

**TIAGO JOSÉ DA SILVA**

**FITORREMEDIAÇÃO EM ESCALA PILOTO: PROPOSTA PARA  
RECUPERAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM COBRE E ZINCO**

Sorocaba  
2016

**TIAGO JOSÉ DA SILVA**

**FITORREMEDIAÇÃO EM ESCALA PILOTO: PROPOSTA PARA  
RECUPERAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM COBRE E  
ZINCO**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Tonello  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Danielle Goveia

Sorocaba  
2016

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências  
ambientais



Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp  
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Silva, Tiago José da.

Fitorremediação em escala piloto: proposta para recuperação de solos contaminados com cobre e zinco / Tiago José da Silva, 2016. 93 f.: il.

Orientador: Paulo Sérgio Tonello.

Coorientador: Danielle Goveia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2016.

1. Fitorremediação. 2. Solos - Contaminação. 3. *Pinus elliottii*. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.

**Aos meus pais**

**Jair Pereira da Silva e Maria Cecília da Silva**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao bondoso Deus pelo dom da vida, por sempre atender em todos os momentos e responder minhas orações.

Ao meu orientador Paulo Sergio Tonello da Unesp de Sorocaba que se dispôs a me orientar.

A minha Coorientadora Danielle Goveia pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho, amizade e orientações durante todo tempo de desenvolvimento.

A minha namorada Larissa Takeda, pelo apoio.

A Daiane Moura pela amizade construída ao longo desses dois anos.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP – Sorocaba pela realização desse mestrado.

À Unesp Campus de Itapeva, pela utilização de seus laboratórios para execução da pesquisa e aos meus colegas da Seção Acadêmica pelo convívio diário e aprendizado constante.

À banca examinadora desse trabalho, pela contribuição.

Aos meus amigos de longa data que mesmo de longe são presença constante em minha vida e fonte de inspiração para crescer cada vez mais.

*“Sem dúvida, a vida só pode valer se tiverdes a coragem da aventura”*

*Joseph Aloisius Ratzinger*

SILVA, Tiago José da. **Fitorremediação em escala piloto**: proposta para recuperação de solos contaminados com cobre e zinco. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba - SP, 2016.

**RESUMO:** A fitorremediação é um método que utiliza plantas para recuperação de solos contaminados. Esse método apresenta vantagens devido à sua natureza permanente, combinada a baixos custos de manutenção, proteção contra a erosão eólica e hídrica e maior estruturação dos solos. Espécies florestais como pinus podem ser apropriadas para a revegetação de áreas contaminadas e propiciar ainda retorno econômico. Este trabalho teve como objetivo avaliar a tolerância, o acúmulo e a distribuição de diferentes concentrações dos íons zinco e cobre em mudas de *Pinus elliottii* em condições de viveiro e considerar o potencial fitorremediador da espécie na região de Itapeva - SP. Para isso foi realizada a montagem de sistemas de fitorremediação em escala piloto. O solo foi contaminado com quantidades definidas de Zn e Cu equivalentes a 0, 1, 2 e 3 vezes o valor definido como de intervenção agrícola para o Estado de São Paulo. Adotou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, com quatro repetições para cada tratamento. Determinou-se as concentrações dos metais no sistema radicular e foliar das mudas e no solo antes e após os seis meses de avaliação. Todos os parâmetros estudados foram submetidos a análises estatísticas paramétricas usuais e comparados por teste de confrontamento de médias Tukey a 5% de probabilidade. Os resultados mostraram redução dos teores de Cu e Zn no solo em relação aos valores iniciais em todos os tratamentos em que foi cultivado *Pinus elliottii*. Nas acículas houve aumento da concentração de Cu em relação à concentração inicial em todas as parcelas experimentais estudadas. Constatou-se que quanto maior a dose do metal no solo, maior o teor recuperado na parte aérea até a dose correspondente a duas vezes o valor de intervenção agrícola. A partir dessa concentração tem-se uma estabilização sugerindo que a planta atingiu um ponto máximo de absorção do Cu. No caso do Zn houve aumento da concentração nas acículas em relação à concentração inicial em todos os tratamentos, e houve correlação entre quantidade do metal aplicada ao solo e quantidade recuperada após o período de estudo. De modo diferente do comportamento com Cu, não há uma tendência de estabilização do teor de absorção nas acículas por *Pinus elliottii*. A concentração de Zn no sistema radicular, por sua vez, indica estabilização na absorção desse metal pelo *Pinus elliottii* e que não houve correlação da quantidade do metal presente no solo e a recuperada no sistema radicular. Apesar disso, houve aumento da concentração de Zn no sistema radicular de 170% em todos os tratamentos testados. *Pinus elliottii* em condição de muda, acumulou maiores teores de Cu em seu sistema radicular em relação ao sistema foliar em todos os tratamentos analisados. Observou-se variação na absorção quanto a translocação em função do metal analisado e da dose aplicada no solo. Nos tratamentos com Cu e Zn *Pinus elliottii* não apresentou sinais visíveis de fitotoxidez, importante característica para escolha da espécie em programas de fitorremediação. Para ambos os metais Cu e Zn *Pinus elliottii* pode ser considerada espécie fitoestabilizadora nas condições testadas.

**Palavras-chave:** Fitorremediação. Solos - Contaminação. *Pinus elliottii*.

## PHYTOREMEDIATION STUDIES IN PILOT SCALE: PROPOSAL FOR RECOVERY FROM CONTAMINATED SOIL WITH COPPER AND ZINC

**ABSTRACT:** Phytoremediation is a method that uses plants to recover contaminated soils. This method has advantages because of its permanent nature, combined with low maintenance costs, protection against wind and water erosion and greater soil structure. Forest species such as pinus may be appropriate for revegetation of contaminated areas and also provide economic return. The objective of this work was to evaluate the tolerance, accumulation and distribution of different concentrations of zinc and copper ions in *Pinus elliottii* seedlings under nursery conditions and to consider the phytoremediation potential of the species in the Itapeva - SP region. For this purpose, a pilot scale phytoremediation system was set up. The soil was contaminated with defined amounts of Zn and Cu equivalent to 0, 1, 2 and 3 times the value defined as agricultural intervention for the State of São Paulo. A completely randomized experimental design was used, with four replicates for each treatment. The concentrations of the metals in the root and leaf system of the seedlings and in the soil were determined before and after the six months of evaluation. All the parameters studied were submitted to usual parametric statistical analysis and compared by Tukey averages comparison test at 5% of probability. The results showed a reduction of the Cu and Zn levels in the soil in relation to the initial values in all the treatments in which *Pinus elliottii* was cultivated. In the needles there was an increase in the concentration of Cu in relation to the initial concentration in all experimental plots studied. It was found that the higher the dose of the metal in the soil, the higher the content recovered in the aerial part up to the dose corresponding to twice the agricultural intervention value. From this concentration we have a stabilization suggesting that the plant reached a maximum point of absorption of Cu. In the case of Zn, there was an increase in the concentration of the needles in relation to the initial concentration in all treatments, and there was a correlation between the amount of metal applied to the soil and the quantity recovered after the study period. Differently from the behavior with Cu, there is no tendency of stabilization of the absorption content in the needles by *Pinus elliottii*. The concentration of Zn in the root system, in turn, indicates stabilization in the absorption of this metal by *Pinus elliottii* and that there was no correlation of the amount of the metal present in the soil and that recovered in the root system. In spite of this, there was an increase of the Zn concentration in the root system of 170% in all treatments tested. *Pinus elliottii* in molting conditions, accumulated higher levels of Cu in its root system in relation to the leaf system in all treatments analyzed. Variation in the uptake of translocation was observed as a function of the metal analyzed and the dose applied to the soil. In the treatments with Cu and Zn *Pinus elliottii* showed no visible signs of phytotoxicity, an important characteristic to choose the species in phytoremediation programs. For both metals Cu and Zn *Pinus elliottii* can be considered phytostabilizing species under the conditions tested.

**Keywords:** Phytoremediation. Soils - Contamination. *Pinus elliottii*.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Mecanismo de transporte do Zn pelo xilema em espécies florestais .....	22
<b>Figura 2</b> - Mecanismo de fitodegradação em espécies florestais .....	26
<b>Figura 3</b> - Mecanismo de fitoextração em espécies florestais .....	27
<b>Figura 4</b> - Mecanismo de fitoestabilização em espécies florestais .....	29
<b>Figura 5</b> - Mecanismo de fitovolatilização em espécies florestais .....	30
<b>Figura 6</b> - Localização do município de Itapeva no estado de São Paulo - SP .....	38
<b>Figura 7</b> - Principais regiões de ocorrência de latossolos no Brasil.....	39
<b>Figura 8</b> - Local de coleta do solo utilizado no sistema de fitorremediação.....	40
<b>Figura 9</b> - Mudanças de <i>Pinus elliottii</i> com noventa dias de cultivo em viveiro .....	41
<b>Figura 10</b> - Pesagem e separação das unidades amostrais do solo .....	41
<b>Figura 11</b> - Transplântio de <i>Pinus elliottii</i> em vasos com capacidade de 1,5kg de solo acondicionados em viveiro florestal.....	42
<b>Figura 12</b> - Viveiro de condução do experimento em Itapeva - SP.....	43
<b>Figura 13</b> - Redução percentual do teor de Cu no solo cultivado com <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento .....	49
<b>Figura 14</b> - Comportamento entre a dose de Cu aplicada ao solo e a quantidade recuperada nas acículas de <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em $\text{mg kg}^{-1}$	53
<b>Figura 15</b> - Aumento percentual do teor de Cu nas acículas de <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento .....	55
<b>Figura 16</b> - Comportamento entre a dose inicial de Cu aplicada ao solo e a quantidade recuperada no sistema radicular de <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em $\text{mg}$ $\text{kg}^{-1}$ .....	58
<b>Figura 17</b> - Comparação entre o comportamento da dose inicial de Cu aplicada ao solo e a quantidade recuperada nas acículas e no sistema radicular em <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em $\text{mg kg}^{-1}$ .....	60
<b>Figura 18</b> - Variação percentual de Cu recuperado nas raízes e acículas de <i>Pinus</i> <i>elliottii</i> em relação ao teor presente nessas estruturas antes do período de análise em cada tratamento .....	61

<b>Figura 19</b> - Redução percentual do teor de Zn no solo cultivado com <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento .....	63
<b>Figura 20</b> - Comparação entre redução percentual de Cu e Zn no solo cultivado com <i>Pinus elliottii</i> .....	64
<b>Figura 21</b> - Comportamento entre a dose de Zn aplicada ao solo e a quantidade recuperada nas acículas de <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em mg kg <sup>-1</sup> .....	67
<b>Figura 22</b> - Aumento percentual do teor de Zn nas acículas de <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento .....	69
<b>Figura 23</b> - Comportamento entre a dose de Zn aplicada ao solo e a quantidade recuperada no sistema radicular de <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em mg kg <sup>-1</sup> .....	71
<b>Figura 24</b> - Aumento percentual do teor de Zn no sistema radicular de <i>Pinus elliottii</i> ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento .....	72
<b>Figura 25</b> - Comportamento da dose de Zn aplicada ao solo e a quantidade recuperada nas acículas e no sistema radicular de <i>Pinus elliottii</i> em mg kg <sup>-1</sup> .....	74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Principais fontes naturais de íons de cobre no ambiente.....	18
<b>Tabela 2</b> - Principais formas de Zn no ambiente.....	19
<b>Tabela 3</b> - Principais estados do Brasil com área ocupada por plantações de pinus no período de 2012-2014 .....	34
<b>Tabela 4</b> - Valores orientadores para contaminação de solos no estado de São Paulo .....	36
<b>Tabela 5</b> - Doses de sulfato de cobre II ( $\text{CuSO}_4$ ) e sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ) adicionadas ao solo para contaminação com teores correspondentes a 0, 1, 2 e 3 vezes o valor de intervenção agrícola para solos contaminados no estado de São Paulo .....	42
<b>Tabela 6</b> - Esquema experimental do sistema de fitorremediação .....	43
<b>Tabela 7</b> - Caracterização físico-química do solo estudado .....	47
<b>Tabela 8</b> - Concentração de Cu inicial e recuperada no solo cultivado com <i>Pinus elliottii</i> e contaminado com $\text{CuSO}_4$ .....	48
<b>Tabela 9</b> - Concentração de Cu inicial e recuperada nas acículas de <i>Pinus elliottii</i> em solo contaminado com $\text{CuSO}_4$ e comparados pelo teste de Tukey .....	52
<b>Tabela 10</b> - Concentração de Cu inicial e recuperada no sistema radicular de <i>Pinus elliottii</i> em solo contaminado com $\text{CuSO}_4$ comparados pelo teste de Tukey.....	57
<b>Tabela 11</b> - Concentração de Zn inicial e recuperado no solo cultivado com <i>Pinus elliottii</i> e contaminado com $\text{ZnSO}_4$ .....	62
<b>Tabela 12</b> - Concentração de Zn inicial e recuperado nas acículas de <i>Pinus elliottii</i> cultivado em solo contaminado com $\text{ZnSO}_4$ comparados pelo Teste de Tukey .....	65
<b>Tabela 13</b> - Concentração de Zn inicial e recuperada no sistema radicular de <i>Pinus elliottii</i> cultivado em solo contaminado com $\text{ZnSO}_4$ comparados pelo teste de Tukey .....	70
<b>Tabela 14</b> - Índice de translocação médio e fator de transferência de Cu e Zn em plantas de <i>Pinus elliottii</i> .....	75

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Os metais e a contaminação dos solos</b> .....	<b>16</b>
2.1.1	Contaminação de solos por íons de cobre .....	18
2.1.2	Contaminação de solos por íons de zinco .....	19
<b>2.2</b>	<b>Íons de cobre nas plantas</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Íons de zinco nas plantas</b> .....	<b>22</b>
<b>2.4</b>	<b>Remediação de solos contaminados</b> .....	<b>23</b>
<b>2.5</b>	<b>Fitorremediação</b> .....	<b>24</b>
2.5.1	Fitodegradação ou fitotransformação.....	26
2.5.2	Fitoextração ou fitoacumulação .....	27
2.5.3	Fitoestabilização .....	28
2.5.4	Fitovolatilização.....	30
2.5.5	Fitorremediação de metais com espécies florestais perenes.....	31
<b>2.6</b>	<b><i>Pinus elliottii</i></b> .....	<b>34</b>
<b>2.7</b>	<b>Valores de referência para solos contaminados</b> .....	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS GERAIS</b> .....	<b>37</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Local de Estudo</b> .....	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Amostragem</b> .....	<b>39</b>
<b>4.3</b>	<b>Montagem e manutenção do sistema de fitorremediação</b> .....	<b>40</b>

4.4	Delineamento experimental e análises estatísticas .....	43
4.5	Caracterização físico-química do solo estudado .....	45
4.6	Determinação dos metais.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
5.1	Teor de íons de cobre no solo .....	47
5.2	Teor de íons de cobre nas acículas das plantas de <i>Pinus elliottii</i> .....	51
5.3	Teor de íons de cobre no sistema radicular das plantas de <i>Pinus elliottii</i> ..	56
5.4	Teor de íons de zinco no solo .....	62
5.5	Teor de íons de zinco nas acículas das plantas de <i>Pinus elliottii</i> .....	65
5.6	Teor de íons de zinco no sistema radicular das plantas de <i>Pinus elliottii</i> ..	70
5.7	Índice de translocação e fator de transferência de cobre e zinco em <i>Pinus elliottii</i> .....	75
6	CONCLUSÃO .....	77
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	79
	REFERÊNCIAS.....	80

## 1 INTRODUÇÃO

Diversos compostos orgânicos e inorgânicos são produzidos, industrializados, transportados e consumidos, constituindo grupo de grande incidência na contaminação ambiental, causando problemas, dentre os quais se destaca a existência de riscos à saúde pública, aos ecossistemas e restrições ao desenvolvimento urbano e imobiliário (RAJOR; XAXA; MEHTA, 2012). Dentre esses compostos, os metais são considerados um grupo de grande relevância ambiental, devido a sua capacidade de bioacumulação nos níveis tróficos e sua permanência no solo, constituindo fator de contaminação (ABDULLAHI, 2015).

O grande número de áreas que apresentam solos contaminados identificados atualmente está diretamente relacionado ao desconhecimento ou desrespeito, em décadas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, aliado a uma grande quantidade de acidentes ou vazamentos ocorridos durante o desenvolvimento de processos produtivos, transporte ou armazenamento de matérias-primas, bem como produtos da mineração e da queima de combustíveis (CETESB, 2011). Durante o período de 1984 a 2010, o número de ocorrências com vazamentos de combustíveis automotivos, uma das fontes de contaminação por metais nos solos, em postos de abastecimento de combustíveis, registrado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) chegou a setecentos e nove acidentes (SOUZA, 2010). O aumento dessas áreas contaminadas com resíduos orgânicos e inorgânicos e o descarte indiscriminado no solo, causando sua contaminação, tem gerado grande preocupação com o ambiente e os impactos negativos provocados. A recuperação dessas áreas impactadas vem sendo uma prioridade para a sociedade como um todo (PONTES et al., 2013), tendo assim uma grande demanda comercial e ambiental por métodos que possam minimizar ou recuperar essas áreas.

A CETESB disponibiliza periodicamente uma relação de áreas contaminadas, do Estado de São Paulo, com dados atualizados. Esse relatório resulta do trabalho técnico contínuo de confirmação de áreas em processo de investigação por suspeita de contaminação, bem como das ações legalmente exigidas para sua reabilitação, tornando-as seguras para novos usos. Segundo dados do relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2013), o município de Itapeva-SP apresentou onze pontos de contaminação com presença de metais

potencialmente tóxicos, sendo a principal causa os postos de abastecimento de combustíveis, que geram resíduos derivados de hidrocarbonetos e metais, presentes na gasolina e no diesel. Destacam-se metais como o zinco (Zn) e cobre (Cu).

A recuperação de áreas contaminadas por metais visa minimizar o envenenamento dos nichos ecológicos e da população humana e restaurar a biodiversidade e sustentabilidade dos ecossistemas (FEDJE; YILLIN; STRÖMVALL, 2013). O método de revegetação dessas áreas apresenta vantagens devido a sua natureza permanente, combinada aos baixos custos de manutenção, a proteção contra a erosão eólica e hídrica, maior estruturação dos solos, aumento da fertilidade e melhoria da estética. O uso de plantas para recuperação de áreas contaminadas é conhecido como fitorremediação, e tem mostrado potencial para tratamento de diferentes grupos de contaminantes, especialmente os metais (AGNELLO et al., 2015).

O reflorestamento de pinus na região de Itapeva – SP tem ocupado cada vez mais as áreas agrícolas da região. A silvicultura é a principal tendência identificada na região, seja para a produção de celulose ou para a indústria de construção e movelaria, assim como para o abastecimento de energia para indústrias em outras regiões do estado de São Paulo (MDA, 2007), destacando-se a espécie *Pinus elliottii*, devido ao seu rápido crescimento e adaptabilidade ao clima local.

A atual legislação brasileira exige que áreas degradadas devem ser recuperadas (BRASIL, 2012), e permite o reflorestamento com plantas exóticas. Espécies como o pinus, consideradas tolerantes em condições de clima temperado, podem ser apropriadas para a revegetação de áreas contaminadas e propiciarem retorno econômico.

Considerando a relevância do tema, o objetivo desta pesquisa é avaliar a tolerância, o acúmulo e a distribuição de diferentes concentrações de metais Cu e Zn em mudas de *Pinus elliottii* em condições de viveiro e considerar o potencial fitorremediador da espécie para concentrações de Cu e Zn na região de Itapeva – SP.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Os metais e a contaminação dos solos

Os metais estão presentes em diferentes compartimentos, como ar, água, solos, sedimentos ou amostras biológicas, todos têm potencial para tornarem-se tóxicos (DGHAIM et al., 2015). Alguns são nutrientes como o Cu, Fe e Zn, considerados essenciais aos vegetais quando absorvidos em pequenas quantidades (ESETLILI et al., 2014), outros são benéficos ao crescimento das plantas, como é o caso do Co e Ni (DURAND et al., 2015). Existem ainda os que não são essenciais ou não apresentam função biológica, mas também causam toxicidade<sup>1</sup> em concentrações que excedem a tolerância das plantas. Na natureza, encontram-se em diferentes formas físico-químicas e são influenciados por diversos fatores, como pH, tipos e concentrações de ligantes orgânicos e inorgânicos, material particulado e coloidal, e seu comportamento é diretamente dependente de sua forma química (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

A ocorrência de metais no ambiente pode ser de origem natural (minérios e rochas sedimentares), onde o intemperismo dissolve as rochas, transportando metais para rios, lagos, solos adjacentes e oceanos. Essa ocorrência pode ser também de origem antrópica como atividades industriais, turismo ou efluentes. Os ciclos biológicos no ambiente incluem a bioacumulação<sup>2</sup> e a biomagnificação<sup>3</sup>, os quais podem transformar teores toleráveis de metais em concentrações tóxicas, para diferentes espécies da biota e para o próprio homem (VICENTE-MARTORELLI et al., 2009). Além disso, a produção de novos compostos decorrente do avanço tecnológico tem provocado diminuição do tempo de permanência natural de metais em suas fontes majoritárias, conseqüentemente, alterando a distribuição desses elementos nos

---

<sup>1</sup> A toxicidade de metais é atribuída à sua habilidade de se ligar a enzimas, provocando sua inativação ou mesmo aumentando a atividade de algumas, resultando em alterações na sua função catalítica.

<sup>2</sup> Termo geral que descreve um processo pelo qual substâncias (ou compostos químicos) são absorvidas pelos organismos.

