: 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.

Observa-se que o *Eucalyptus urophylla* acumulou mais Cd (509 µg planta⁻¹) no tratamento 3 (Tabela 3), apesar de obter menores concentrações em todas as partes das plantas analisadas nesse tratamento. A acumulação mais elevada ocorreu em razão do maior desenvolvimento e produção de massa seca (Tabela 3) dessas plantas nesse tratamento. Quando se analisam as diferentes partes das plantas verifica-se que a maior acumulação de Cd, no tratamento 2, foi na raiz com 38%, provavelmente, por causa da 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 35%. Esse comportamento pode ter ocorrido em consequência da menor biodisponibilidade de Cd nesse tratamento, que favoreceu um maior desenvolvimento das plantas e consequentemente, uma maior translocação desse elemento para a parte aérea.

No tratamento 1, os teores de Zn nas folhas de *Eucalyptus urophylla* foram de 4590,7 mg kg⁻¹, apresentando valores cerca de 6 vezes acima dos valores máximos encontrados por SOARES et al., (2001), na mesma espécie. Segundo esses autores, o nível crítico observado para essa espécie foi de 697,8 mg kg⁻¹, superior a faixa de 100-400 mg kg⁻¹, considerada fitotóxica para o crescimento de outras espécies (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Observa-se uma redução expressiva nas

concentrações de Zn nas folhas nos tratamentos 2 e 3 sendo essa redução, respectivamente, 59 e 102 vezes menor que as concentrações verificadas no tratamento 1, estando abaixo do nível crítico de toxicidade para a essa espécie. Para as folhas, essa redução entre os tratamentos foi significativa, sendo que no tratamento 3, foi de 42% menor do que no tratamento 2.

Esses resultados explicam a diferença significativa entre os tratamentos 2 e 3 no desenvolvimento e acúmulo de massa seca das plantas. O crescimento das plantas de *Eucalyptus urophylla* foi afetado pelo excesso de zinco, pois interfere no metabolismo de carboidratos, inibindo o transporte de fotoassimilados (YANG et al., 2005). No tratamento 3, apesar de ocorrer elevada redução nas concentrações de Zn nas folhas, essa redução não foi o suficiente para atingir valores abaixo da faixa considerada adequada (DELL e DAPING, 1995), 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, verificando uma redução de aproximadamente nove vezes para o tratamento 2 e de 15 vezes no tratamento 3.

Para o *Eucalyptus urophylla*, o acúmulo total de Zn mais elevado ocorreu no tratamento 2, i.e., 14519 $\mu\text{g planta}^{-1}$, enquanto que, no tratamento 3 foi de 13462 $\mu\text{g planta}^{-1}$, porém não houve diferença significativa entre a maior e a menor dose de Escória de Aciaria (Tabela 4). A maior parte do Zn acumulado nessa espécie foi na raiz, com mais de 70%. Em geral, o Cd e Zn absorvido pelo *Eucalyptus urophylla* foram acumulados, sobretudo, nas raízes, e estão de acordo com resultados para diversas espécies arbóreas verificadas por outros autores (GRAZZIOTTI, 2003; BRUNNER et al., 2008). Essa característica é de interesse para a fitoestabilização, pois uma das formas de imobilização de elementos tóxicos é pela acumulação no sistema radicular (MARMIROLI et al., 2005).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que o tratamento químico do solo melhorou o desempenho da espécie estudada, pela redução na biodisponibilidade de metais nos solos.

A adição dos inertizantes favoreceu o melhor desenvolvimento das plantas de *Eucalyptus urophylla*, sendo que, na maior dose de Escória de Aciaria, houve maior crescimento.

A aplicação da Escória de Aciaria e da Carepa de Laminação diminuiu os teores dos elementos em todas as partes das plantas, verificando que na maior dose as folhas apresentaram concentrações de cádmio e zinco na faixa considerada normal para o desenvolvimento do eucalipto.

A maior dose da Escória de Aciaria ocasionou na maior absorção do zinco e do cádmio, propiciando o maior acúmulo desses elementos pelas plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 21 p.

ABOUELKHAIR, K.S. et al. 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**, v. 20, p. 2501-2518, 1995.

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, 2001.

ACCIOLY, A. M. A. et al. Lime amelioration of zinc and cadmium toxicities for *Eucalyptus camaldulensis* seedlings cultivated in contaminated soil. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 28, p. 775-783, 2004.

BASTA, N. T.; MCGOWEN, S. L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 127, p. 73–82. 2004.

BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A. K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. **Chemosphere**, v.10, n.7, p. 1264–1272, 2008.

BRUNNER, I. et al. Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential of tree fine roots in a contaminated soil. **Environmental Pollution**, p. 152, 559–568, 2008.

CARNEIRO, M. A. C. et al. Behavior of herbaceous species in soil mixes with different degree of contamination with heavy metal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n. 11, p. 1629-1638, nov. 2002.

CASTALDI, P. et al. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. **Chemosphere**, v. 60, p.365–371, 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB; 2005.

CHEN, H. M. et al. Chemical methods and phytoremediation on soil contaminated with heavy metals. **Chemosphere**, v. 41, p. 229–234, 2000.

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

DEROME, J. Detoxification and amelioration of heavy metal contaminated forest soils by means of liming and fertilization. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 79–88, 2000.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997, 212 p.

- GARBISU, C. et al. Phytoremediation: A technology using green plants to remove contaminants from polluted areas. **Review in Environmental Health**, v. 17, p. 75-90, 2002.
- GICHNER, T. et al. Toxicity and DNA damage in tobacco and potato plants growing on soil polluted with heavy metals. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 65, p. 420-426, 2006.
- GRAZZIOTTI, P. H. et al. Espécies arbóreas e ectomicorrizas em relação ao excesso de metais pesados. **Tópicos em Ciência do Solo**, v. 5, p. 55-105, 2003.
- GUO, T. R. et al. Physiological changes in barley plants under combined toxicity of aluminum, copper and cadmium. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 57, p. 182-188, 2007.
- GUPTA A. K.; SINHA, S. Phytoextraction capacity of the plants growing on tannery sludge dumping sites, **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1788-1794, 2007.
- ISO 11466 International Standard: Soil quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03-01, 1995.
- JOHNSON, M. S. et al. Revegetation of metalliferous mine spoil contaminated by lead and zinc. **Environmental Pollution**, v. 12, p. 273-282, 1977
- KABATA-PENDIAS, A. ; PENDIAS, H.. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001. 315 p.
- KAMNEV, A. A. Phytoremediation of heavy metals: an overview. **Recent Advances in Marine Biotechnology**, v. 8, p. 269-317. 2003.
- LIMA, A. I. G. et al. Cadmium detoxification in roots of *Pisum sativum* seedlings: relationship between toxicity levels, thiol pool alterations and growth, **Environmental and Experimental Botany**, v. 55, p. 149-162, 2006.
- LOMBI, E. et al. In situ fixation of metals in soil using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, v. 118, p. 435-443, 2002.
- MAGALHÃES, M. O. L. **Avaliação do potencial de espécies de eucalipto na remediação de áreas contaminadas com metais pesados**. 2008. 58 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.
- MARMIROLI, M. et al. Evidence of the involvement of plant ligno-cellulosic structure in the sequestration of Pb: an X-ray spectroscopy-based analysis. **Environmental Pollution**, v. 134, p. 217-227, 2005.
- MESQUITA, A. A. et al. Remediação de Solos Tratado com Lodo Rico em Zinco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 02, p. 738-744, 2006.
- PAVLÍKOVÁ, D. et al. Glutamate kinase as a potential biomarker of heavy metal stress in plants **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, p. 223-230, 2008.
- PEREIRA, A.C.C. **Avaliação de estratégias de remediação de áreas contaminadas por metais pesados próximas a Baía de Sepetiba – Itaguaí**. 2009. 130 f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.
- PYATT, F. B.. Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 50, p. 60-64, 2001.
- SANTOS, F. S. et al. Chemical amendment and phytostabilization of an industrial residue contaminated with Zn and Cd. **Scientia Agrícola**. Piracicaba, v. 64, n. 5, p. 506-512, 2007.
- SOARES, C. R. F. S. et al. 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. et al. Fitotoxicidade de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 2, p. 175-183. 2005.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 2008. 330 p.
- SU, D. C.; WONG, J. W. C. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly-ash stabilized sewage sludge, **Environment International**, v. 29, p. 895-900, 2004.
- TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p. (Boletim Técnico, nº 5).
- WANG, L. et al. Effect of cadmium toxicity on nitrogen metabolism in leaves of *Solanum nigrum* L. as a newly found cadmium hyperaccumulator. **Journal of Hazardous Materials**, v. 54, p. 818-825, 2008.
- YANG, X. et al. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and hytoremediation. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 18, n. 339-353, 2005.