<sup>3</sup> Aumento da concentração de uma substância ou elemento nos organismos vivos, à medida que percorre a cadeia alimentar e passa a se acumular no nível trófico mais elevado.

diferentes ecossistemas (VICENTE-MARTORELLI et al., 2009). Os metais constituem menos de 1% das rochas da crosta terrestre, estão presentes no ambiente ocorrendo em concentrações da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$  (MOURA et al., 2006). Após serem liberados das rochas pelos processos intempéricos<sup>4</sup>, podem ser precipitados com os minerais secundários<sup>5</sup>, adsorvidos nas superfícies por meio de argilas, óxidos, matéria orgânica ou, ainda, complexados e lixiviados pelo solo (ALLEONI et al., 2005).

O solo desempenha um papel fundamental na sustentabilidade do ecossistema terrestre, servindo de habitat para diversos organismos e possibilitando o crescimento das plantas, bem como a degradação e reciclagem da biomassa microbiana (SPENCE et al., 2011). A definição de solo contaminado consiste na concentração de determinado elemento maior do que a existente em condições naturais.

Dentre os metais mais comumente encontrados em casos de contaminação de solo e que apresentam sérios riscos à saúde humana e ao ambiente destacam-se cádmio Cd, Pb, Co, Cu, Hg, Ni e Zn. O poder contaminante desses elementos pode ser caracterizado pelo potencial de caminamento no solo e sua mobilidade pode ser acelerada em condições de campo pelo fluxo na solução do solo (ACHIBA et al., 2009).

O uso intensivo de agrotóxicos no ambiente constitui um fator de lançamento de metais na natureza, tendo em vista a presença desses elementos na composição da maioria dos agroquímicos. Kim et al., (2011) realizaram uma investigação sistemática em taxas de degradação de glifosato em solos contaminados por metais por meio da mineralização do carbono em dois solos enriquecidos com Cu e Zn usando a espécie *Pseudomonas aeruginosa*<sup>6</sup>. Os autores identificaram baixas taxas de remoção desses metais, que representaram fator de persistência e acumulação no solo estudado.

---

<sup>4</sup> Processo de transformação e desgaste das rochas e dos solos, por meio de processos químicos, físicos e biológicos.

<sup>5</sup> São sintetizados nas condições ambientais de superfície; formam-se por meio do intemperismo químico; formados na superfície terrestre em solos, lagos ou oceanos; são sintetizados no próprio solo.

<sup>6</sup> Bactéria aeróbia, baciliforme. Seu ambiente de origem é o solo. Na indústria é produzido para aplicação em remoção de metais pesados de solo contaminado, na biorremediação de derramamento de petróleo e em composição de fármacos.

### 2.1.1 Contaminação de solos por íons de cobre

O cobre em pequenas quantidades é um micronutriente para as plantas, todavia quando presente em alta concentração no solo, em intervalos superiores a  $760 \text{ mg kg}^{-1}$  é considerado tóxico (Cetesb, 2014) e prejudicial ao desenvolvimento das plantas. É um metal amplamente distribuído na natureza e seu teor nos solos é variável e dependente da rocha matriz e da intensidade dos processos de formação (NÓVOA-MUÑOZ et al., 2007). Na litosfera, o teor médio total é de  $70 \text{ mg kg}^{-1}$ , no solo varia de 2 a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (GORDON, 2002), ocorrendo em muitos minérios, na forma de óxidos ou sulfetos, conforme pode ser visualizado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Principais fontes naturais de íons de cobre no ambiente

Fonte de Cu			
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$
Azurita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	Covalita	$\text{CuS}$
Atacamita	$\text{CuCl}_2$	Bornita	$\text{FeS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$

Fonte: Pedroso; Lima, (2001).

A malaquita, a calcopirita e a calcocita são as principais rochas consideradas fontes naturais de Cu (WUANA; OKIEIMEN, 2011). Como o metal e seus compostos estão presentes na crosta terrestre, sua erosão e lixiviação liberam quantidades significativas para o ambiente. Por sua vez, as principais fontes de lançamento antrópicas do Cu no ambiente decorrem das atividades de mineração, queima de carvão como fonte de energia, queima de combustíveis fósseis, aplicação de defensivos, de corretivos e de fertilizantes agrícolas, de lodos de esgotos, águas residuais e de resíduos industriais, sendo que o uso continuado dessas fontes causa o acúmulo desse elemento no solo (WU; LUO; ZHANG, 2010). A maior parte do Cu lançado no ambiente é decorrente de fontes antrópicas. A concentração excessiva de Cu na camada superficial do solo limita o desenvolvimento de muitas espécies cultivadas para a cobertura deste, aumentando a suscetibilidade do mesmo à erosão, que provoca redução dos teores de matéria orgânica, nutrientes no solo e a contaminação da água (MANTOVANI, 2009). Silva (2011) relata a existência de focos de contaminação por Cu em regiões vinícolas no estado do Rio Grande do Sul,

especialmente pelo uso de agroquímicos no cultivo de videiras. Azevedo et al. (2003) avaliando o teor de Cu em diferentes aguardentes do estado de Minas Gerais constataram contaminações excessivas de Cu em 6,7% das amostras estudadas, que se encontravam acima do limite permitido pela legislação federal. Plantas de aveia cultivadas com adição de doses crescentes de Cu apresentaram grande redução do crescimento e desenvolvimento na dose de 100 mg kg<sup>-1</sup> no solo (SANTOS et al., 2012), evidenciando o impacto desse elemento nas espécies vegetais.

O uso cada vez maior e prolongado de alguns defensivos agrícolas, especialmente fungicidas, inseticidas e herbicidas que possuem em sua formulação princípio ativo à base Cu, pode promover o acúmulo deste no solo, contaminando a cadeia trófica e reduzindo a produtividade de culturas agrícolas (VAN-ZWIETEN et al., 2004).

### 2.1.2 Contaminação de solos por íons de zinco

O Zn está amplamente distribuído na crosta terrestre, principalmente na forma de sulfeto, frequentemente em associação com minérios. O Zn e seus compostos têm muitos usos na indústria automobilística, de construção civil, na fabricação de ligas resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de ferro e aço. Os principais compostos são o óxido, sulfato e o cloreto, utilizados nas indústrias de cerâmica, borracha, tintas, indústria têxtil, enriquecimento de solos pobres em Zn, preservação de madeiras e tintas. Sua distribuição no ambiente ocorre de diversas formas conforme demonstrado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Principais formas de Zn no ambiente

<b>FONTE</b>	<b>% NO AMBIENTE</b>
Óxido zinco	20-80
Carbonato zinco	52
Sulfeto de zinco	67
Fosfato de zinco	51
Cloreto de zinco	25 – 27
Nitrato de zinco	12

Fonte: ZINCO (2015)

Esse elemento é um micronutriente essencial para os organismos, por ser um componente de muitas proteínas, além de ser indispensável para o crescimento das plantas (LIX et al., 2002), todavia, assim como ocorre com o Cu, em altas concentrações é potencialmente tóxico, sendo que sua toxidez induz à diminuição da produção de matéria seca da parte aérea, da biomassa radicular, ocasiona necrose da radícula ao entrar em contato com o solo, morte da plântula e inibição do crescimento vegetal.

Sua forma natural de entrada no substrato é via intemperismo físico ou químico da rocha matriz do solo. Está disponível principalmente como  $Zn^{2+}$ , ou complexado com ligantes orgânicos (BROADLEY et al., 2007), enquanto que as principais fontes antrópicas desse elemento no ambiente são decorrentes da atividade de metalurgia e indústrias recicladoras de chumbo (VON SPERLING, 2005), mineração, produção de ferro e aço, combustão de carvão, combustíveis, eliminação e incineração de resíduos, uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo Zn.

Os efeitos negativos em solos nativos com condições não perturbadas de outra forma indicam que as concentrações elevadas de metais do solo afetam adversamente a qualidade florística natural, mesmo onde nenhum outro distúrbio humano é evidente (STRUCKHOFF; STROH; GRABNER, 2013)

Waterlot et al. (2013) estudaram a disponibilidade ambiental de Cd, Pb, Zn, Cu e In em vinte e sete solos urbanos, avaliando sua fitodisponibilidade, por meio de um experimento conduzido em casa de vegetação. Os resultados mostraram transferência de metais dos solos contaminados para as plantas analisadas e estabeleceu-se que a toxicidade do metal estava relacionada com os níveis de contaminação e as propriedades físico-químicas. Schaefer et al. (2008) desenvolveram um trabalho para estabelecer valores de referência local (VRL) para Zn em solos adjacentes a áreas mineralizadas no município de Vazante-MG. Os solos das áreas mineralizadas apresentaram maiores valores para o fator de contaminação, com destaque para o perfil localizado na área mineralizada em exploração. Giroto (2007) avaliou o potencial contaminante do Cu e do Zn em área com aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos, por meio do acúmulo e das formas destes no solo e suas transferências por escoamento superficial e percolação. As aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos promoveram aumentos nos teores totais de Cu e Zn nas camadas superficiais do solo, com tendência de transferência para camadas mais profundas deste e para outros compartimentos.

## 2.2 Íons de cobre nas plantas

O Cu além de ser um elemento essencial para produtividade das plantas, é um dos elementos que compõe a estrutura enzimática, participando do metabolismo de carboidratos, nitrogênio, síntese de lignina e de clorofila do vegetal (BARBOSA et al., 2013), sua fração mais importante para as plantas é denominada disponível, na forma catiônica livre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Apesar de sua importância, quantidades excessivas de Cu no solo constituem fator de contaminação ambiental e podem causar fitotoxicidade às plantas, que respondem fisiologicamente com sintomas tais como necrose, redução no crescimento do sistema radicular, desfolhamento precoce e diminuição do crescimento aéreo (MICHAUD et al., 2007). Yruela (2005) observou que o excesso de Cu nas células da parte aérea das plantas afeta processos, como o transporte de elétrons na fotossíntese. A redução da clorofila e, conseqüentemente, da fotossíntese, devido ao excesso de Cu, está relacionada principalmente com a redução do número e volume dos cloroplastos, cujas organelas são responsáveis pela atividade fotossintética nas plantas (MARTINIS et al., 2013).

Algumas plantas podem tolerar níveis elevados desse elemento podendo acumular concentração superior a  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  por meio de mecanismos bioquímicos. O acúmulo em diferentes partes das plantas, para Ent; Reeves (2015) está associado a alterações celulares, que contribuem para a tolerância ao metal, como a ligação às substâncias pécticas nas paredes de células do córtex da raiz. Espécies florestais arbóreas tolerantes à toxicidade do Cu podem ser uma opção para o restabelecimento vegetal em áreas contaminadas (FREITAS; PRASAD; PRATAS, 2004).

Processos de revegetação são muito importantes, em razão da necessidade de rápida adaptação aos fatores limitantes de crescimento da planta, sobretudo quando relacionado a solos contaminados. A avaliação da qualidade das mudas de plantas arbóreas ainda no viveiro pode ser uma ferramenta para identificar o seu adequado desenvolvimento e se elas se encontram saudáveis com o máximo potencial para sobrevivência após o transplante para o campo (SILVA, 2011).

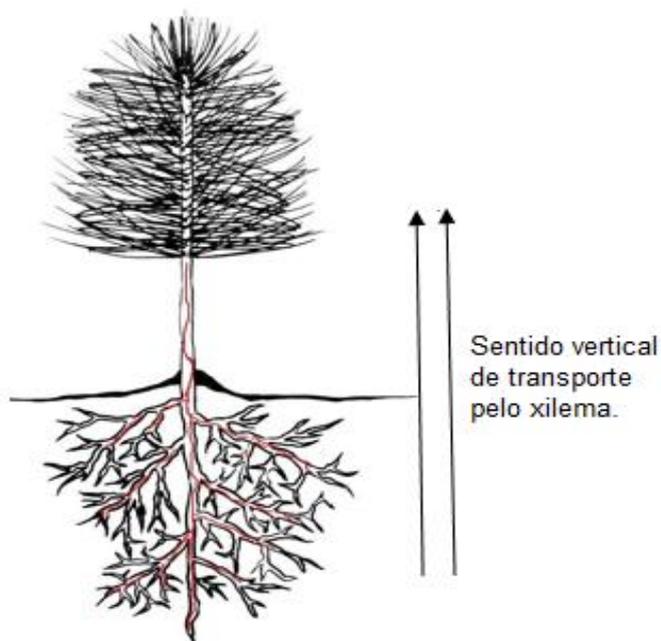
Silva (2011) estudando o efeito do Cu sobre as espécies vegetais açoita-cavalo e aroeira-vermelha identificou que esse elemento afetou primeiramente o sistema radicular das mudas e que a aroeira-vermelha foi mais tolerante a doses elevadas de Cu, indicando variação da capacidade de absorção do elemento entre espécies de

plantas diferentes. Da mesma forma Zancheta et al. (2011) obteve resultados que comprovaram que as plantas respondem de maneira diferenciada à contaminação do solo por Cu. A variação no grau de redução do crescimento de plantas de milho confirmou a ocorrência de diferenças na tolerância ao excesso de Cu, o que tem sido associado ao nível de atividade das enzimas que atuam nas estruturas fisiológicas das plantas.

### 2.3 Íons de zinco nas plantas

O Zn é absorvido pelas plantas predominantemente na forma de  $Zn^{2+}$ , é transportado na planta das raízes para a parte aérea via xilema<sup>7</sup> (YONEYAMA; ISHIKAWA; FUJIMAKI, 2015), conforme representado na Figura 1, entretanto alguns nutrientes podem apresentar interações com o Zn, afetando a absorção do mesmo pelas plantas.

**Figura 1** - Mecanismo de transporte do Zn pelo xilema em espécies florestais



Fonte: Autoria própria.

<sup>7</sup> Tecido vascular vegetal formado por elementos condutores de água, células de parênquima e outros tipos de células.

Este elemento apresenta baixa mobilidade no floema<sup>8</sup>, e sua maior ou menor translocação depende de sua disponibilidade na parte vegetativa. Suas funções na planta estão relacionadas ao metabolismo de carboidratos, proteínas e fosfatos, além da formação da estrutura das auxinas<sup>9</sup>, RNA e ribossomos<sup>10</sup>, no metabolismo dos fenóis, no aumento do tamanho e multiplicação celular e na fertilidade dos grãos de pólen (HASLETT, 2001).

Esse metal é considerado essencial em pequenas quantidades, todavia é prejudicial quando presente nos limites acima aos tolerados pelas espécies vegetais. Tiecher et al. (2016) avaliaram se o aumento da concentração de Zn em solos do sul do Brasil pode aumentar toxicidade às plantas de milho, e a viabilidade da espécie para fitorremediação de solos contaminados com Cu e Zn, obtendo sinais de fitotoxidez e comprometimento do desenvolvimento da espécie estudada causado pelo Zn.

## **2.4 Remediação de solos contaminados**

A remediação de solos contaminados consiste em redução dos teores de contaminantes a níveis seguros impedindo e dificultando a disseminação de substâncias nocivas ao ambiente. A execução desse método requer uma avaliação das propriedades dos solos e seus contaminantes tais como a identificação, quantificação e distribuição destes. O conhecimento desses fatores possibilita a seleção da tecnologia de remediação adequada para cada tipo de solo (VAMERALI et al., 2012). Existem várias tecnologias disponíveis para a remediação de solos, que variam quanto a sua eficácia, em alguns casos é possível integrar mais de uma metodologia para uma recuperação efetiva (GUILHERME, 2005). A escolha do método adequado de remediação deve ser baseada na avaliação das propriedades do solo, tipo de contaminante, na localização das fontes primárias, na existência de

---

<sup>8</sup> Tecido das plantas vasculares encarregado de levar a seiva elaborada pelo caule até à raiz e aos órgãos de reserva.

<sup>9</sup> Substâncias relacionadas à regulação do crescimento.

<sup>10</sup> Organelas celulares constituídos por proteínas e ácido ribonucleico presentes no citoplasma celular, nas mitocôndrias, nos cloroplastos e na parte superficial do retículo endoplasmático, formando o retículo endoplasmático rugoso (granular).

zonas de descarga, bem como na presença do contaminante no meio geológico (MARQUES; AGUIAR; SILVA, 2011).

Quando associada a espécies vegetais, a remediação tem demonstrado capacidade de promover a reabilitação de áreas impactadas, diminuindo riscos ambientais bem como protegendo o solo da erosão hídrica e eólica, reduzindo assim a lixiviação dos contaminantes (ANDRADE et al., 2007).

Entre as principais metodologias atualmente disponíveis para a remediação de solos contaminados de acordo com Tavares (2009), destacam-se a extração de vapor do solo, com a remoção física dos contaminantes, principalmente os compostos orgânicos voláteis; a dessorção térmica, que utiliza injeção de água ou vapor quente dentro do solo para aumentar a mobilidade dos contaminantes; a aeração *in situ*, utilizada para extrair compostos voláteis e semivoláteis que se encontram na zona saturada do solo; a incineração, que é um processo de destruição térmica realizado sob alta temperatura; a solidificação que promove o isolamento de poluentes; a lavagem do solo, efetuada pela injeção de fluídos, podendo ser água ou uma solução ácida ou básica; a biorremediação, técnica de remediação que usa microorganismos capazes de degradar resíduos provenientes de depósitos de lixo e solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo e finalmente a fitorremediação, que consiste no uso de plantas para remover, imobilizar ou tornar inofensivos ao ecossistema, contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no solo e na água.

## **2.5 Fitorremediação**

Os vegetais se adaptam a ambientes extremamente diversos, de forma que muitas espécies possuem a capacidade de interagir simbioticamente com outros organismos. Essa interação é determinante para a adaptação em ambientes como solos salinos, ácidos, pobres e ricos em nutrientes ou excessivamente contaminados com metais (CHIOCHETTA, 2013).

Magalhães et al. (2011) identificaram um crescente aumento no interesse em desenvolver estratégias de remediação de solos contaminados com metais, que sejam eficientes e duráveis numa escala de tempo de médio a longo prazo. O uso de plantas para recuperação de áreas contaminadas, denominada fitorremediação, tem apresentado destaque, pois reduz teores de contaminantes a níveis seguros à saúde

humana, além de contribuir na melhoria das características físicas, químicas e biológicas destas áreas. Sua aplicação tem se expandido em países como Estados Unidos, Canadá e Alemanha principalmente devido a sua grande viabilidade técnica e econômica. No Brasil, apesar de apresentar condições climáticas e ambientais favoráveis, seu uso ainda é pequeno na área ambiental (TAVARES, 2009). A fitorremediação possui como importante característica, sua versatilidade, sendo capaz de reduzir a contaminação do solo e da água que se acumula nele. O processo se aplica em quase todos os tipos de contaminantes (EPA, 2005), incluindo metais, pesticidas, solventes, explosivos, óleo cru e hidrocarbonetos.

O processo de fitorremediação está limitado à profundidade das raízes, uma vez que, para que haja a limpeza, há necessidade de a planta estar em contato com o contaminante. Os diferentes processos envolvidos na fitorremediação envolvem as características morfofisiológicas das espécies e diferem de espécie para espécie. Muitas tentativas têm sido feitas em determinar alguns atributos funcionais destas plantas. De um modo geral, as propriedades da planta que favorecem a fitorremediação são o rápido crescimento, rápida produção de biomassa, alta competitividade, tolerância à poluição, alta capacidade de absorção de nutrientes, alta taxa de translocação e grande acúmulo de substâncias de reserva (SINGH; JAIN, 2003), sendo que um meio eficiente de identificar potenciais espécies fitorremediadoras é a observação das plantas que colonizam áreas contaminadas (SESSITSCH et al., 2013).

Entre as vantagens da fitorremediação de acordo com Vasconcellos et al. (2012) está o baixo custo, possibilidade de aplicação *in situ* em áreas extensas e para diferentes tipos de poluentes, assim como a fácil monitorização das plantas, manutenção do solo e estímulo à vida dos organismos, possibilidade ser combinada a outros métodos de descontaminação e pelo fato de ser um processo guiado pela luz solar.

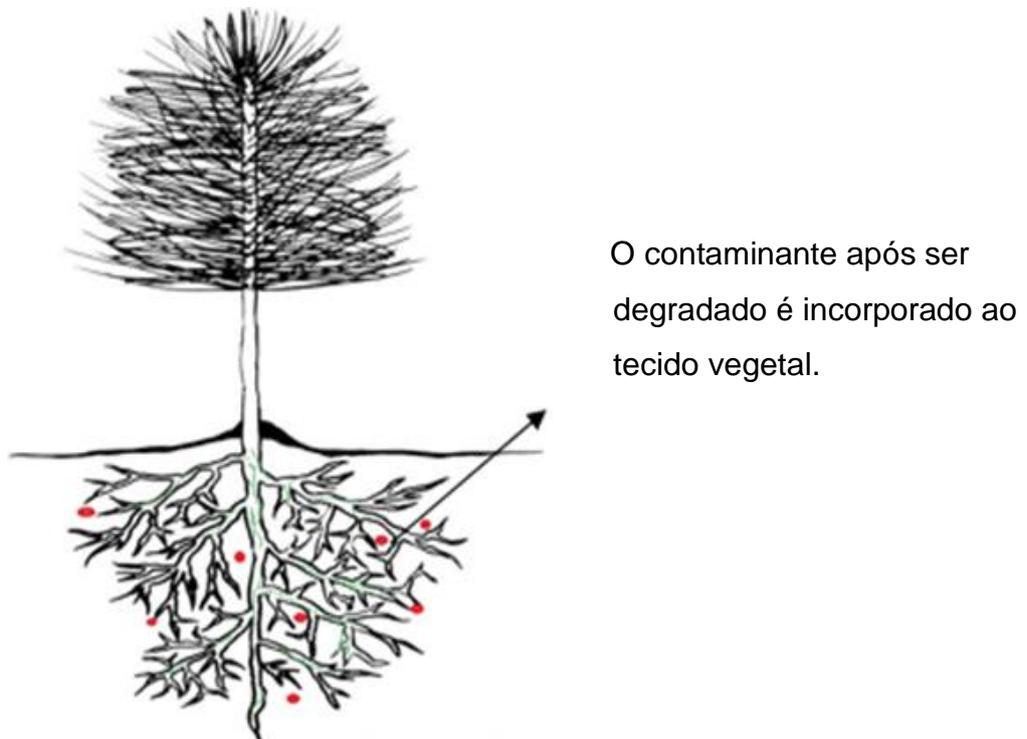
Na fitorremediação os vegetais podem atuar de forma direta ou indireta na redução ou remoção dos contaminantes. Na remediação direta, os compostos são absorvidos e acumulados ou metabolizados nos tecidos, por meio da mineralização dos mesmos. Na forma indireta, os vegetais extraem contaminantes das águas subterrâneas, reduzindo assim a fonte de contaminação ou quando a presença de plantas propicia meio favorável ao aumento da atividade microbiana, que degrada o contaminante. Existem diversos mecanismos na fitorremediação, dependendo do tipo

de contaminante, a planta pode utilizar diferentes meios para sua remoção (MAGALHÃES et al., 2011).

### 2.5.1 Fitodegradação ou fitotransformação

Nessa técnica, os contaminantes são absorvidos pelas plantas conforme representado na Figura 2, por meio de seus processos metabólicos quebram as moléculas do contaminante em produtos menos tóxicos. A planta absorve o contaminante da água e do solo fazendo a sua bioconversão, no seu interior ou em sua superfície, para formas menos tóxicas. É empregado, principalmente, na remediação de compostos orgânicos. Os subprodutos gerados, pela degradação na planta, são armazenados em vacúolos<sup>11</sup> ou incorporados ao tecido vegetal (ANDRADE et al., 2007).

**Figura 2** - Mecanismo de fitodegradação em espécies florestais



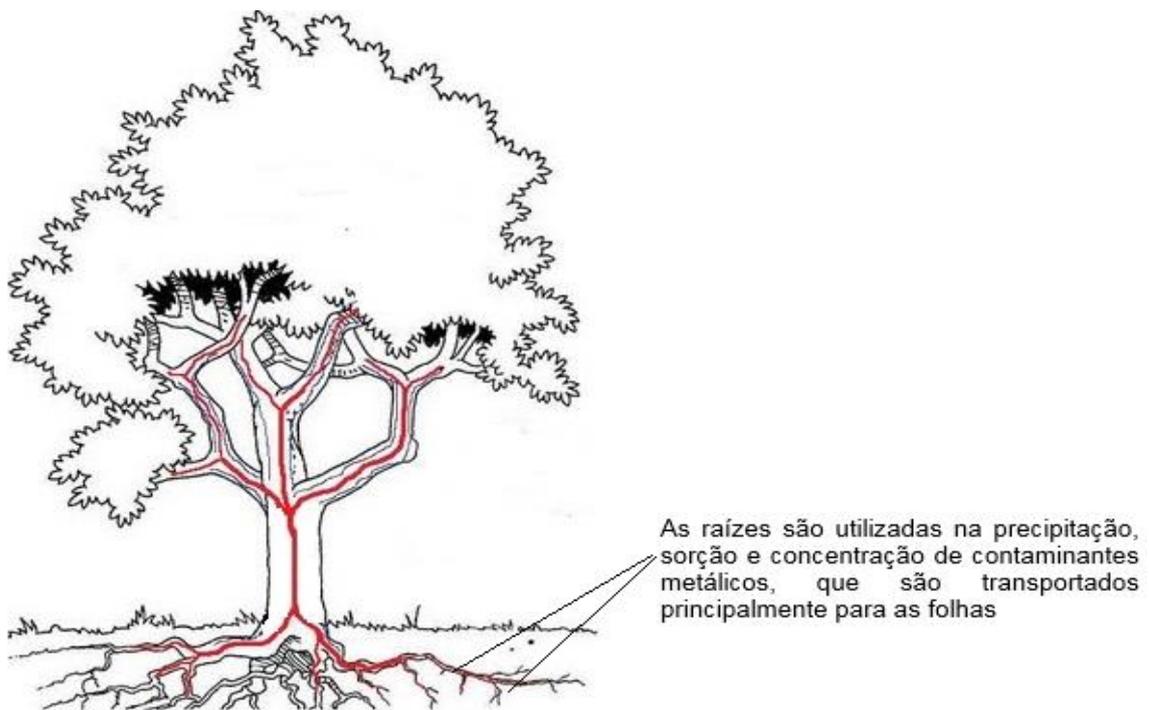
Fonte: Autoria própria.

<sup>11</sup> Estruturas celulares, abundantes nas células vegetais, contidas no citoplasma, de forma mais ou menos esféricas ou ovaladas, geradas pela própria célula ao criar uma membrana fechada que isola um certo volume celular do resto do citoplasma.

### 2.5.2 Fitoextração ou fitoacumulação

Neste mecanismo, a planta absorve o contaminante do solo, armazena em suas raízes ou em suas folhas e caules, facilitando posteriormente seu descarte, conforme visualizado na Figura 3. Esta é a técnica de fitorremediação mais utilizada. Estima-se que a fitoextração possa reduzir a concentração de contaminantes a níveis aceitáveis em um curto período de tempo (SANTOS et al., 2010). De maneira geral, a fitoextração é utilizada para remediação de metais, com o uso de plantas que podem acumulá-los em seus tecidos, e a tolerância da planta ocorre pela presença de mecanismos bioquímicos e fisiológicos de adaptação. As plantas que realizam esse mecanismo são denominadas hiperacumuladoras, devido a sua capacidade de tolerar concentrações elevadas de metais em seus tecidos (SANTOS et al., 2012).

**Figura 3** - Mecanismo de fitoextração em espécies florestais



Fonte: Adaptado de Almeida (2011).

As plantas hiperacumuladoras, segundo Lasat (2000) podem acumular estes elementos em níveis até cem vezes superiores a uma planta comum. De acordo com Barreto (2010) podem ser consideradas plantas hiperacumuladoras aquelas que acumulam mais de 0,1% por peso seco do tecido vegetal. O destino do material vegetal produzido dependerá da possibilidade ou não de seu aproveitamento, sendo

variável de acordo com a espécie vegetal cultivada, sua capacidade de bioacúmulo e o risco ambiental representado (ANDRADE et al., 2007).

Diversos trabalhos têm sido conduzidos para avaliar o potencial fitoextrator de espécies vegetais, entretanto ainda são escassos os estudos com espécies florestais perenes. Zancheta (2011) avaliando o potencial fitoextrator de Cu por plantas de sorgo (*Sorghum bicolor*), milheto (*Pennisetum glaucum*), crotalária (*Crotalaria juncea*) e feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*) constatou que o teor e acúmulo de Cu nas plantas foram proporcionais à adição do metal na solução nutritiva, porém, foram muito mais elevados no sistema radicular do que na parte aérea. O acúmulo preferencial de Cu nas raízes, embora diminua o transporte para a parte aérea, contribuiu para a tolerância das plantas ao metal, sendo, portanto, considerado limitante para o emprego da fitoextração. Santos et al. (2012) avaliaram o acúmulo de Pb no tecido vegetal da mamoneira (*Ricinus communis*) em solo contaminado e seu potencial de remediação. Os resultados indicam acúmulo de Pb nas raízes, diminuição do crescimento das plantas em função da diminuição das massas das matérias secas da parte aérea e das raízes conforme aumento gradual da concentração de Pb no solo. Santos et al. (2010) estudaram o potencial de fitorremediação da kenaf (*Hybiscus canabinnus*), mostarda (*Brassica juncea*), rabanete (*Raphanus sativus*) e amaranto (*Amaranthus crentus*), usando solo contaminado por Zn, Cu, Mn, Pb e B. As espécies testadas foram capazes de remover metais do solo, sendo que houve variação quanto a eficiência destas, uma vez que *Hybiscus canabinnus* foi mais tolerante nas condições empregadas, e não apresentou sintomas visuais de toxidez.

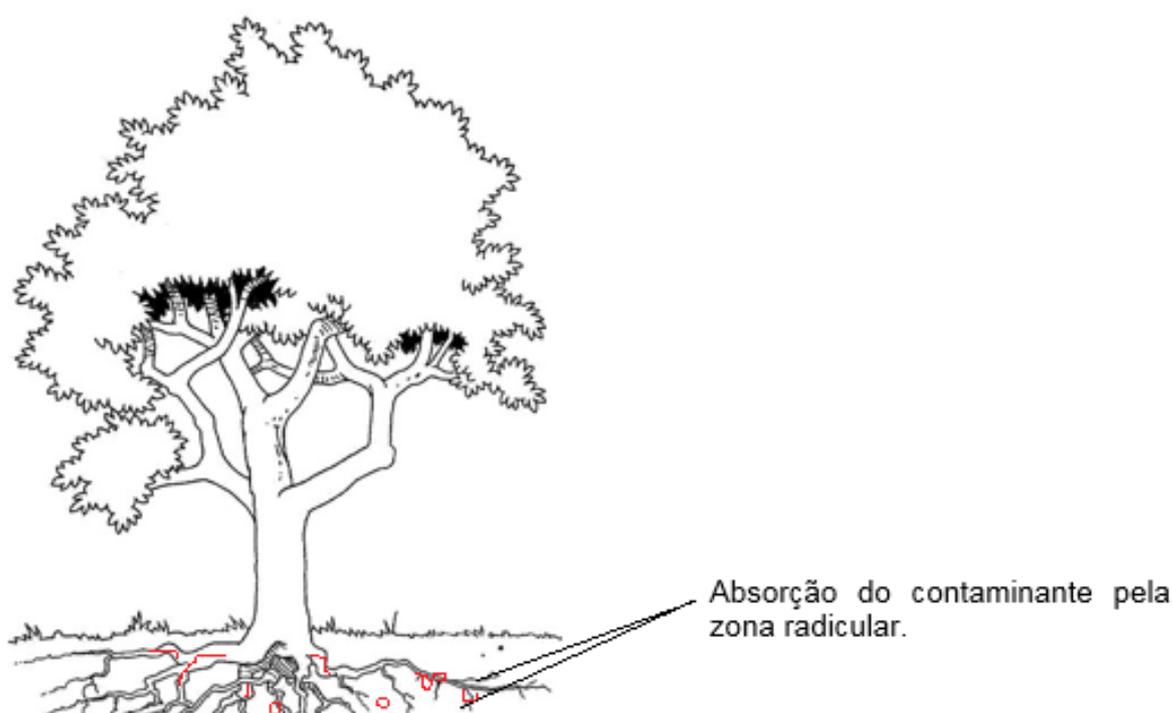
### 2.5.3 Fitoestabilização

Na fitoestabilização ocorre a imobilização de um contaminante por meio das reações de absorção e acumulação, adsorção e/ou precipitação na zona das raízes conforme ilustrado na Figura 4. É usado para imobilizar contaminantes no sistema solo-plantas, visando reduzir a biodisponibilidade desses contaminantes e prevenir sua mobilidade nas águas subterrâneas (ALMEIDA, 2011).

Essa técnica é empregada para contaminantes inorgânicos e sítios contaminados com esses elementos podem ser remediados com sucesso fazendo-se

o uso desse mecanismo. Entretanto, a permanência do contaminante no local, ainda que imobilizado, pode ser posto novamente em disponibilidade, caso sofra reversão em decorrência de mudanças físico-químicas do meio (ANDRADE et al., 2007).

**Figura 4** - Mecanismo de fitoestabilização em espécies florestais



Fonte: Adaptado de Almeida (2011).

Pérez-Esteban et al. (2013) realizaram experimentos em condição de estufa para avaliar os efeitos de alterações orgânicas sobre estabilização de metais e do potencial de *Brassica juncea* para fitoestabilização de solos, verificando que o aumento da matéria orgânica pode ser eficaz para a estabilização de metais e para aumentar a fitoestabilização da espécie estudada nos solos. Essa planta demonstrou potencial para fitoestabilização. Da mesma forma Van Nevel et al. (2011) examinaram os efeitos de seis espécies arbóreas bétula (*Betula pendula*), carvalho (*Quercus robur* e *Quercus petraea*), gafanhoto preto (*Robinia pseudoacacia*), aspen (*Populus tremula*), pinheiro silvestre (*Pinus sylvestris*) e *Pseudotsuga menziesii*<sup>12</sup> sobre as características do pH do solo, carbono orgânico e capacidade de troca catiônica (CTC) e sobre a redistribuição de Cd e Zn em um solo arenoso poluído. Observou-se que no

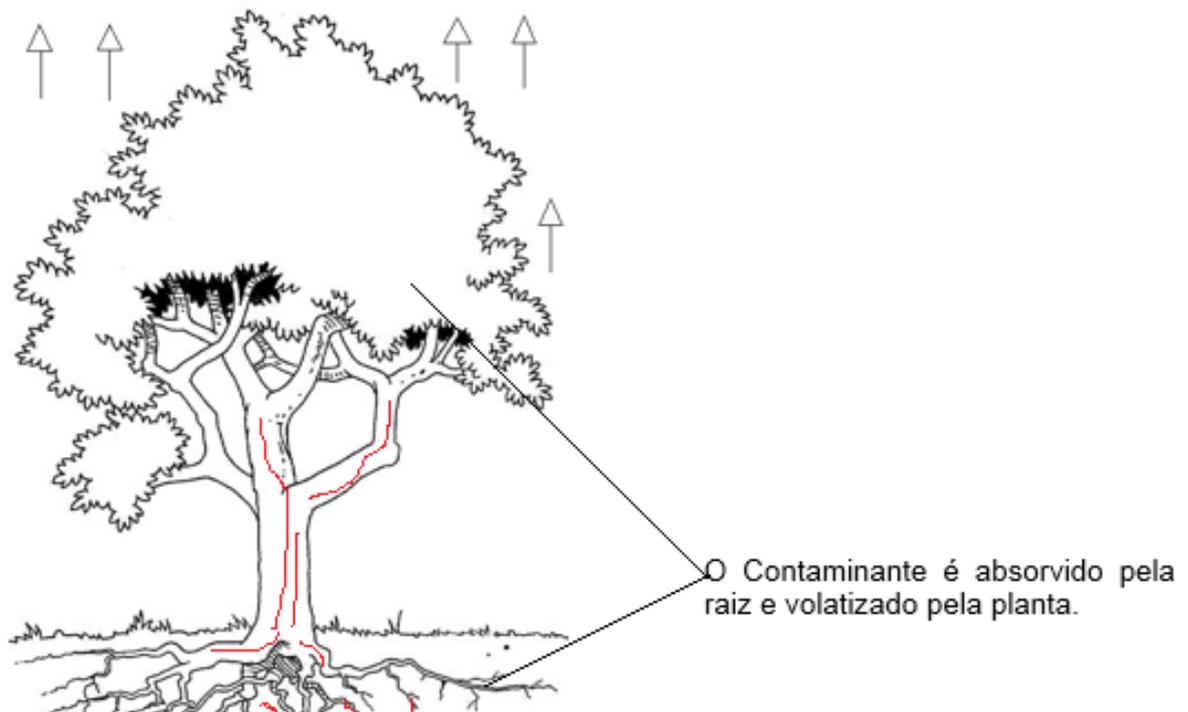
<sup>12</sup> Espécie de conífera nativa do oeste da América do Norte. Também conhecida como "abeto de Douglas" cresce nas regiões costeiras, do centro-oeste da Colúmbia Britânica, no Canadá, em direção ao sul até o centro da Califórnia, Estados Unidos.

período de estudo a espécie *Populus tremula* obteve o melhor desempenho na fitoestabilização desses metais. Por sua vez, Barton et al. (2005) observaram diminuição do teor de umidade do solo na zona de enraizamento das parcelas que foram reflorestadas com espécies arbóreas, o que sugere que as árvores, em combinação com os tratamentos de superfície, influenciaram o equilíbrio da água.

#### 2.5.4 Fitovolatilização

Na fitovolatilização os contaminantes são liberados na atmosfera após absorção pelas raízes, conforme demonstrado na Figura 5. A planta após absorver os contaminantes, provenientes do solo ou da água, converte-os para formas voláteis, sendo posteriormente liberados na atmosfera.

**Figura 5** - Mecanismo de fitovolatilização em espécies florestais



Fonte: Adaptado de Almeida (2011).

Deve-se destacar a necessidade da capacidade das plantas em absorver e transpirar grandes volumes de água. Durante a transpiração as plantas convertem os contaminantes orgânicos a formas voláteis, removendo-os do ambiente contaminado.

Nesta rota o composto pode ser convertido a formas menos tóxicas pela ação de enzimas vegetais (LAMBERT; SOARES; SOUZA, 2012).

#### 2.5.5 Fitorremediação de metais com espécies florestais perenes

As espécies florestais perenes<sup>13</sup>, de acordo com Caires et al. (2011), por produzirem alta quantidade de biomassa e acumularem metais, imobilizando-os por mais tempo, são de grande interesse em programas de revegetação de áreas contaminadas. Por evoluírem em contato com diferentes substâncias de ocorrência natural no solo, estas desenvolveram processos adaptativos e interações com microrganismos que permitem a degradação de compostos orgânicos em outros menos tóxicos, além de substâncias e minerais passíveis de serem utilizados na nutrição vegetal (ANDRADE; MAHLER, 2002). Tem-se buscado cada vez mais, identificar novas espécies fitorremediadoras, especialmente de vegetais não comestíveis, como é o caso das espécies florestais perenes, uma vez que essas não ofereceriam riscos à saúde humana e animal por não serem consumidas, além de possuírem outros usos importantes como a produção de biodiesel, desenvolvimento social, geração de emprego para as populações locais, sequestro de carbono, redução dos gases do efeito estufa, entre outros (BAUDDH et al., 2015).

As espécies arbóreas de crescimento rápido são capazes de colonizar solos contaminados com metais, contudo sua sobrevivência e estabelecimento nos ambientes contaminados ainda é pouco estudada, e embora espécies vegetais tenham sido testadas para estabilizar e remediar locais contaminados, seu crescimento é muitas vezes deficiente devido à toxicidade de metais (BABU, SHEA E OH, 2014).

Silva et al. (2014) avaliando o efeito de doses de Cu no crescimento e qualidade de mudas de Barbatimão (*Stryphnodendron polyphyllum*) e Cássia (*Cassia multijuga*), constatou que no caso da espécie arbórea as doses de Cu testadas não influenciaram a qualidade das mudas, enquanto que para o Barbatimão notou-se tolerância até 300 mg kg<sup>-1</sup> de Cu adicionado ao solo, indicando resistência das espécies perenes testadas as doses utilizadas no experimento. Suchkova et al. (2014)

---

<sup>13</sup> Designação botânica dada às espécies vegetais cujo ciclo de vida é longo, permitindo-lhe viver por mais de dois anos.

estudaram o estabelecimento natural de plantas e sua contribuição para a recuperação de depósitos de lodo e seu fator de bioconcentração, os resultados mostraram que as plantas removeram os metais Mn, Cu, Zn, Fe, Cr, Ni e Pb indicando, da mesma forma, potencial para fitoextração por plantas arbóreas.

Nas espécies de pinus, em geral, alta retenção dos metais pelo sistema radicular demonstram que as raízes são o primeiro alvo da toxicidade dos metais, e, portanto, exerce um papel determinante na adaptação das espécies não tolerantes a contaminação dos solos por metais potencialmente tóxicos. Sousa et al. (2014) avaliando a resposta de dois genótipos diferentes de *Pinus pinaster* para a contaminação por Cd em solo contaminado com 15 e 30 mg kg<sup>-1</sup> do metal, constatou que em 30 mg kg<sup>-1</sup> o genótipo acumulou 1,7 vezes mais Cd na parte aérea e a concentração no sistema radicular foi o parâmetro mais influenciado pela exposição ao metal.

O aumento da adição de metais no substrato de crescimento resulta na inibição da produção de matéria seca da parte aérea e principalmente das raízes, conforme estudos de Burton; Morgan e Roig (1986) em que a adição de 890 mg de Cd ao solo reduziu a produção de matéria seca de raízes de *Pinus taeda* em 57% e *Pinus strobus* em 51%.

Dentro do gênero pinus existe tolerância diferenciada aos metais presentes no solo. Alguns trabalhos constataram diferentes tolerâncias ao Cu entre *Pinus pinaster* e *Pinus pinea*, fatores como o pH também interferem na tolerância da espécie, em que intervalos de 4 a 6 resultam em maiores tolerâncias. A composição química da folha tem-se mostrado importante parâmetro que fornece informações para identificação de espécies vegetais potencialmente fitoextratoras, esse potencial de fitoextração deve ser avaliado em conjunto com as análises de solo, outras informações profundidade da zona de enraizamento, densidade do solo e da biomassa disponível também podem ser levadas em consideração para análises (MERTENS; LUYSSAERT; VERHEYEN, 2005).

Párraga-aguado et al. (2013) estudando a influência dos parâmetros do solo na disponibilidade do metal em uma floresta mediterrânica afetada por contaminação de mineração usando a espécie *Pinus halepensis* observou que as acículas<sup>14</sup> das plantas presentes nas áreas menos impactadas apresentaram menores concentrações de Mn

---

<sup>14</sup> Folha em forma de agulha.

e Zn em relação as analisadas em áreas de rejeitos, indicando essa espécie como adequada a ser empregadas na fitorremediação dos mesmos. Doichinova; Velizarova (2013) testaram em condições de estufa, o potencial fitorremediador de mudas de Carvalho vermelho (*Quercus rubra*) e Pinho austríaco (*Pinus nigra*), em substratos contaminados com metais Zn e Cu, avaliando as concentrações do poluente tanto nas plantas quanto nos substratos ao final do período de estudo, verificou que a bioacumulação e translocação de metais para a parte aérea das plantas dependia fortemente de peculiaridades inerentes à estrutura da espécie.

Em plantas de *Pinus radiata* com doze meses de idade expostas à Pb em cultura hidropônica, com e sem a adição dos agentes quelantes, durante uma semana Jarvis; Leung (2002) observaram o acúmulo de Pb na forma não quelatada predominantemente nos tecidos da raiz, enquanto que quelatados foi transportado principalmente para as acículas, esses mesmos autores analisando a ultra estrutura do tecido da espécie com microscopia eletrônica de transmissão, relataram a presença do metal exclusivamente na parede celular, por sua vez nas raízes foram encontrados em locais adjacentes às paredes celulares e em espaços intercelulares. Outras estruturas celulares, tais como mitocôndrias, ribossomos e retículo endoplasmático, não aparentaram terem sido negativamente afetadas pela presença do metal, indicando tolerância ao mesmo por essa espécie de pinus.

Jagtap et al. (2014) por sua vez, compararam três espécies vegetais e suas capacidades de remediar solos contaminados com óleo diesel e potencial para converter sua biomassa em bioetanol, para isso utilizaram *Pinus densiflora*, *Populus tomentiglandulosa*, e *Thuja orientalis* cultivadas numa área de solo contaminado com 6000 mg kg<sup>-1</sup> de óleo diesel. O solo contaminado com diesel resultou na redução da biomassa vegetal para a maioria das plantas testadas. No entanto, em *P. densiflora* a biomassa foi maior, também sugerindo potencial da espécie em tolerar elevados teores de contaminante.

## 2.6 *Pinus elliottii*

A espécie *Pinus elliottii* possui duas variedades: var. *elliottii* e var. densa. É originária da região sudeste dos Estados Unidos (KRONKA et al., 2005). No Brasil, segundo o mesmo autor, se desenvolve satisfatoriamente em locais com invernos frios e chuvas bem distribuídas ao longo do ano, estando predominantemente presente nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, e nas regiões serranas e do sul do Estado de São Paulo. Conforme Tabela 3, a concentração da espécie nessas regiões é devida às condições edafoclimáticas e à localização dos principais centros processadores desse tipo de madeira (PIRES et al., 2013).

**Tabela 3** - Principais estados do Brasil com área ocupada por plantações de pinus no período de 2012-2014

<b>Estado</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
Paraná	619.731	662.296	673.769
Santa Catarina	539.377	540.542	541.162
Rio Grande do Sul	164.832	164.174	184.585
São Paulo	144.802	127.693	123.996
Minas Gerais	52.710	46.807	39.674
Goiás	16.432	9.151	9.087
Mato Grosso do Sul	9.825	8.330	7.135
Bahia	11.230	7.298	6.499
Espirito Santo	2.546	2.801	2.660
Tocantins	853	609	430
<b>Total</b>	<b>1.562.782</b>	<b>1.570.146</b>	<b>1.588.997</b>

Fonte: (ÁRVORES et al., 2014)

O *Pinus elliottii* é uma espécie heliófita<sup>15</sup> de crescimento rápido, possui alta competitividade em relação as gramíneas e arbustos lenhosos, atingindo alturas de 20 a 30 metros. O sistema radicular pode penetrar no solo até uma profundidade maior que 5 metros (MOREIRA, 2013). É considerado bastante resistente às geadas (SEBBENN, 2008) e amplamente tolerante a solos com elevados teores de sal. Os solos mais recomendáveis para *Pinus elliottii* no Brasil são os podzólicos e os latossolos. Conforme Foelkel (2008), o pinus pertence a ordem das *Coniferae*, sendo considerado o maior dentro desta ordem, e à família *Pinaceae*.

<sup>15</sup> Espécie de planta que necessita de total exposição solar.

De acordo com Shimizu e Medrado (2005), o pinus é favorável para formação de cobertura protetora do solo e reconstituição de ambientes, sendo propício à recomposição espontânea da vegetação nativa em ambientes degradados. A variedade utilizada no presente estudo, o *Pinus elliottii* var. *elliottii* foi escolhida devido a sua presença na região sudoeste do estado de São Paulo bem como por sua alta taxa de crescimento relativo.

A região sudoeste do estado de São Paulo, onde é desenvolvido esse trabalho representa importante polo de cultivo dessa espécie, especialmente por apresentar clima semelhante ao paranaense. Em 2002 a região concentrava 58,5% dos plantios de pinus do estado, correspondentes a 92.664 ha (KRONKA et al., 2005).

## **2.7 Valores de referência para solos contaminados**

O estado de São Paulo foi pioneiro na elaboração de legislação usada como referência para análise da qualidade de solos. Por meio da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo foram definidos valores orientadores para solo e água subterrânea, que são concentrações de substâncias químicas, usadas para subsidiar ações de prevenção e controle da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e o gerenciamento de áreas contaminadas.

O primeiro relatório de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo foi publicado em 2001, contemplando trinta e sete substâncias (CETESB, 2014), e revisado em 2005 ampliando para oitenta e quatro substâncias abrangidas e foram definidos três indicadores, sendo eles valor de referência de Qualidade, Valor de Prevenção e Valor de Intervenção.

Atualmente está em vigor a lei estadual 13.577, de 08 de julho de 2009 e seu Decreto nº 59.263, de 05 de junho de 2013, que regulamenta e estabelece os valores orientadores como instrumento para implantação do sistema de proteção da qualidade do solo e para o gerenciamento de áreas contaminadas no Estado. Nesta lei aplica-se os mesmos índices criados na revisão de 2005, quais sejam o valor de Referência de Qualidade (VRQ), que é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como não contaminado ou a qualidade natural da água subterrânea; Valor de Prevenção (VP), que é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações

prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea, este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas; e por fim o valor de Intervenção (VI), que corresponde a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Essa norma traz os valores definidos para o estado de São Paulo demonstrados na Tabela 4, que são utilizados como base para o presente estudo.

**Tabela 4** - Valores orientadores para contaminação de solos no estado de São Paulo

Elemento	Solo (mg kg <sup>-1</sup> )				
	Valor de Referência Qualidade (VRQ)	Valor de Prevenção (VP)	Valor de Intervenção (VI)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Arsênio	3,5	15	35	55	150
Bário	75	120	500	1300	7300
Cádmio	<0,5	1,3	3,6	14	160
Chumbo	17	72	150	240	4400
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	760	2100	10000
Mercúrio	0,05	0,5	1,2	0,9	7
Molibdênio	<4	5	11	29	180
Níquel	13	30	190	480	3800
Prata	0,25	2	25	50	100
Selênio	0,25	1,2	24	81	640
Zinco	60	86	1900	7000	10000

Fonte: Adaptado de Cetesb (2014).

### 3 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a tolerância, o acúmulo e a distribuição de diferentes concentrações dos metais Zn e Cu em mudas de *Pinus elliottii* em condições de viveiro e considerar o potencial fitorremediador da espécie para concentrações de Cu e Zn na região de Itapeva – SP.

#### 3.1 Objetivos específicos

- Coletar e caracterizar amostras de solo;
- Homogeneizar a amostra e simular contaminação com espécies metálicas;
- Preparar os sistemas solo contaminado-planta em escala-piloto;
- Cultivar o sistema em viveiro;
- Determinar a concentração de metais no solo, raiz e folhas após o período de cultivo;
- Determinar índice de translocação e fator de transferência dos metais estudados;
- Avaliar o potencial fitorremediador dos sistemas estudados.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Local de Estudo

Os experimentos foram executados em Itapeva – SP, região sudoeste do estado de São Paulo conforme visualizados na Figura 6, nas coordenadas Latitude: 23°57' S e Longitude: 23° 57' W, com altitude de 700m, temperatura média anual de 21,9°C, umidade relativa anual de 76% e índice pluviométrico de 1.467,5 mm.

**Figura 6** - Localização do município de Itapeva no estado de São Paulo - SP



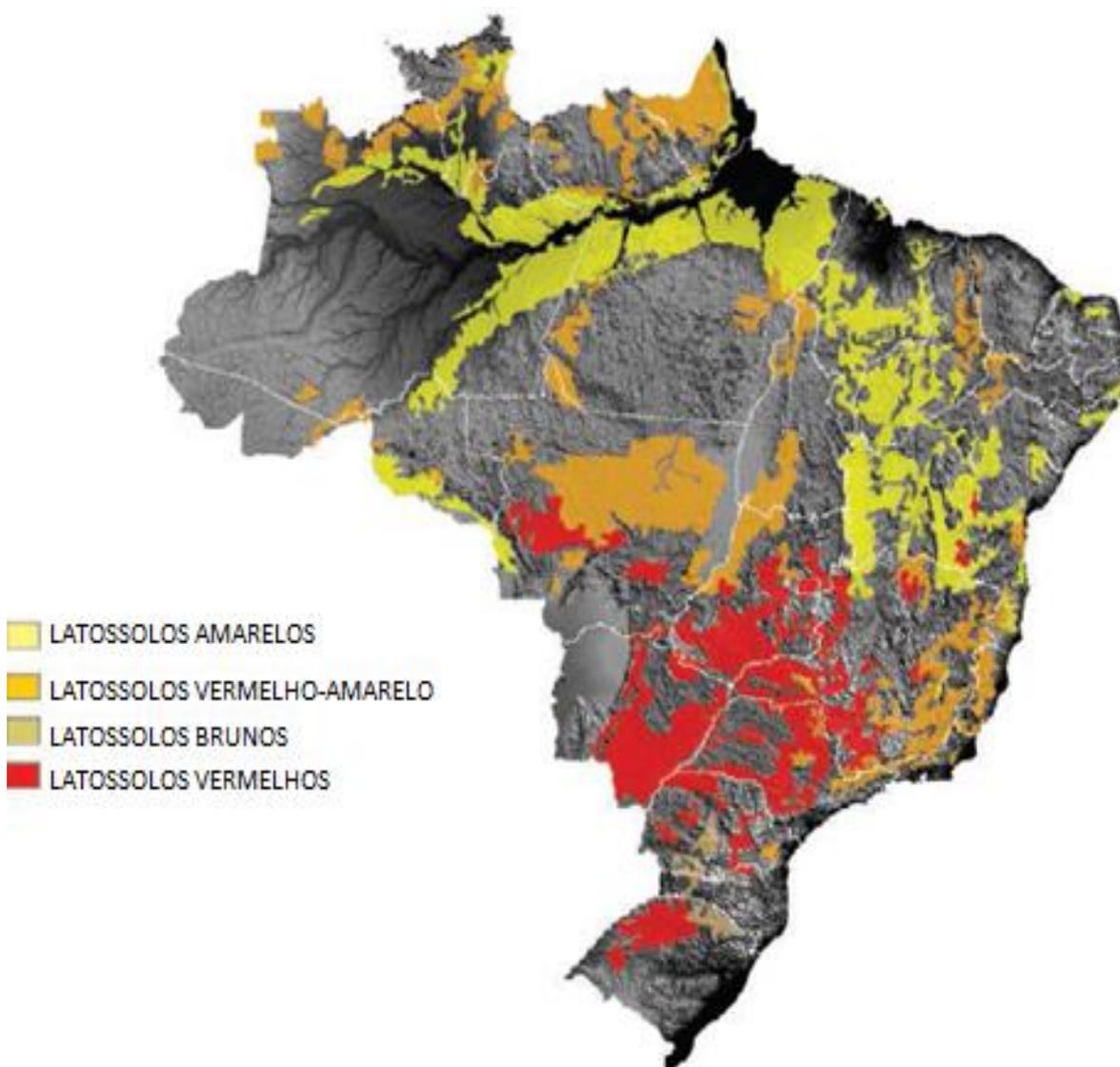
Fonte: ITAPEVA (2015).

A região de Itapeva é considerada polo de reflorestamento com espécies de pinus, com destaque para a espécie *Pinus elliottii*, apresentando uma área com plantios dessa espécie de 58.031 ha, em que somente o município de Itapeva concentra 14.586 ha, equivalente a 24% do total da região (Kronka et al., 2005).

## 4.2 Amostragem

O solo utilizado foi latossolo vermelho, que segundo Agropecuária (2006), compreende solos constituídos por material mineral, com horizonte B latossólico. Em geral são solos muito intemperizados, profundos e de boa drenagem, possuindo grande homogeneidade. Ocorrem em diversas regiões do país conforme visualizado na Figura 7, diferenciando-se entre si principalmente pela coloração e teores de óxido de ferro.

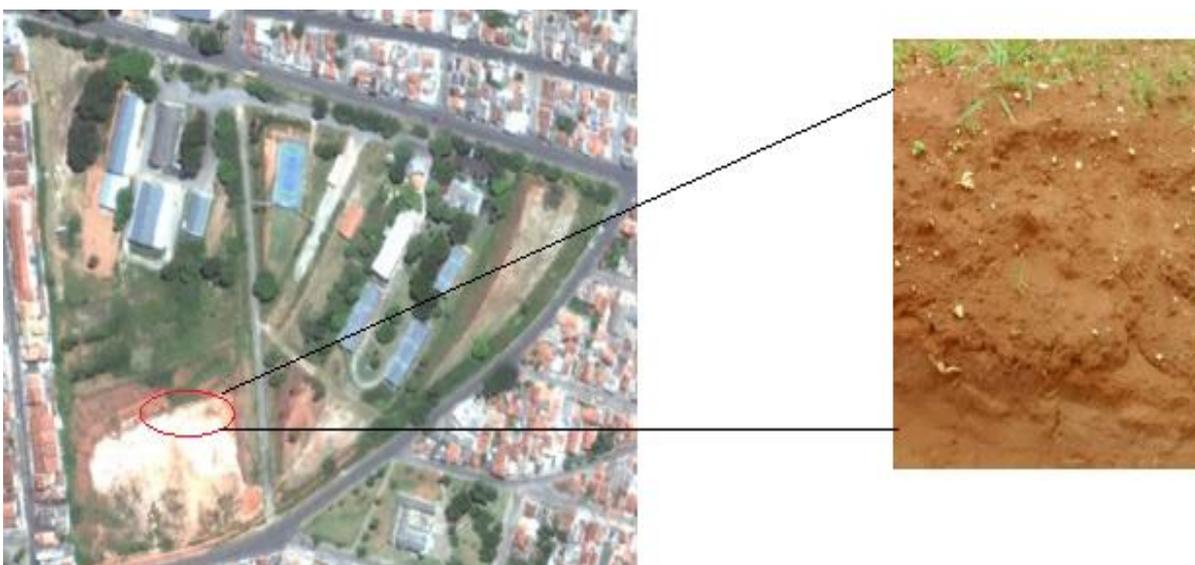
**Figura 7** - Principais regiões de ocorrência de latossolos no Brasil



Fonte: IBGE (2015)

O solo foi coletado no Campus da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP em Itapeva-SP, em trincheiras abertas na profundidade 0-60 cm, conforme demonstrado na Figura 8.

**Figura 8** - Local de coleta do solo utilizado no sistema de fitorremediação



Fonte: Acervo pessoal.

As amostras foram coletadas segundo a norma ABNT/NBR10.007, para amostragem de resíduos sólidos. A amostra foi levada e armazenada em saco plástico no laboratório de Ciências do Ambiente do Campus.

O solo foi seco em estufa a 30°C, homogeneizado e peneirado em peneira de 2 mm para retirada das raízes e folhas.

#### **4.3 Montagem e manutenção do sistema de fitorremediação.**

Para montagem do sistema de fitorremediação foram adquiridas mudas de *Pinus elliottii* com noventa dias de idade de um viveiro de produção florestal em Itapeva – SP, visualizadas na Figura 9.

**Figura 9** - Mudas de *Pinus elliottii* com noventa dias de cultivo em viveiro



Fonte: Acervo pessoal.

Os sistemas foram montados em escala piloto para avaliação em condições de viveiro. O solo coletado conforme item 4.2 foi separado em unidades amostrais em vasos contendo 1,5 kg de solo conforme visualizado na Figura 10.

**Figura 10** - Pesagem e separação das unidades amostrais do solo



Fonte: Acervo pessoal.

Após a separação das unidades amostrais o solo foi submetido à contaminação com Zn e Cu em quatro diferentes níveis de concentração, sendo um destes não adicionado contaminante, e quatro repetições para cada tratamento. O metal Cu foi adicionado na forma de sulfato de Cobre II ( $\text{CuSO}_4$ ). Enquanto que o metal Zn foi adicionado na forma de sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ). Na Tabela 5 é possível visualizar os valores de sais adicionados a cada tratamento, e que correspondem

segundo metodologia de Tavares (2009) as quantidades de sal necessária para contaminação do solo com 0, 1, 2 e 3 vezes, respectivamente, os valores orientadores para intervenção agrícola no estado de São Paulo (CETESB, 2014), tanto para Cu quanto para Zn.

**Tabela 5** - Doses de sulfato de cobre II ( $\text{CuSO}_4$ ) e sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ) adicionadas ao solo para contaminação com teores correspondentes a 0, 1, 2 e 3 vezes o valor de intervenção agrícola para solos contaminados no estado de São Paulo

Elemento	(Controle)	(T1)	(T2)	(T3)	Fórmula do sal
--Quantidade adicionada ( $\text{g kg}^{-1}$ )--					
Cu	Sem adição	5,17	10,34	15,51	$\text{CuSO}_4$
Zn	Sem adição	12,94	25,88	38,82	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Autoria própria.

Após a contaminação, o solo foi incubado por 20 dias conforme recomendado por Melo et al. (2008). Passado esse período de incubação procedeu-se o transplante das mudas em viveiro conforme visualizado na Figura 11.

**Figura 11** - Transplante de *Pinus elliottii* em vasos com capacidade de 1,5kg de solo acondicionados em viveiro florestal



Fonte: Acervo pessoal.

O experimento foi conduzido entre os meses de junho a dezembro de 2015. As mudas foram mantidas em condição de viveiro, visualizado na Figura 12, nas

dependências da Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias de Itapeva - FAIT, à temperatura ambiente com irrigação controlada por meio de sistema de aspersão com duas irrigações diárias, no início do dia e final da tarde, por meio de micro aspersores.

**Figura 12** - Viveiro de condução do experimento em Itapeva - SP



Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.4 Delineamento experimental e análises estatísticas

No experimento foi adotado delineamento experimental em blocos casualizados, sendo uma espécie estudada (*Pinus elliottii*), dois tratamentos com quatro concentrações cada, sendo Zn e Cu e quatro repetições para cada tratamento, conforme Tabela 6, sendo cada parcela composta de um vaso com 1,5 kg de solo.

**Tabela 6** - Esquema experimental do sistema de fitorremediação

Contaminante	Nível de contaminação (Valor de Intervenção Agrícola do Estado de São Paulo)	Repetições
Cu	1x	4
Cu	2x	4
Cu	3x	4
Zn	1x	4
Zn	2x	4
Zn	3x	4
Sem contaminante	S/C	4

Fonte: Autoria própria.

O delineamento em blocos é apropriado para ambientes experimentais heterogêneos, é o mais usado na pesquisa agrícola visto que esse campo está sujeito à variação no ambiente experimental, uma vez que clima, solo e até mesmo fisiologia das plantas em estudos dificilmente estarão ajustadas de forma totalmente homogênea. Nesse tipo de delineamento o número de tratamentos, em geral, é baixo (DUARTE, 1996). Segundo o mesmo autor, esse delineamento realiza certo controle da variação ambiental reduzindo, assim, o erro experimental, que nessa pesquisa corresponde aos ajustes de irrigação e condições semelhantes de clima.

Os resultados aferidos das análises realizadas nas amostras de solo e tecido vegetal foram organizados em planilhas eletrônicas e submetidos a análise de variância e aplicado o teste de comparação de médias Tukey a 5% de probabilidade. O teste de Tukey é utilizado para comparação de médias de tratamentos em experimentos com mais de duas repetições, a fim de indicar o melhor tratamento.

Além das análises estatísticas aplicadas calcularam-se outros parâmetros específicos para análise de fitorremediação. O índice de translocação (IT) foi utilizado para avaliar a capacidade da espécie em translocar os metais da raiz para a parte aérea, esse índice proposto por Abichequer (1998) foi calculado da seguinte forma:

$$IT = \frac{QPA \text{ (Mg. vaso)}}{QAR \text{ (Mg. vaso)}}$$

Onde:

QPA = Quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em mg/vaso.

QAR = Quantidade acumulada dos elementos na parte aérea e raiz em mg/vaso.

A transferência dos metais do solo para a planta foi avaliada pelo fator de transferência (F) (ABICHEQUER, 1998).

$$F = \frac{CPA \text{ (mg kg)} + CSR \text{ (mg kg)}}{CT \text{ (mg kg)}}$$

Onde:

CPA = Concentração dos elementos na parte aérea em mg kg<sup>-1</sup>

CSR = Concentração dos elementos no sistema radicular em mg kg<sup>-1</sup>

CT= Concentração dos elementos total no solo em mg kg<sup>-1</sup>

#### 4.5 Caracterização físico-química do solo estudado

O solo estudado foi submetido a caracterização física e química, em que foram determinados os macronutrientes, micronutrientes, pH e análise granulométrica com determinação dos teores de argila, areia e silte.

#### 4.6 Determinação dos metais

Para determinação dos metais presentes no solo usou-se a digestão por via úmida em sistema aberto usando bloco digestor como fonte de calor e a mistura de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  para digerir a matéria seca. O procedimento consistiu em transferir 1 g de solo de cada vaso para um béquer de 300mL, adicionar 3 mL de  $\text{HNO}_3$ , 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e completar o volume com 50 mL de água deionizada. O béquer de cada amostra permaneceu por dois dias sobre uma chapa aquecedora, dentro da capela de exaustão. Após esse período, cada amostra foi colocada em um balão de 50 mL e completado com água deionizada.

Para determinação dos metais nas acículas e sistema radicular de pinus utilizou-se a metodologia do Instituto de Análises Agronômicas de Campinas (IAC, 2009). As estruturas vegetais foram submetidas à digestão nitroperclórica por via úmida (sistema aberto). Pesou-se 0,500g de cada amostra em tubo de digestão, em seguida, foram adicionados 4 mL de  $\text{HNO}_3$  nos tubos, que ficaram em repouso por 24h. Posteriormente, os tubos foram aquecidos em bloco digestor a  $90^\circ\text{C}$  nos primeiros 30 minutos e a  $120^\circ\text{C}$  até que restasse 0,5 – 1,0 mL da mistura nos tubos. Após o processo de resfriamento dos tubos por aproximadamente 10 minutos, foram adicionados 2,0 mL de  $\text{HClO}_4$  (70%) que foi mantido sob aquecimento a  $190^\circ\text{C}$  até que o material tivesse totalmente digerido. Essas amostras após serem digeridas foram transferidas para tubos do tipo falcon e avolumadas para 30 mL. A concentração dos metais foi determinada por espectrometria de absorção atômica por meio de ICP.

Durante todo procedimento laboratorial todos os recipientes utilizados foram esterilizados com vapor de ácido nítrico concentrado, a vidraria foi colocada com o fundo para cima em um suporte de vidro acoplado dentro de um béquer de 5 litros contendo cerca de 300mL de ácido nítrico concentrado e tampado com vidro de relógio. O béquer foi colocado em chapa de aquecimento e deixado em refluxo por,

no mínimo, duas horas. Em seguida, os frascos foram exaustivamente enxaguados com água deionizada e guardados imersos em solução de ácido nítrico 10 % (v/v).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização físico-química da amostra de solo coletada é apresentada na Tabela 7.

**Tabela 7** - Caracterização do solo estudado

Macronutrientes												Micronutrientes				
C	M.O	pH	S	PResina	K	Ca	Mg	S.B.	H+Al	Al3	CTC	B	Cu	Fe	Mn	Zn
g dm <sup>-3</sup>	CaCl <sub>2</sub>		mg dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>				mmolc dm <sup>-3</sup>				mg dm <sup>-3</sup>				
4	7	6	4	4	0,6	21	7	28	13	0	1	0,11	15,2	8	1,2	34

Fonte: Autoria própria.

C = Carbono / M.O = Matéria orgânica / pH = Potencial Hidrogeniônico / S = Enxofre / PResina = Fósforo extraído pelo método de resina / K = Potássio / Ca = Cálcio / Mg = Magnésio / S.B = Soma das bases / H+Al = Hidrogênio e alumínio / CTC = Capacidade de troca catiônica do solo / B = Boro / Cu = Cobre / Fe = Ferro / Mn = Manganês / Zn = Zinco.

O solo utilizado como controle apresentou teor de Cu de 15,2 mg kg<sup>-1</sup>; 34 mg kg<sup>-1</sup> de Zn e pH 6. A análise granulométrica indica a presença de textura arenosa, característica comum dos latossolos de acordo com IAC (2009). O teor de silte (82 g kg<sup>-1</sup>) mostra a presença de partículas agregativas, como consequência, o solo apresenta propensão a microagregação, indicando a qualidade do mesmo. A relação de silte/argila indica o grau de evolução de um solo, quanto menor essa relação maior é o grau de evolução. A relação silte/argila média observada de 0,38 está dentro do esperado para esta classe de latossolos (COELHO et al., 2002). De acordo com a classificação IBGE (2015), quanto a sua granulometria o solo é considerado de textura média classificada como média-argilosa.

### 5.1 Teor de íons de cobre no solo

A adição de doses de CuSO<sub>4</sub> de 0,00 g kg<sup>-1</sup> no tratamento controle; 5,17 g kg<sup>-1</sup> no tratamento um (T1); 10,34 g kg<sup>-1</sup> no tratamento dois (T2) e 15,51 g kg<sup>-1</sup> no tratamento três (T3), quantidade necessária para contaminar o solo com Cu correspondente a 0, 1, 2 e 3 vezes o valor de intervenção agrícola do estado de São Paulo, resultaram nos teores de Cu que podem ser visualizados na Tabela 8, bem como a concentração

média das quatro repetições (R) de Cu recuperada no solo após o período de manutenção dos tratamentos com o cultivo de *Pinus elliottii*.

**Tabela 8** - Concentração de Cu inicial e recuperada no solo cultivado com *Pinus elliottii* e contaminado com CuSO<sub>4</sub>

	Valor inicial da concentração de Cu no solo (mg kg <sup>-1</sup> )	Valores recuperados no solo após o período de estudo (mg kg <sup>-1</sup> )				Média das repetições
		R1	R2	R3	R4	
<b>T3</b>	<b>2262,00</b>	2195,00	2190,00	2187,00	2191,00	2190,50
<b>T2</b>	<b>1518,00</b>	1486,00	1479,00	1484,00	1489,00	1485,00
<b>T1</b>	<b>758,00</b>	689,30	687,40	677,20	684,70	686,05
<b>Controle</b>	<b>15,20</b>	14,90	15,00	15,31	14,80	14,95

Fonte: Autoria própria

T1= Tratamento 1 / T2= Tratamento 2 / T3= Tratamento 3

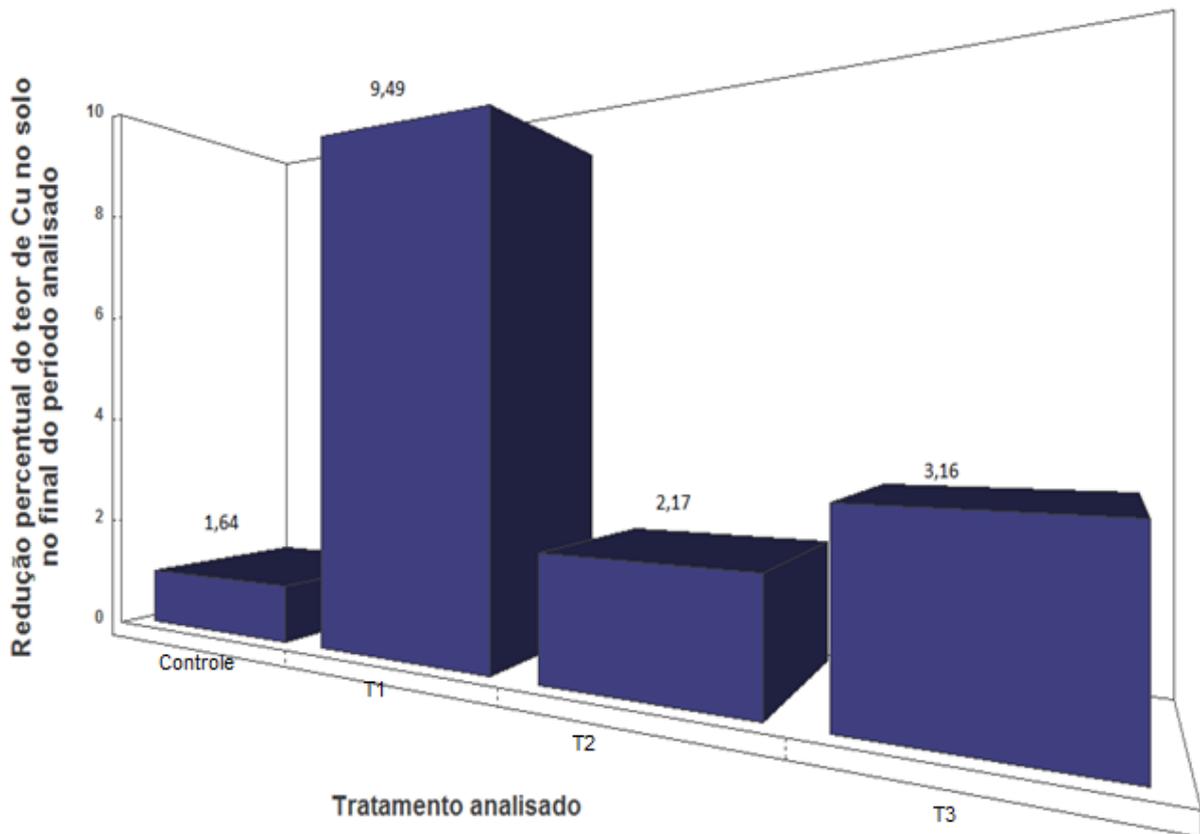
R1 = Repetição 01 / R2 = Repetição 02 / R3 = Repetição 03 / R4 = Repetição 04.

O controle apresentou baixo teor de Cu no solo, como não houve adição de CuSO<sub>4</sub> nesse tratamento, esse valor corresponde ao teor do metal presente no solo amostrado em estudo. Os tratamentos T1, T2 e T3, por sua vez apresentaram valores elevados do metal, correlacionados a contaminação efetuada e, portanto, as características necessárias para análise da capacidade do *Pinus elliottii* em desenvolver em solos com elevados teores desse elemento, assim como em sua possível habilidade de translocá-lo para as raízes ou acículas.

Em todos os tratamentos em que foi cultivado *Pinus elliottii* observa-se redução dos teores de Cu no solo em relação aos valores iniciais. No tratamento controle reduziu de 15,20 mg kg<sup>-1</sup> para 14,95 mg kg<sup>-1</sup>, T1 apresentou redução de 758,00 mg kg<sup>-1</sup> para 686,05 mg kg<sup>-1</sup>, T2 reduziu de 1518,00 mg kg<sup>-1</sup>, para 1485,00 mg kg<sup>-1</sup> e T3 reduziu de 2262,00 mg kg<sup>-1</sup> para 2190,50 mg kg<sup>-1</sup>. Há uma variação na intensidade de redução conforme o tratamento aplicado. Na Figura 13 é possível visualizar essa variação de intensidade com a visualização da redução percentual do teor de Cu no

solo em cada tratamento em relação a quantidade do mesmo no solo no início do experimento.

**Figura 13** - Redução percentual do teor de Cu no solo cultivado com *Pinus elliottii* ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento



Fonte: Autoria própria

Controle apresentou a menor redução percentual (1,64%) e também em valores absolutos ( $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ ) do teor de Cu no solo, isso pode ser explicado pelo fato que esse tratamento era o que tinha a menor quantidade do metal presente no solo. T1, onde foi aplicada quantidade de Cu referente a uma vez o valor de intervenção agrícola foi o tratamento que obteve a maior redução percentual (9,49%) e também maior redução absoluta ( $71,95 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Essa redução sugere que na quantidade aplicada no solo (1x valor de intervenção agrícola) o *Pinus elliottii* pode ter sido mais eficiente em fitorremediar Cu desse solo. Em T2 e T3 essa redução percentual é menor (2,17% e 3,16%).

Cetesb (2014) considera que a partir dos valores referentes a T1, o teor de Cu passa a ser considerado prejudicial ao desenvolvimento de culturas de ciclo anual,

especialmente agrícolas e já considerado em estado de contaminação. Alguns estudos apontam que esses valores são capazes de causar fitotoxidez a essas plantas, entre os quais o de Sodré (2000) que estudou a fitodisponibilidade do Cu em latossolo tratado com biossólido enriquecido com doses crescentes do metal e avaliou a intera o deste com plantas de *Lactuca sativa*. O autor observou que doses de Cu aplicada ao solo correspondente a dose testada no controle no presente estudo alterou o crescimento das plantas nos tratamentos, havendo redu o acentuada de crescimento, indicando a fitotoxidez do metal, nas plantas verificou-se a concentra o correlacionada desse elemento   dose aplicada ao solo. Plantas de aveia cultivadas com adi o de doses crescentes de Cu apresentaram grande redu o do crescimento e desenvolvimento na dose de 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Cu no solo (SANTOS et al., 2004). Embora algumas dessas espécies vegetais apresentem boa capacidade de transloca o de Cu para sua estrutura fisiológica estas apresentam como fator limitante a existência de fitotoxidez causada pelos elementos absorvidos, conforme constatado por Santana et al. (2015) que avaliaram o efeito da inocula o com o fungo *Rhizophagus clarus* na fitorremedia o com *Canavalia ensiformis* em um solo com alta concentra o de Cu, embora a espécie tenha translocado valores superiores a 100 mg kg<sup>-1</sup> para seu sistema foliar, esta apresentou sinais de fitotoxidez e limita o no desenvolvimento.

Por sua vez, outros estudos têm indicado que espécies perenes, ao contrário das de ciclo anual, são mais resistentes a doses elevadas de Cu, além disso, essas espécies não são usadas na alimenta o humana ou animal, não oferecendo, portanto, riscos   saúde como ocorre com as espécies agrícolas usadas em programas de fitorremedia o. Dentre esses estudos Silva (2011) avaliou o efeito do Cu sobre o crescimento e qualidade de mudas das espécies florestais açoita-cavalo e aroeira-vermelha. Os resultados revelaram que as doses testadas de Cu não alteraram a qualidade de mudas de aroeira-vermelha, sendo ainda considerado benéfico para o desenvolvimento das plantas de açoita-cavalo que removeu do solo em média 64 mg kg<sup>-1</sup>, da mesma forma Soares et al. (2000) avaliando o efeito de concentra es crescentes de Cu em mudas de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* observaram que altas concentra es de Cu não causaram redu o na absor o e transloca o de outros micronutrientes, não representando mecanismo de fitotoxidez desse metal. Santos et al. (2004), no mesmo sentido, analisando mudas florestais em experimento não encontraram sinais visíveis de fitotoxidez, e

consideraram essa característica como um dos indicadores de espécies fitorremediadora.

A aplicação contínua de quantidades elevadas de fertilizantes no solo pode ocasionar acúmulo de Cu, causando problemas ambientais e de saúde. Gabriel et al. (2012) avaliou os níveis de metais Cu e Zn, em diferentes profundidades do solo, submetido a diferentes fontes de fertilizantes (cama de aviário, dejetos suínos e adubação mineral, observando que a adubação com material orgânico ao longo do tempo resulta em aumento do Cu no solo. Moterle et al. (2014) relata adições frequentes de Cu na forma de  $[\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2]$  utilizado para o controle de doenças fúngicas em videiras e consequente aumento das concentrações deste no solo, estudando essa dinâmica em regiões de Bento Gonçalves – RS. Os autores relatam que em todos os locais amostrados houve resultados significativos com contaminação de Cu ao longo do tempo, resultado da utilização constante de calda bordalesa na viticultura, comprometendo a qualidade e degradando o solo. Do mesmo modo Andreazza et al. (2013) relatam a contaminação com elevadas concentrações de Cu na serra do nordeste no estado do Rio Grande do Sul em áreas de vitivinicultura.

## **5.2 Teor de íons de cobre nas acículas das plantas de *Pinus elliottii***

A concentração de Cu nas acículas de *Pinus elliottii* antes e após o período de estudo foi determinada e pode ser visualizada na Tabela 9, onde os valores recuperados são comparados estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%. A concentração de Cu inicial nas acículas foi de  $5,00 \text{ mg kg}^{-1}$  presente na estrutura foliar da planta. Todas as parcelas experimentais estudadas tiveram aumento da concentração de Cu nas acículas em relação à concentração inicial, embora esse aumento não apresentou a mesma intensidade entre os tratamentos. A concentração do metal na parte aérea variou de  $5,00 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $17,23 \text{ mg kg}^{-1}$ . T3 obteve o maior teor de Cu recuperado na parte aérea,  $17,23 \text{ mg kg}^{-1}$  em média, diferindo estatisticamente do teor inicial e de T1 e controle, mas não diferindo estatisticamente de T2. Por sua vez T2 diferiu estatisticamente de T1 e controle, bem como da concentração inicial presente na parte aérea, apresentando em média  $16,78 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu recuperado. T1 apresentou em média  $11,98 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu recuperado nas acículas, diferindo

estatisticamente de controle e do valor inicial presente nas mudas. T2 por sua vez não diferiu estatisticamente do valor inicial, apresentando valor médio de Cu recuperado de 5,17 mg kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 9** - Concentração de Cu inicial e recuperada nas acículas de *Pinus elliottii* em solo contaminado com CuSO<sub>4</sub> e comparados pelo teste de Tukey

Tratamento	Valores recuperados de Cu na parte aérea após o período estudado (mg kg <sup>-1</sup> )				Média das repetições
	R1	R2	R3	R4	
T3	16,90	17,20	17,30	17,50	17,23a
T2	16,40	16,70	17,10	16,90	16,78a
T1	12,30	11,70	11,80	12,10	11,98b
controle	5,00	5,20	5,20	5,30	5,17c
<b>Valor inicial da concentração de Cu na parte aérea (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00c

Fonte: Autoria própria

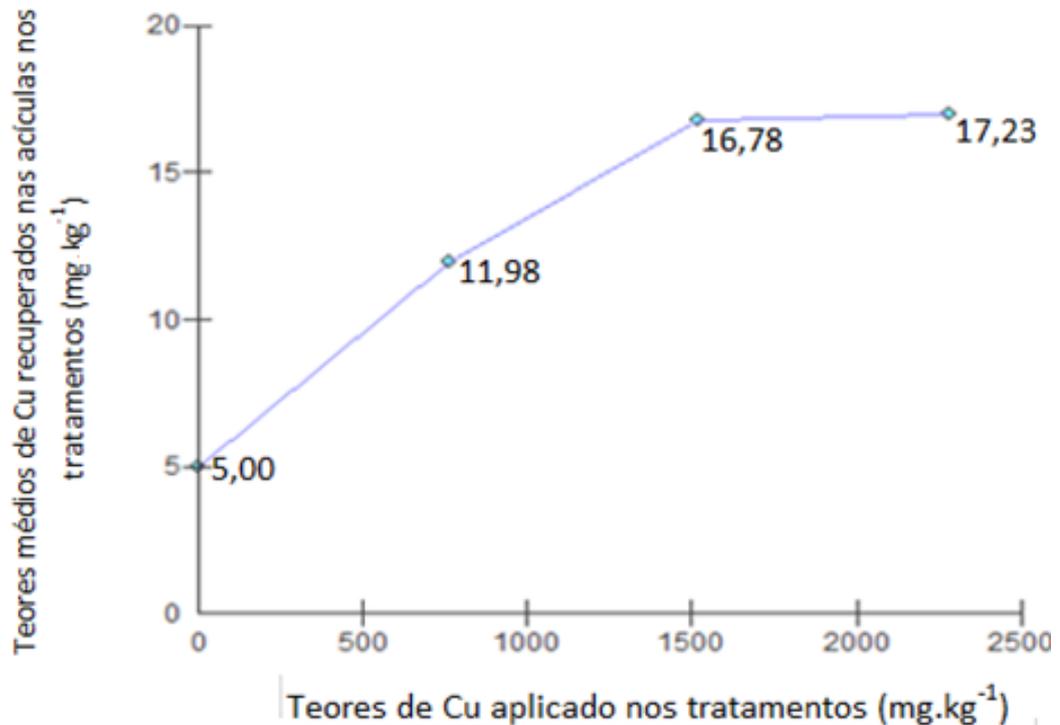
Letras iguais indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias

T1= Tratamento 1 / T2= Tratamento 2 / T3= Tratamento 3 /

R1= Repetição 01 / R2= Repetição 02 / R3= Repetição 03 / R4= Repetição 04

Observa-se que há um comportamento similar em que quanto maior a dose de Cu aplicada no solo maior o valor recuperado na parte aérea. A ausência de diferença estatística entre controle em relação ao teor de Cu inicial no solo corrobora o comportamento observado, evidenciando que a baixa disponibilidade do elemento no solo resultou em baixa fixação do mesmo pelo sistema foliar da espécie estudada, todavia a partir de determinado instante esse padrão é rompido pela própria planta, isso fica evidente pela ausência de diferença estatística entre T2 e T3 indicando que a planta começa a alcançar um estado de saturação na absorção do elemento, onde independentemente da quantidade de metal disponível no solo, quando em elevadas concentrações, não haverá maior ou menor retenção do mesmo pelo sistema foliar. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 14.

**Figura 14** - Comportamento entre a dose de Cu aplicada ao solo e a quantidade recuperada nas acículas de *Pinus elliottii* ao final do período estudado em  $\text{mg kg}^{-1}$



Fonte: Autoria própria

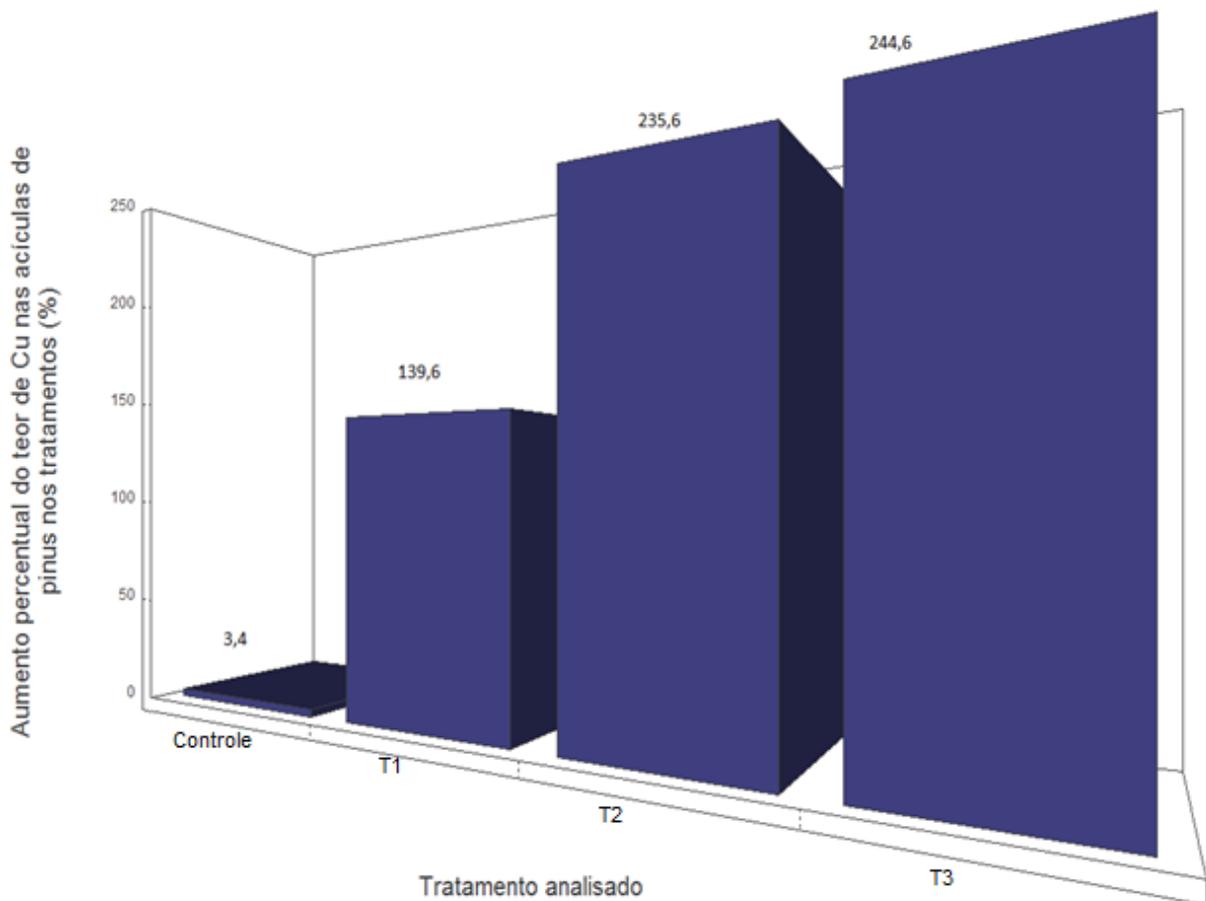
Alguns estudos relataram fenômeno similar com a translocação de Cu para a parte aérea de plantas, especialmente espécies perenes como é o caso do *Pinus elliottii*. A capacidade de translocar um metal é condição essencial para escolha de espécie em programa de fitorremediação de áreas contaminadas, estudos realizados com espécies florestais, dentre elas as do gênero de pinus têm alcançado êxito na absorção de Cu por esse gênero. Abreu et al. (2014) estudaram a capacidade de fitorremediação com *Pinus pinaster* e outras espécies arbóreas em área de rejeito de mineração em Minas Gerais. *Pinus pinaster*, apresentou teores elevados de absorção de metais na parte aérea, superiores aos das outras espécies, a espécie obteve bom desenvolvimento vegetativo e boa cobertura do solo, minimizando a erosão hídrica e eólica e sendo indicada para a fitoestabilização de áreas dessa mineração. Renault et al. (2004) na mesma linha de trabalho investigou o potencial de revegetação e fitorremediação com espécies arbóreas em rejeitos de minas de ouro. Acumulações significativas de Cu foram registradas em espécies de *Pinus banksiana* que cresceram naturalmente no local. Liao et al. (2000) avaliou a absorção e distribuição de Cu em plantas de *Cichorium intybus* e *Lycopersicon esculentum*, observando que a produção

de biomassa da parte aérea de ambas espécies é fortemente influenciada por concentrações de Cu no solo.

A relação entre metal presente no solo e absorção pela planta, como ocorreu com Controle, T1 e T2 corrobora os resultados obtidos anteriormente estudando outras espécies vegetais, entre os quais Chaves et al. (2010) conduziram experimentos em vasos em casa de vegetação para avaliar a capacidade extratora de Cu e Zn pela mamona e observaram que a espécie apresentou capacidade de acumulação do Cu de forma correlacionada à dose aplicada ao solo. Fuentes et al. (2007) investigaram a resposta de mudas de *Pinus halepensis* à aplicação de bio-sólido enriquecidos com Cu, e outros metais em três solos florestais, constatando que a espécie apresentou variação na concentração de Cu em relação ao tratamento aplicado. Pich; Scholz (1996) analisaram a influência da aplicação de Cu sobre a nutrição e distribuição deste mesmo metal em plantas de *Lycopersicon esculentum*, observando que os tratamentos com alta aplicação de Cu resultaram em maior concentração do mesmo na parte aérea, sugerindo fitoextração pela espécie. Mendes et al. (2012) avaliaram a dinâmica dos nutrientes minerais, durante os diferentes estádios foliares da seringueira *Hevea brasiliensis* de um seringal localizado em Nepomuceno, MG, observando que o teor de Cu nas estruturas foliares da seringueira é influenciado pela quantidade presente no solo. Por fim Viera et al. (2014) avaliando a deposição de serapilheira e nutrientes em plantio de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus globulus*, em Eldorado do Sul-RS constatou que as folhas foram responsáveis pelas maiores absorções de Cu variando entre 58% a 81,8% dentro das amostras estudadas.

No presente estudo o acúmulo percentual de Cu em relação aos teores iniciais na parte aérea variou de tratamento para tratamento e pode ser visualizado na Figura 15.

**Figura 15** - Aumento percentual do teor de Cu nas acículas de *Pinus elliottii* ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento



Fonte: Autoria própria

Mesmo com a tendência a estabilização observada na Figura 14 (pg.53) a espécie apresentou bons indicadores de translocar Cu para suas acículas, uma vez que há um aumento percentual expressivo nos teores de Cu presentes nas acículas da espécie nos tratamentos em que foi adicionado contaminante conforme visualizado na Figura 15 anterior. Considerando que o estudo contempla um número limitado de indivíduos analisados, e que quando projetamos os resultados para condições de campo, onde centenas de plantas podem ser alocadas em áreas de solo, é possível prever resultado satisfatório na recuperação destes contaminados com Cu. O período analisado representa um estágio de rápido crescimento da espécie, na qual esta aloca maior quantidade de nutrientes necessários ao seu desenvolvimento, o fato de nesse período não ter sido observado sintomas visíveis de comprometimento do desenvolvimento das mudas correlacionado ao Cu sugere a tolerância de *Pinus elliottii* às concentrações estudadas. Quando levamos em consideração que a espécie, em

seu estágio adulto, tende a ser ainda mais resistente a condições de solos comprometidos, estudos contínuos acompanhando os estágios de crescimento e fase adulta poderiam indicar resultados ainda mais positivos da espécie, conforme constatado por Vieira; Schumacher (2009) que relatam variação na absorção de Cu pela espécie *Pinus taeda* em suas acículas correlacionada à idade da planta.

A retenção de Cu nas acículas fixa o elemento por tempo determinado evitando sua disponibilidade no ambiente, também deve ser considerada a possibilidade de existir processos de volatilização do elemento pela planta, embora não seja comum a constatação de fitovolatilização de Cu. A temporariedade da fixação do elemento nas acículas exige o desenvolvimento de técnicas de destinação dos resíduos, uma alternativa seria a remoção dessas folhas mortas do ambiente e alocá-las em espaços concentrados, onde permaneceriam por maiores períodos de tempo antes de voltar ao ambiente. A utilização desse material vegetal morto na produção de biomassa também seria uma alternativa, embora esse Cu, durante o processo de produção de biomassa possa estar disponível no ambiente novamente, o correto armazenamento dos resíduos seria suficiente para reter o metal por maiores períodos de tempo antes de devolvê-lo ao solo.

Apesar de o metal presente nas acículas poder estar disponível no solo em período de tempo menores que o metal retido nas demais estruturas, como as raízes por exemplo, é importante destacar que devido a estrutura fisiológica da espécie, esta apresenta maiores áreas de armazenamento em seus tecidos, tanto os de sustentação quanto radiculares, dessa forma o metal disponibilizado no solo tende a ser absorvido novamente pela espécie, que pode retê-lo por maiores períodos de tempo nas demais estruturas fisiológicas da mesma.

### **5.3 Teor de íons de cobre no sistema radicular das plantas de *Pinus elliottii***

Os valores recuperados de Cu no sistema radicular das mudas de *Pinus elliottii* podem ser visualizadas na Tabela 10, onde são comparados estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

**Tabela 10** - Concentração de Cu inicial e recuperada no sistema radicular de *Pinus elliotii* em solo contaminado com CuSO<sub>4</sub> comparados pelo teste de Tukey

Tratamento	Teores recuperados de Cu no sistema radicular após o período estudado. (mg kg <sup>-1</sup> )				
	R1	R2	R3	R4	Média das repetições
<b>T1</b>	58,20	60,40	59,50	60,60	59,95a
<b>T2</b>	19,80	18,67	20,30	22,40	20,05b
<b>T3</b>	12,30	11,70	11,80	12,10	11,98c
<b>controle</b>	6,07	6,01	6,20	6,06	6,06d
<b>Valor inicial da concentração de Cu no sistema radicular (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00d

Fonte: Autoria própria.

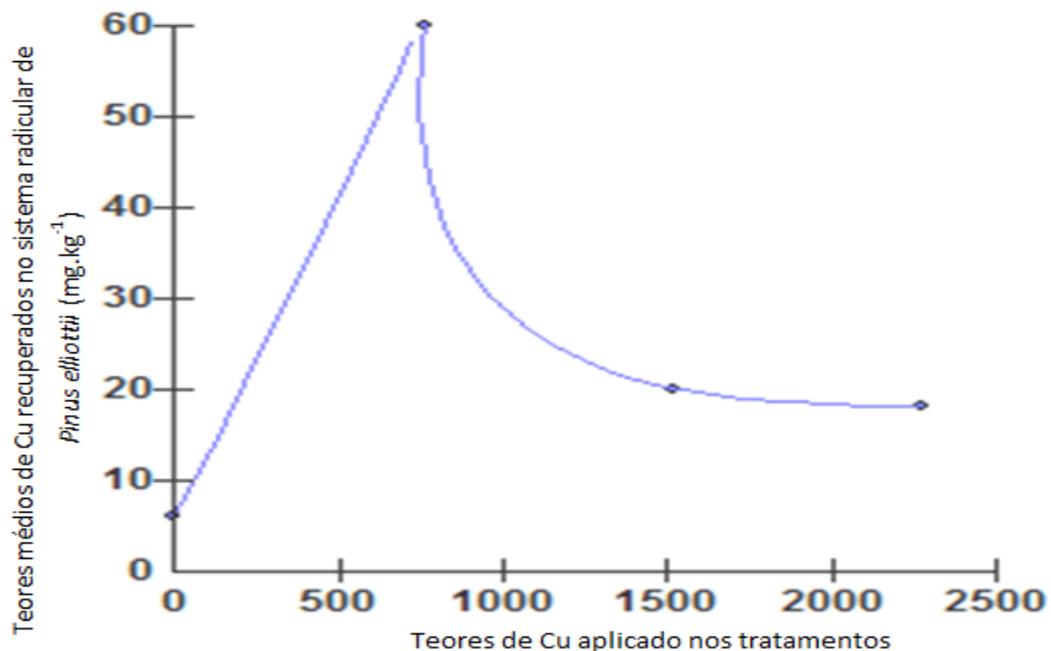
Letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

R1= Repetição 01 / R2= Repetição 02 / R3= Repetição 03 / R4= Repetição 04

A concentração do metal recuperada ao final do estudo variou de 6,06 mg kg<sup>-1</sup> a 59,95 mg kg<sup>-1</sup>. T1 foi o tratamento onde recuperou-se a maior quantidade de Cu no sistema radicular, 59,95 mg kg<sup>-1</sup> em média, diferindo estatisticamente de todos os demais tratamentos bem como da concentração inicial de Cu no sistema radicular das mudas, essa diferença estatística indica que este foi o tratamento em que houve maior eficiência no acúmulo de Cu no sistema radicular em *Pinus elliotii* durante o período analisado. T2 apresentou em média 20,05 mg kg<sup>-1</sup> de Cu recuperado no sistema radicular ao final do estudo, sendo o segundo tratamento com maior eficiência na fixação do Cu pela espécie, esse tratamento diferiu estatisticamente de T2, controle e da concentração inicial. T3 com 11,98 mg kg<sup>-1</sup> de Cu recuperado em média no sistema radicular diferiu estatisticamente de controle e também da concentração inicial. Controle por sua vez foi o tratamento com menor eficiência em fixar Cu em seu sistema radicular, absorvendo em média 6,06 mg kg<sup>-1</sup> de do metal no período analisado e não apresentando diferença estatística em relação a concentração inicial

de Cu, indicando que não houve eficiência na absorção do metal pelas raízes nesse tratamento. Na Figura 16 é possível visualizar o comportamento entre a dose inicial de Cu aplicada ao solo e a quantidade do mesmo recuperado no sistema radicular de *Pinus elliottii*.

**Figura 16** - Comportamento entre a dose inicial de Cu aplicada ao solo e a quantidade recuperada no sistema radicular de *Pinus elliottii* ao final do período estudado em  $\text{mg kg}^{-1}$



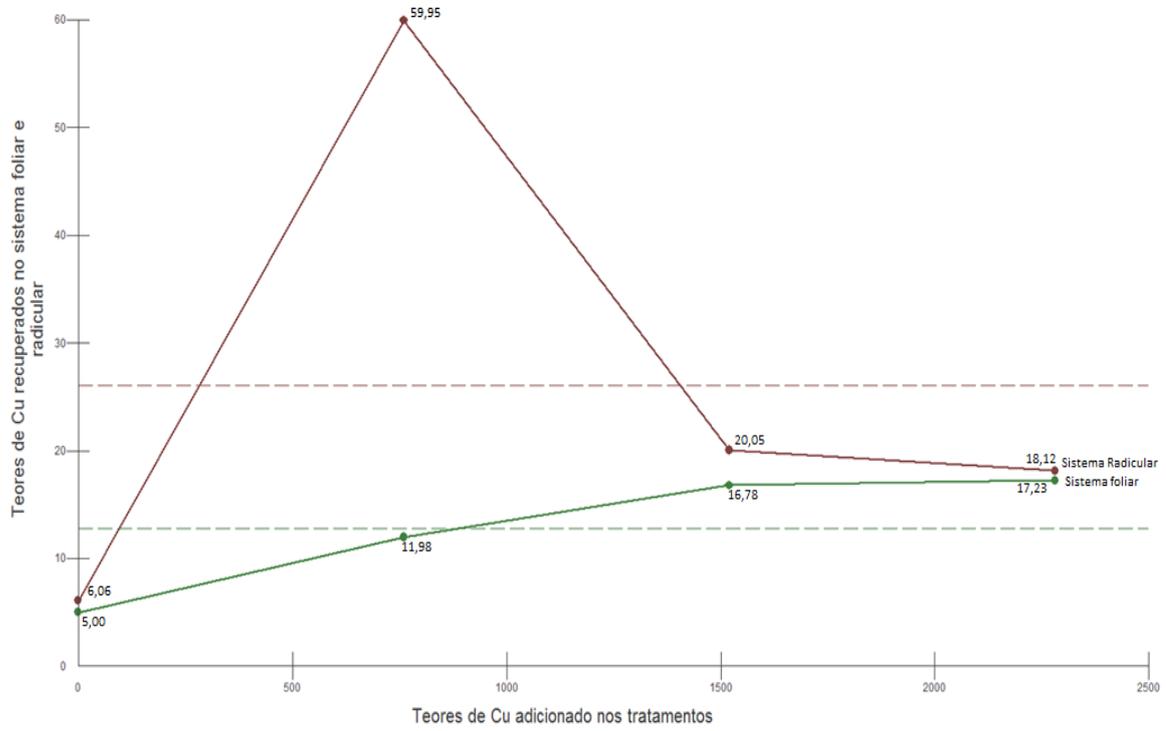
Fonte: Autoria própria.

O baixo acúmulo de Cu em controle, seguido por um aumento de acúmulo nos demais tratamentos no sistema radicular sugere que há uma relação entre a quantidade de Cu presente no solo e a capacidade de absorção nas raízes pela espécie *Pinus elliottii*. Assim como ocorreu no sistema foliar em relação à translocação de Cu pela espécie, há uma tendência a estabilização na absorção pelas raízes a partir de T2, entretanto essa tendência só ocorre após uma redução expressiva em relação a T1, na capacidade de absorver o metal, sugerindo que quanto maior a quantidade de Cu presente no solo há uma tendência de reduzir a quantidade de metal alocado no sistema radicular pela espécie *Pinus elliottii*. Isso pode ser justificado por limitações fisiológicas da espécie em translocar o metal quando presente em altas quantidades no solo. Em T1 há uma fixação considerável de Cu nas raízes que pode sugerir que nesses valores de Cu presente no solo a espécie apresenta seu ponto de

maior eficiência de translocação para o sistema radicular dentro das condições analisadas. Na dose testada em T1 a espécie apresenta características de espécie fitoestabilizadora de Cu. São consideradas plantas fitoestabilizadoras as que absorvem quantidades elevadas de metal, mantendo-o nas raízes. Alguns trabalhos têm demonstrado espécies florestais que podem ser consideradas fitoestabilizadoras conforme sua alta capacidade de absorver e manter metais nas raízes, dentre os quais Pérez-esteban et al. (2013) avaliaram os efeitos de alterações orgânicas sobre estabilização de Cu e do potencial da espécie *Brassica juncea* para fitoestabilização de solos. A matéria orgânica melhorou a fertilidade do solo e resultou numa maior quantidade de Cu removido e acumulado nas e raízes em índices de duas a sete vezes o aumento de Cu no sistema radicular. Castillo et al. (2011) estudaram a capacidade da planta *Tagetes erecta* solubilizar Cu e melhorar a sua absorção. Os resultados de absorção de Cu mostraram que as plantas testadas acumularam mais metal nas raízes em relação as demais estruturas e em quantidades capazes de indica-la como fitoestabilizadora.

*Pinus elliottii* em condição de muda, acumulou maiores teores de Cu em seu sistema radicular em relação ao sistema foliar em todos os tratamentos analisados. A Figura 17 mostra a diferença de comportamento relacionado a quantidade de Cu recuperado no sistema radicular e foliar de *Pinus elliottii*.

**Figura 17** - Comparação entre o comportamento da dose inicial de Cu aplicada ao solo e a quantidade recuperada nas acículas e no sistema radicular em *Pinus elliottii* ao final do período estudado em  $\text{mg kg}^{-1}$



Fonte: Autoria própria.

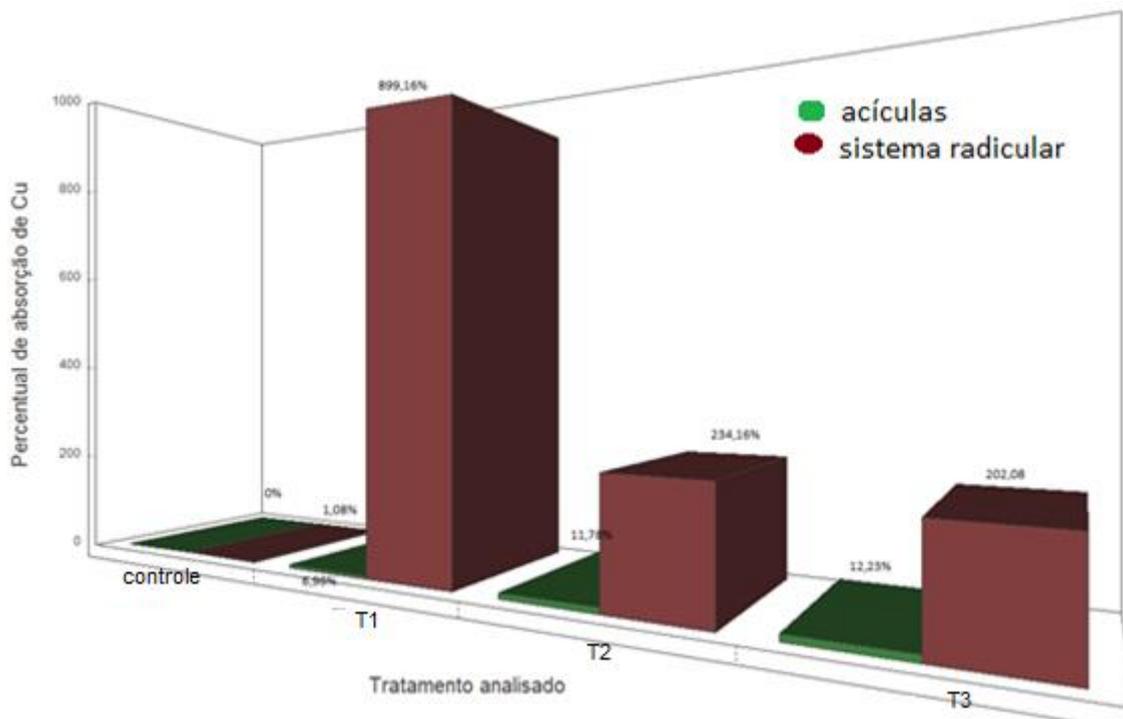
Os valores de Cu recuperados no sistema radicular da espécie foram maiores em todos os tratamentos quando comparado aos valores recuperados no sistema foliar ao final do estudo. Em ambas as estruturas há uma tendência a estabilização a partir de T2 nos teores absorvidos, ocorre que no caso das acículas há uma tendência de crescimento linear correlacionado a dose de Cu aplicada no solo nos tratamentos controle e T1 e padrão de estabilização a partir de então, isso não ocorre no sistema radicular, onde há uma absorção elevada no T1 seguida de uma queda acentuada na absorção em T2 e tendência a estabilização na absorção a partir de então. Com esse comportamento é possível propor que a espécie apresenta excelente comportamento de translocação de Cu para sistema radicular em solos com teores próximos ao testado em T1, sendo que há uma tendência a redução de transferência para as raízes em solos com teores maiores de Cu disponíveis.

Alguns estudos com espécies perenes corroboram a premissa de maior acumulação de Cu nas raízes em relação às folhas. Entre eles Silva et al. (2011) avaliou a tolerância de três espécies florestais nativas ao excesso de Cu no solo utilizando *Parapiptadenia rigida*, *Peltophorum dubium* e *Enterolobium contortisiliquum*.

*Enterolobium contortisiliquum* e a *Peltophorum dubium* apresentaram tendência de armazenamento do Cu nas raízes e baixa translocação para a parte aérea, enquanto que *Parapiptadenia rigida* não foi eficiente na remoção dos compostos. Van Tichelen et al. (1999) estudou capacidade de absorção de Cu e potenciais efeitos tóxicos em plantas de *Pinus sylvestris* utilizando fungos simbiotes. O estudo demonstrou que a colonização de fungos impediu a acumulação de Cu nas acículas, uma vez que os tratamentos sem fungos apresentaram taxas de absorção de até dez vezes maiores do que em plantas associadas com o fungo *P. involutus*. Nirola et al. (2015) da mesma forma, estudou a acumulação de metais em *Acacia pycnantha* e *Eucalyptus camaldulensis* crescendo em uma mina de Cu abandonada. Os autores encontraram cerca de 5,3 mg kg<sup>-1</sup> de Cu acumulados nas folhas enquanto que a concentração desse metal no sistema radicular foi bem superior, acima de 65 mg kg<sup>-1</sup> em média.

A variação percentual de Cu recuperado nas raízes e acículas de *Pinus elliotii* em relação ao teor presente nessas estruturas antes do período de análise em cada tratamento pode ser visualizada na Figura 18.

**Figura 18** - Variação percentual de Cu recuperado nas raízes e acículas de *Pinus elliotii* em relação ao teor presente nessas estruturas antes do período de análise em cada tratamento



Fonte: Autoria própria

Do ponto de vista da fitorremediação, os resultados indicam que *Pinus elliottii* é mais eficiente em fitoestabilizar Cu do que em fitorremediá-lo, corroborando com resultados obtidos por Párraga-aguado et al. (2014) estudando *Pinus halepensis*, em que os autores avaliaram a acumulação de Cu na espécie crescendo em um local de disposição de rejeitos do metal, concluindo que a espécie é viável para a fitoestabilização do Cu. Além disso os resultados corroboram com os obtidos por Chaves; Corrêa (2003) em relação à fitotoxidez do Cu em pinus, uma vez que os autores, estudando a espécie *Pinus caribaea* não encontraram correlação de fitotoxicidade do Cu para a espécie, assim como ocorreu no presente estudo com *Pinus elliottii*.

#### 5.4 Teor de íons de zinco no solo

A adição de doses de ZnSO<sub>4</sub> correspondentes a 0, 1, 2 e 3 vezes o valor de intervenção agrícola do estado de São Paulo referente a contaminação de solos, resultou na concentração do elemento no solo antes do estudo e recuperada após o período de manutenção dos tratamentos analisados com *Pinus elliottii* visualizados na Tabela 11.

**Tabela 11** - Concentração de Zn inicial e recuperado no solo cultivado com *Pinus elliottii* e contaminado com ZnSO<sub>4</sub>

	Valor inicial da concentração de Zn no solo (mg kg <sup>-1</sup> )	Valores recuperados no solo após o período de estudo (mg kg <sup>-1</sup> )					Média das repetições
		R1	R2	R3	R4		
<b>T3</b>	5660,00	5215,30	5200,60	5213,80	5217,70	5214,55	
<b>T2</b>	3795,00	2105,60	3100,20	3102,80	3099,80	3100,00	
<b>T1</b>	1880,00	1458,00	1457,90	1449,70	1440,30	1453,80	
<b>controle</b>	34,00	32,60	31,30	30,50	32,40	31,85	

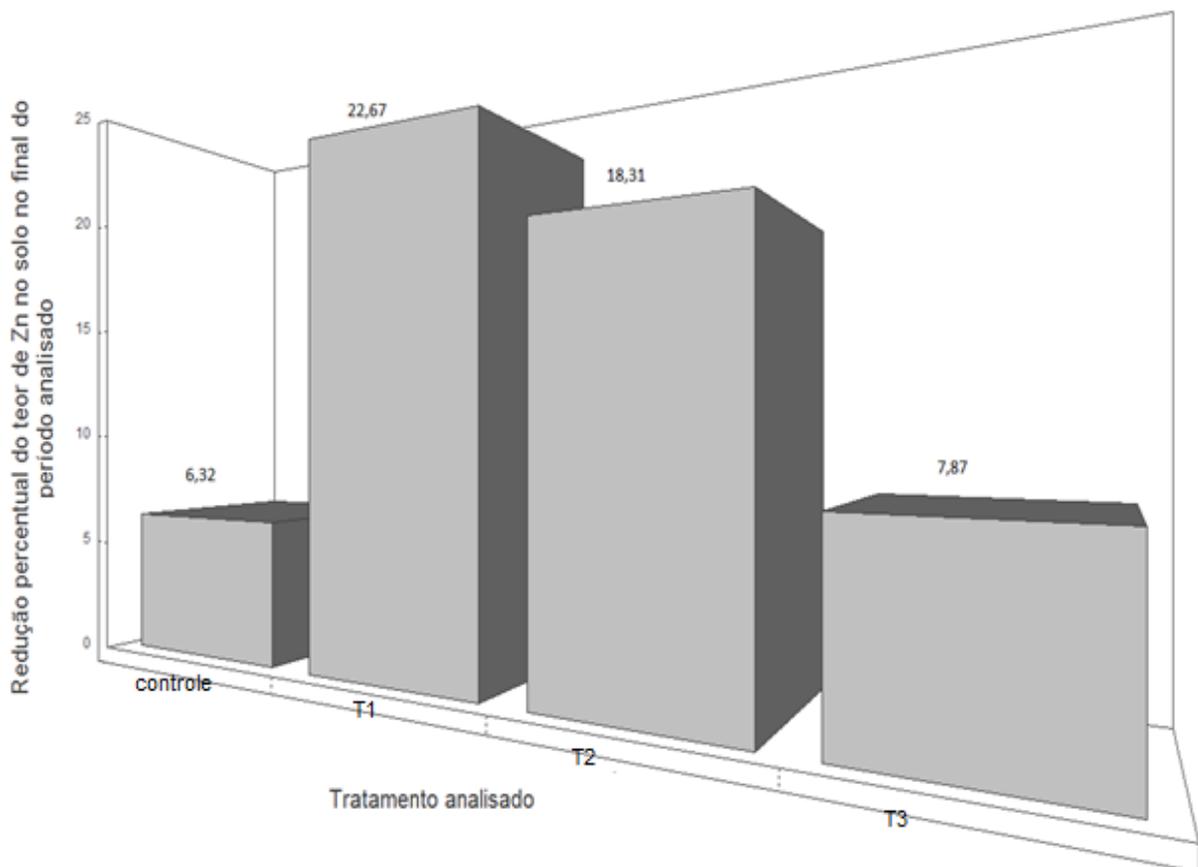
Fonte: Autoria própria

T1= Tratamento 1 / T2= Tratamento 2 / T3= Tratamento 3

R1 = Repetição 01 / R2 = Repetição 02 / R3 = Repetição 03 / R4 = Repetição 04

Houve redução da quantidade de Zn recuperado no solo em todos os tratamentos. Em controle o teor recuperado ao final do período analisado foi de 31,85 mg kg<sup>-1</sup> em média; T1 esse valor foi de 1453,80 mg kg<sup>-1</sup> de Zn; T2 foi de 3100,00 mg kg<sup>-1</sup> e T3 de 5214,55 mg kg<sup>-1</sup> em média. O percentual de redução do teor de Zn em cada tratamento em relação ao teor inicial pode ser visualizado na Figura 19.

**Figura 19** - Redução percentual do teor de Zn no solo cultivado com *Pinus elliottii* ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento



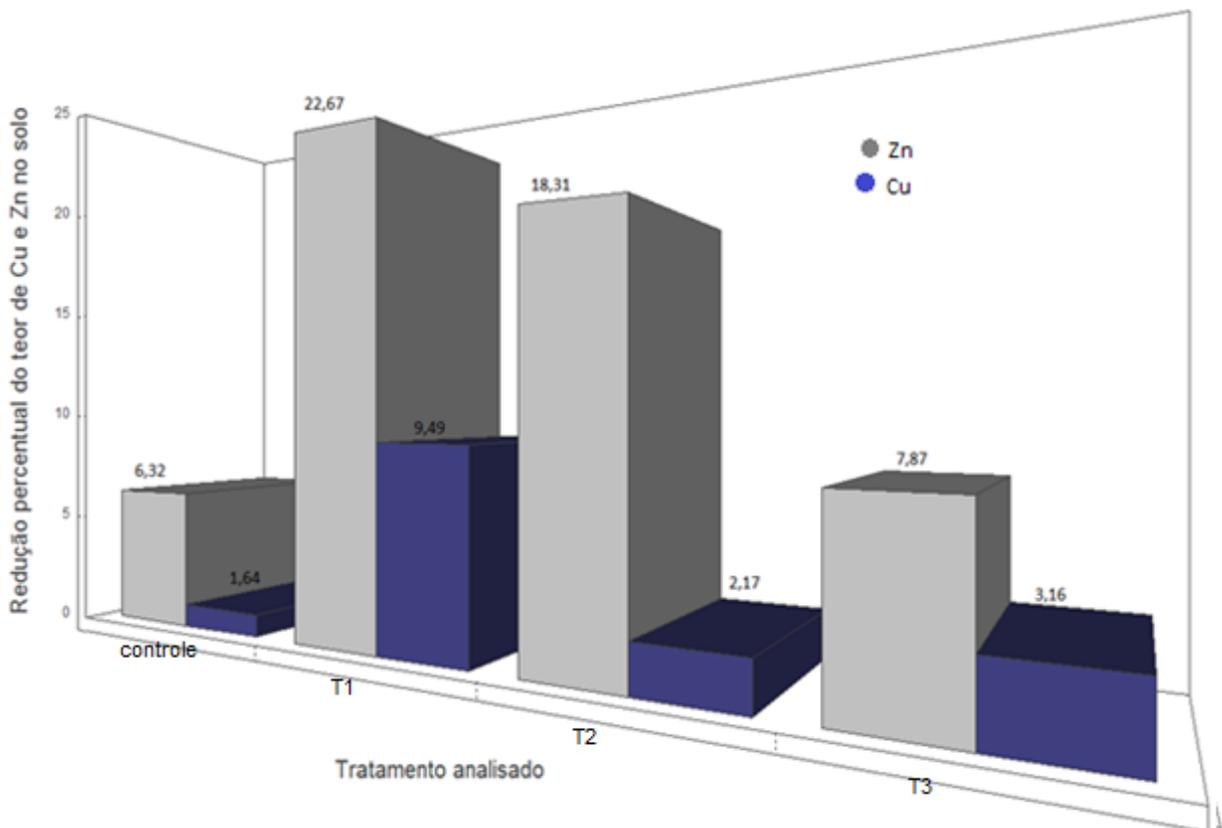
Fonte: Autoria própria

Essa redução pode ser um indicador que a planta absorveu esse elemento em suas estruturas. A mesma capacidade que já foi constatada por outras espécies arbóreas e florestais relacionadas ao Zn. Entre esses Lingua et al. (2014) estudaram a capacidade de fitoextração e fitoestabilização de *Populus alba*. Os resultados sugerem que a espécie, é capaz de fitoestabilizar Zn. Outra espécie vegetal que se mostrou eficiente na remoção de Zn, sendo considerada inclusive hiperacumuladora foi *Pteris vittata* (AN et al., 2006). Essa espécie teve alta tolerância ao Zn e cresceu

normalmente em locais com altas concentrações do metal, além disso, *Pteris vittata* chegou a remover até 737 mg kg<sup>-1</sup> de Zn em condições de campo. Dmuchowski et al. (2014) avaliaram a utilidade da espécie vegetal *Betula pendula* para a fitorremediação de solos contaminados com Zn, constatando redução das quantidades recuperadas do metal em áreas próximas ao cultivo da espécie, resultando na minimização de impacto causado por metais potencialmente tóxicos.

Na Figura 20 é possível visualizar a comparação entre redução percentual de Cu em relação ao Zn no solo cultivado com *Pinus elliottii*.

**Figura 20** - Comparação entre redução percentual de Cu e Zn no solo cultivado com *Pinus elliottii*



Fonte: Autoria própria

Quando comparado a variação percentual dos teores de Zn no solo em relação a mesma variação percentual encontrada para o Cu nessa pesquisa, é possível verificar que percentualmente houve maior redução de Zn do que o Cu em todos os tratamentos. Em controle enquanto a redução de Cu no solo foi de 1,64% para o Zn essa redução foi de 6,32%. Essa diferença fica ainda mais evidente em T1, onde no tratamento com Cu houve uma redução de 9,49% nos tratamentos com Zn essa foi

de 22,67%. Esse comportamento se repete em T2 com redução percentual de Cu em 2,17% contrastando com a variação percentual do Zn que foi de 18,31%, bem como em T3, onde há variação de 3,16% do Cu encontrado no solo e 7,87% do Zn. Essa diferença indica que houve maior eficiência em remoção do Zn em relação ao Cu do solo no período estudado.

### 5.5 Teor de íons de zinco nas acículas das plantas de *Pinus elliottii*

A concentração de Zn nas acículas de *Pinus elliottii* antes e após o período de fitorremediação foi determinada e pode ser visualizada na Tabela 12, onde os valores recuperados são comparados estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

**Tabela 12** - Concentração de Zn inicial e recuperado nas acículas de *Pinus elliottii* cultivado em solo contaminado com ZnSO<sub>4</sub> comparados pelo Teste de Tukey

Tratamento	Valores recuperados de Zn na parte aérea após o período estudado. (mg kg <sup>-1</sup> )				
	R1	R2	R3	R4	Média das repetições
T3	60,20	59,60	60,10	60,20	60,15a
T2	54,00	54,2	54,30	54,10	54,15b
T1	35,30	35,60	35,10	35,30	35,30c
controle	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00d
<b>Valor Inicial da concentração de Zn na parte aérea (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00e

Fonte: Autoria própria

Letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%

T1= Tratamento 1 / T2= Tratamento 2 / T3= Tratamento 3

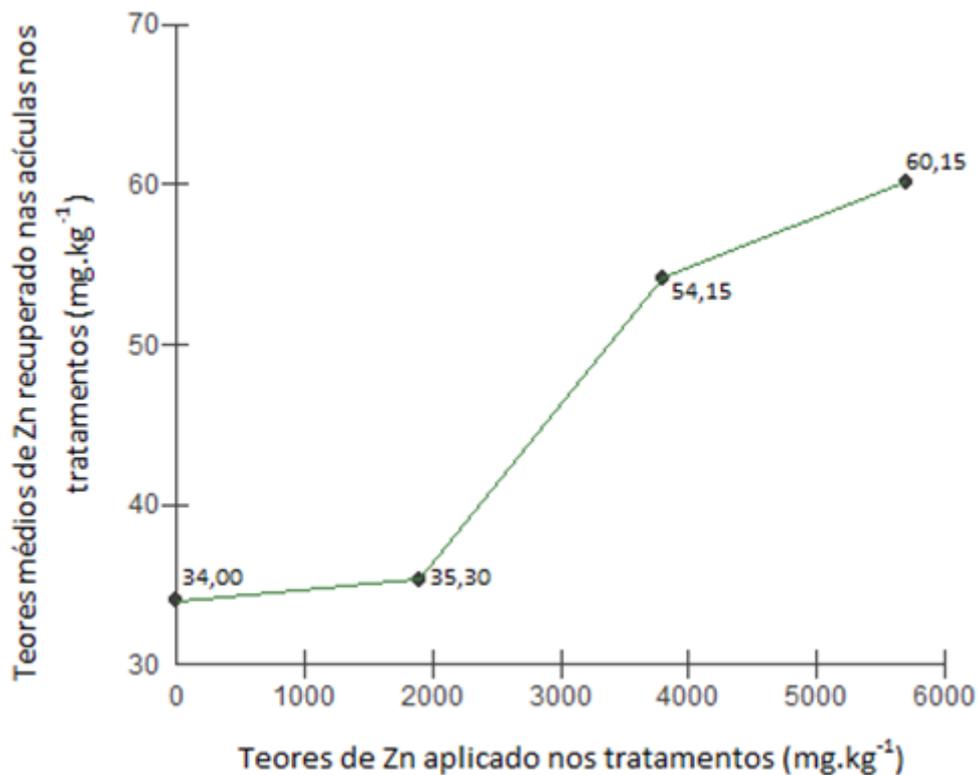
R1 = Repetição 01 / R2 = Repetição 02 / R3 = Repetição 03 / R4 = Repetição 04

É possível visualizar que houve aumento da concentração de Zn nas acículas em relação à concentração inicial, em todos os tratamentos, inclusive em controle onde não foi adicionado metal ao solo. A concentração do metal na parte aérea variou de 31,00 mg kg<sup>-1</sup> a 60,15 mg kg<sup>-1</sup>. T3 obteve o maior teor de Zn recuperado na parte aérea, 60,15 mg kg<sup>-1</sup>, por sua vez o tratamento com menor concentração recuperada foi controle com 34,00 mg kg<sup>-1</sup>, demonstrando correlação entre quantidade do metal aplicada ao solo e quantidade recuperada após o período de estudo. Mesmo no tratamento em que não foi adicionado Zn ao solo houve diferença significativa pelo teste de Tukey, sugerindo que o *Pinus elliottii* é capaz de absorver quantidades de Zn do solo em curto período de tempo em condições de mudas. T1 com uma vez o valor de intervenção agrícola apresentou 35,30 mg kg<sup>-1</sup> de Zn recuperado nas acículas, apresentado diferença significativa em relação ao teor inicial. Do mesmo modo T2 diferiu estatisticamente de T1 e controle e dos valores iniciais de Zn presentes no solo, por fim T3 diferiu estatisticamente dos demais com maior quantidade do metal recuperada no sistema foliar de *Pinus elliottii*.

De modo diferente ao obtido com o estudo do Cu, no caso do Zn não há uma tendência de estabilização do teor de absorção por *Pinus elliottii*. Apesar de ocorrer uma redução proporcional na absorção do metal entre T2 e T3, ainda há diferença estatística significativa, isso indica que quanto maior o teor de metal no solo maior foi o recuperado nas acículas. Esse comportamento sugere que a espécie é capaz de absorver quantidades ainda maiores em suas acículas do que as obtidas no presente estudo. Todavia esse comportamento não é garantia de eficiência como fitorremediadora, uma vez que no presente experimento, mesmo na maior dose (T3) as plantas não apresentaram sinal de fitotoxidez, e a aplicação de doses maiores que a aplicada no presente experimento embora possam resultar em maiores teores de absorção poderiam ter como efeito colateral o comprometimento do desenvolvimento da planta.

Na Figura 21 é possível visualizar a absorção do Zn pelo sistema foliar da espécie correlacionado à dose inicial aplicada ao solo.

**Figura 21** - Comportamento entre a dose de Zn aplicada ao solo e a quantidade recuperada nas acículas de *Pinus elliottii* ao final do período estudado em  $\text{mg kg}^{-1}$



Fonte: Autoria própria.

Entre controle e T1, conforme visualizado acima, há uma pequena variação na absorção do metal, essa variação se torna expressiva quando comparado a T1 e T2, por sua vez de T2 para T3, embora em intensidade menor, ainda há tendência ao aumento na absorção, que é confirmado pela diferença estatística obtida entre esses.

Algumas pesquisas relatam ocorrência de espécies vegetais e florestais eficientes na translocação de Zn para suas folhas, corroborando os valores encontrados nesse estudo, entre as quais Zeitouni et al. (2007) avaliaram a capacidade das plantas de mamona, girassol, pimenta da amazônia e tabaco, em extrair metais de um latossolo vermelho usando delineamento experimental em blocos ao acaso, com três repetições. Dentre as quais, o tabaco mostrou-se capaz de descontaminar o solo e translocar metais, incluindo o Zn para suas folhas. Placek; Grobelak e Kacprzak (2015) avaliaram a capacidade das espécies de árvores pinheiro silvestre (*Pinus silvestris*), Noruega abeto (*Picea abies*), e carvalho (*Quercus robur*) em remediar solos contaminados com Cd, Zn e Pb. O experimento demonstrou que

as árvores de *Pinus silvestris* apresentam excelente capacidade de adaptação sob presença de Zn, podendo ser usado na recuperação de solos.

Kopponen et al. (2001) testaram a tolerância ao Cu e Zn em clones de *Bétula* de locais contaminados por metais quando cultivadas em solo artificialmente contaminado. Eles encontraram uma variação considerável na tolerância dentro da mesma população de amostras, relacionada com o tipo de contaminação no local e a eficiência da espécie em tolerar Zn.

Da mesma forma que foi constatada nesse estudo com a espécie *Pinus elliottii*, as espécies arbóreas tem demonstrado ausência de sintomas de toxicidade quando usadas em programas de fitorremediação indicando que seus mecanismos de tolerância podem permitir-lhes suportar maiores concentrações de metais do que as culturas agrícolas, mesmo árvores que não são especialmente selecionados para a tolerância ao metal geralmente podem sobreviver no solo contaminado, embora com uma taxa de crescimento reduzido (PULFORD, 2003). Na avaliação de *Betula pendula* quanto a sua possível utilidade na fitorremediação de solos contaminados com Zn Dmuchowski et al. (2014) demonstraram a capacidade desta espécie para acumular quantidades elevadas de Zn nas suas folhas.

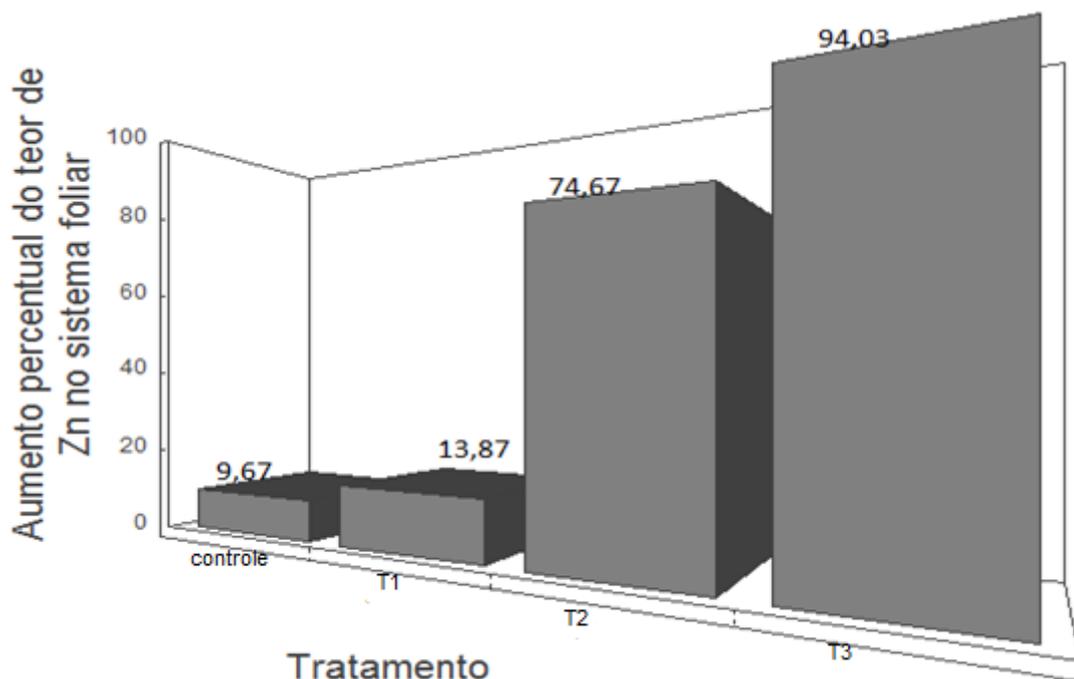
Os valores de Zn recuperados nas acículas comparados estatisticamente demonstram a capacidade da planta em fitoextrair esse metal, uma vez que houve translocação parcial do metal para a parte aérea das mudas. Essa translocação no tecido vegetal ocorre lentamente, entretanto mesmo se tratando de uma espécie perene os valores mostraram-se positivos como indicador de fitoextratora. Viera; Schumacher (2009) avaliaram a concentração e retranslocação de nutrientes em acículas de *Pinus taeda* no município de Cambará do Sul, RS, encontrando taxas de translocação superiores a 50% para Zn. Silva et al. (2015) avaliaram a capacidade de acumulação e de translocação de Zn em mudas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus dunnii* e *Corymbia citriodora* em solo contaminado com Zn. As mudas das espécies florestais mostraram comportamento diferenciado em relação às doses de Zn aplicadas no solo com redução na massa seca da parte aérea. *Corymbia citriodora* apresentou maior acumulação de Zn na parte aérea, indicando tolerância em solos contaminados. Paiva et al. (2002) avaliando os efeitos de doses crescentes de Zn sobre o teor, o conteúdo e o índice de translocação de nutrientes, em mudas de cedro constatou que, de maneira geral, há resposta diferenciada nos teores e redução no conteúdo de macro e de micronutrientes, independente da parte da planta

analisada, ao passo que o índice de translocação de nutrientes é crescente com as doses de Zn aplicadas. Fernandes et al. (2011) comparou a acumulação e translocação de elementos em duas espécies de plantas espontâneas *Cistus ladanifer* e *Cistus monspeliensis* em área de mineração. As espécies mostraram comportamento acumulador do metal.

Assim como espécies perenes, outras espécies vegetais de ciclo anual apresentaram capacidade de translocar o Zn para a parte aérea em alguns estudos, tais como os de (BALDANTONI et al., 2014) que conduziram um experimento com *Populus alba* e *Populus nigra*, para avaliar a capacidade de acumulação de metais por essas espécies. Os resultados mostraram o Zn foi acumulado em maior quantidade nas folhas em relação às outras estruturas da planta.

A Figura 22 mostra o aumento percentual do teor de Zn nas acículas no período estudado. Essa variação é crescente de controle até T3, não apresentando redução percentual dentro dos valores estudados no presente experimento. Destaca-se T3 onde houve um aumento percentual médio do teor de Zn recuperado nas acículas de 94,03%.

**Figura 22** - Aumento percentual do teor de Zn nas acículas de *Pinus elliottii* ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento



Fonte: Autoria própria.

Esses valores percentuais reforçam, uma vez mais, a correlação entre quantidade do metal aplicada no solo e os teores recuperados no sistema foliar da espécie. Esses resultados indicam que onde maior a quantidade do metal no solo conseqüentemente houve maior variação percentual na absorção do Zn.

### 5.6 Teor de íons de zinco no sistema radicular das plantas de *Pinus elliottii*

Os valores recuperados de Zn no sistema radicular das mudas de *Pinus elliottii* podem ser visualizadas na Tabela 13, onde são comparados estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%. Todos os tratamentos estudados tiveram aumento da concentração de Zn no sistema radicular em relação à concentração inicial.

**Tabela 13** - Concentração de Zn inicial e recuperada no sistema radicular de *Pinus elliottii* cultivado em solo contaminado com ZnSO<sub>4</sub> comparados pelo teste de Tukey

Tratamento	Valores recuperados de Zn no sistema radicular após o período estudado.				
	(mg kg <sup>-1</sup> )				
	R1	R2	R3	R4	Média das repetições
T3	85,90	84,90	86,90	88,60	86,40a
T2	79,80	87,40	86,30	86,60	86,45a
T1	85,30	83,40	86,10	84,90	85,10a
controle	32,50	33,10	32,30	30,50	32,40b
<b>Valor inicial da concentração de Zn no sistema radicular (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	32,00	32,00	32,00	32,00	32,00b

Fonte: Autoria própria.

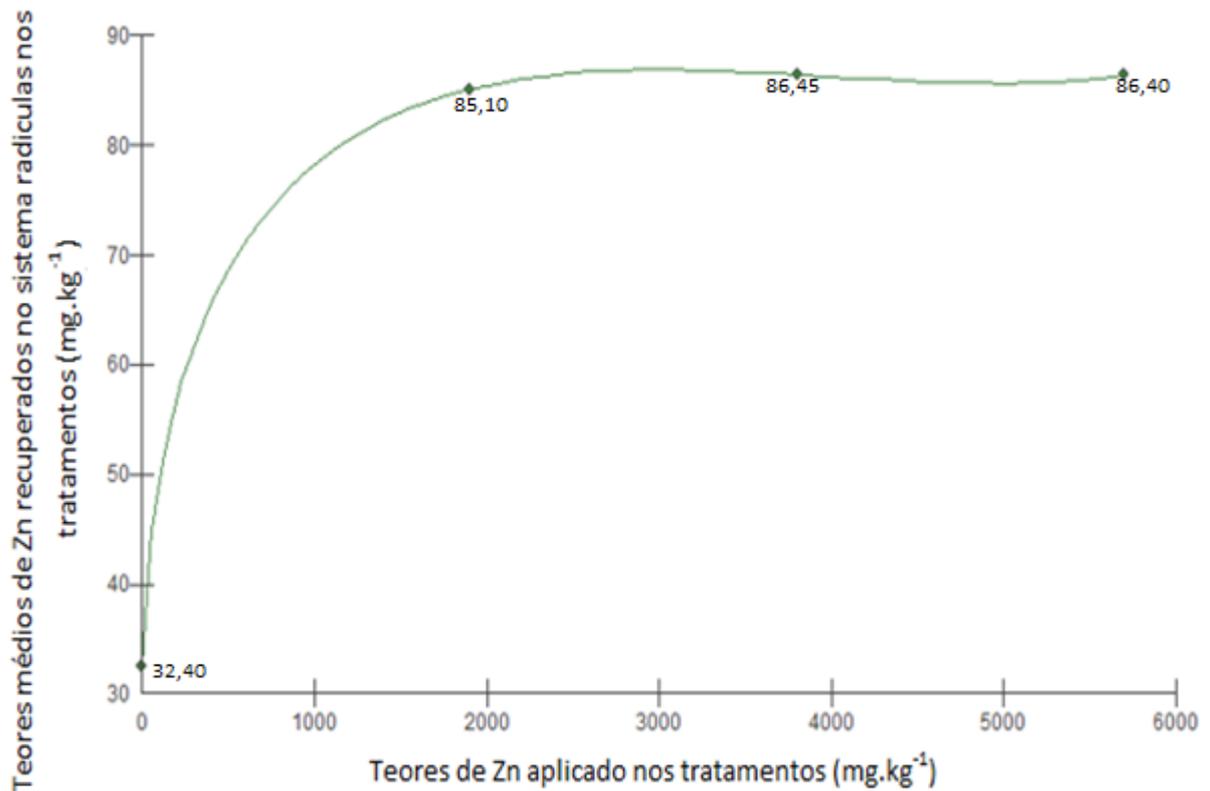
Letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

R1=Repetição 01 / R2=Repetição 02 / R3=Repetição 03 / R4= Repetição 04.

A concentração do metal no sistema radicular variou de 32,40 mg kg<sup>-1</sup> em controle a 86,40 mg kg<sup>-1</sup> em T3. T3 obteve o maior teor de Zn recuperado, por sua vez controle obteve o menor com 32,40 mg kg<sup>-1</sup>, não apresentando diferença significativa em relação ao teor inicial.

Todos os tratamentos apresentaram diferença significativa em relação ao tratamento inicial, com exceção de controle. Quando comparados entre si o controle diferiu estatisticamente de T1, T2 e T3, esses por sua vez, diferiram estatisticamente em relação a concentração inicial, mas não diferiram entre si. O comportamento da absorção de Zn pelo sistema radicular pode ser visualizado na Figura 23.

**Figura 23** - Comportamento entre a dose de Zn aplicada ao solo e a quantidade recuperada no sistema radicular de *Pinus elliottii* ao final do período estudado em mg kg<sup>-1</sup>



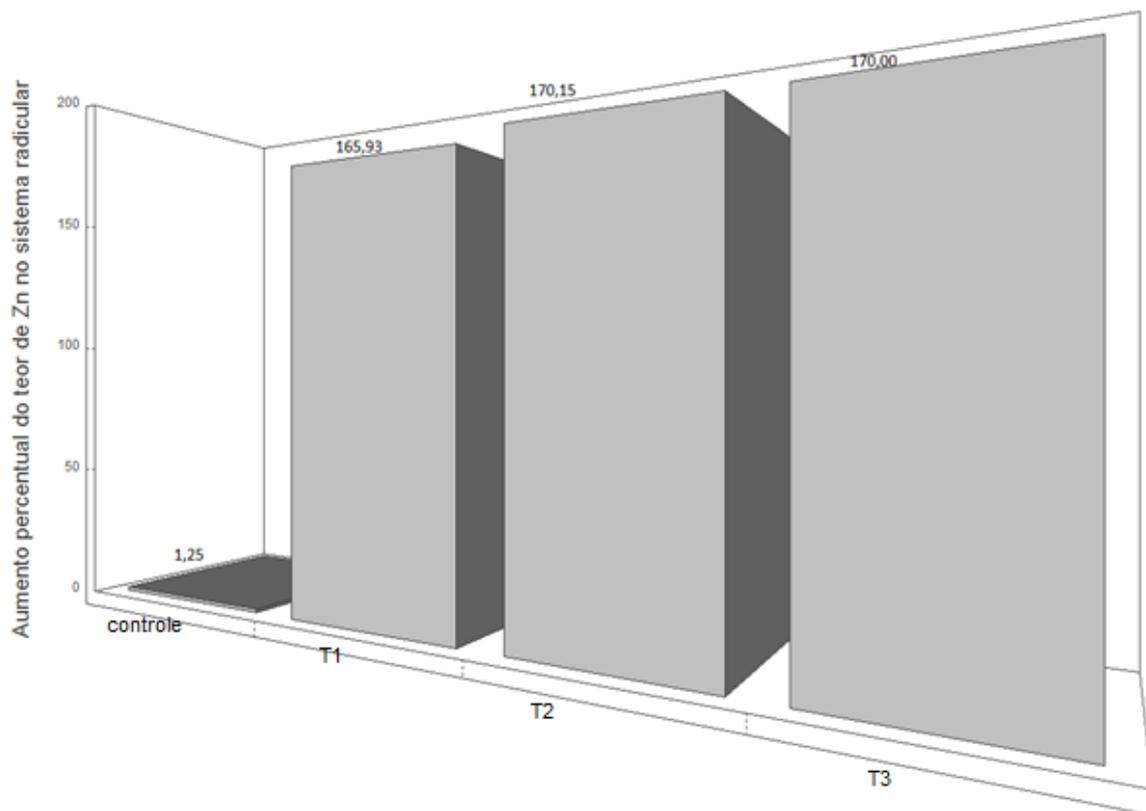
Fonte: Autoria própria.

O comportamento no sistema radicular indica padrão de estabilização na absorção do Zn pelo *Pinus elliottii*, da mesma forma indica que não houve influência da quantidade do metal presente no solo na quantidade recuperada no sistema

radicular, tal constatação é reafirmada pela ausência de diferença estatística entre T3, T2 e T1, bem como pelo padrão visualizado na Figura 23.

Da mesma forma, quando analisamos o aumento percentual de Zn no sistema radicular nos tratamentos testados em relação a concentração inicial nessas estruturas esse comportamento é reafirmado. Essa variação percentual pode ser visualizada na Figura 24.

**Figura 24** - Aumento percentual do teor de Zn no sistema radicular de *Pinus elliottii* ao final do período estudado em relação ao início do experimento em cada tratamento



Fonte: Autoria própria.

Mesmo com essa estabilização, os resultados obtidos indicam potencial de fitoestabilizar Zn por *Pinus elliottii*, uma vez que há um aumento considerável a partir de T1 que se mantém próximo a 170% de absorção de Zn em todos os demais tratamentos testados. Resultados semelhantes foram obtidos por Fernandes et al. (2007) avaliando plantas de *Cordia goeldiana*, constatando crescimento linear de absorção de Zn pelas raízes da planta. Magalhães et al. (2011) avaliaram a técnica

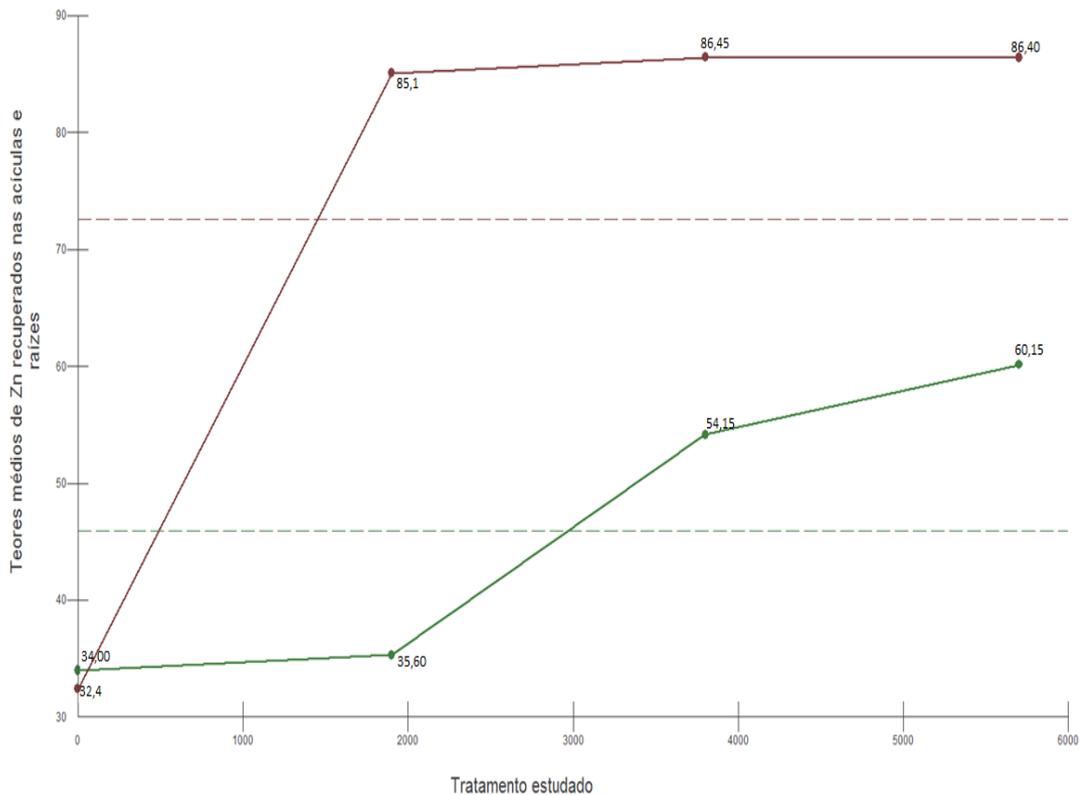
da fitoestabilização para remediar solo contaminado com Zn, utilizando as espécies *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus saligna* em conjunto com os resíduos siderúrgicos. A menor dose (próximo ao valor testado em controle) foi suficiente para provocar diminuição nas concentrações de Zn, sendo esse efeito evidenciado pelo desenvolvimento das plantas, enquanto a maior dose (próximo a T1 do presente estudo) promoveu maior crescimento das espécies. A espécie que obteve melhor desenvolvimento foi o *E. urophylla*, entretanto, a que apresentou maior acúmulo total de Zn foi o *E. saligna*. Pereira et al. (2012) avaliaram o potencial das espécies arbóreas *Cordia africana*, *Mimosa caesalpineia*, *Acacia angustissima* e *Anadenanthera colubrina* na fitoestabilização de metais presentes em um substrato contaminado. As espécies vegetais estudadas apresentaram desenvolvimento dentro dos padrões normais, mostrando tolerância a áreas contaminadas, que tendeu a se acumular nas raízes das plantas. Testiati et al. (2013) avaliaram o potencial de fitorremediação estudando duas plantas perenes *Globularia alypum* e *Rosmarinus officinalis*. As espécies mostraram-se capazes de acumular Zn.

Espécies de plantas que apresentam boa acumulação de metais em sua estrutura foliar são consideradas fitoextratoras, enquanto que as que fixam em maior quantidade em seu sistema radicular são consideradas fitoestabilizadoras. Essas duas classificações, em qualquer caso, são indicação que a espécie é ideal para programas de fitorremediação, embora a característica de fitoestabilizadora apresente como vantagem a retenção do elemento por maior tempo, uma vez que os metais acumulados no sistema foliar apresentam maior rotatividade, voltando para o ambiente em menor tempo. Dentro desse contexto, quando comparado o comportamento de *Pinus elliottii* em translocar Zn do solo para suas acículas em relação a translocação para o sistema radicular, essa espécie apresentou indicadores de fitoestabilizadora, uma vez que sua eficiência em translocar para o sistema radicular foi alta e maior que em relação ao transporte para seu sistema foliar. Chaves et al. (2010), obtiveram resultados semelhantes avaliando capacidade extratora de Cu e Zn por mamona em delineamento inteiramente casualizado. Os acúmulos de Cu e Zn nas plantas foram maiores nas raízes do que nas folhas. Em outro estudo, por sua vez os mesmos autores avaliaram os efeitos do Cu e Zn no crescimento do pinhão-mansão e o acúmulo e distribuição desses metais na planta. As plantas de pinhão-mansão, durante o período experimental, foram tolerantes aos tratamentos utilizados.

Os acúmulos de Cu e Zn nas plantas foram maiores na parte aérea em relação ao sistema radicular.

A comparação entre essa absorção pode ser visualizada na Figura 25.

**Figura 25** - Comportamento da dose de Zn aplicada ao solo e a quantidade recuperada nas acículas e no sistema radicular de *Pinus elliottii* em  $\text{mg kg}^{-1}$



Fonte: Autoria própria.

Esses resultados permitem identificar que em T1, T2 e T3 a espécie acumulou mais Zn em suas acículas do que em suas raízes, ao passo que em controle ocorreu o contrário. Com esses resultados é possível afirmar que a espécie, nas características estudadas, é mais eficiente em absorver Zn em suas raízes do que em suas acículas. A fitoextração ocorre principalmente por meio de plantas hiperacumuladoras, caracterizadas pelo acúmulo de metais em níveis até 100 vezes superiores àqueles comumente encontrados em outras plantas. O pinus não é utilizado na alimentação de seres vivos, essa característica é importante uma vez que seu uso em programas de fitorremediação não ofereceria riscos de acumulação trófica na cadeia alimentar. O comportamento da espécie foi semelhante ao obtido por Zampieri et al. (2012) estudando a absorção e translocação de Zn em *Aechmea*

*blanchetiana*, cultivadas *in vitro*. Os resultados das determinações dos elementos mostraram a espécie apresentou alta quantidade de Zn no sistema radicular indicando, possivelmente, ser bioacumuladora desse elemento. Por sua vez Castiglione et al. (2009) obteve resultados diferentes estudando a espécie vegetal *Populus alba* e *P. nigra* e constatando que houve grande diferença de distribuição do Zn entre folhas e raízes.

### 5.7 Índice de translocação e fator de transferência de cobre e zinco em *Pinus elliotii*

O índice de translocação (IT) é um indicador de capacidade de absorção de metais pelo sistema foliar, portanto índice utilizado na caracterização de espécies fitoextratoras. Já o fator de transferência (F) avalia a capacidade da planta como um todo em absorver metais em suas estruturas, foi obtido pela divisão entre a concentração do elemento na parte aérea e sistema radicular e a concentração do disponível no solo. Esses indicadores podem ser visualizados na Tabela 14 a seguir.

**Tabela 14** - Índice de translocação médio e fator de transferência de Cu e Zn em plantas de *Pinus elliotii*

Tratamento	Cu		Zn	
	Ft	It	Ft	It
T1	0,45	0,74	0,59	0,03
T2	0,17	0,10	0,61	0,05
T3	0,46	0,02	0,71	0,08
T4	0,49	0,02	0,49	2,08

Fonte: Autoria própria.

O tratamento com maior índice de translocação de Cu foi o tratamento controle ao passo que no caso do Zn foi T3. Nota-se que no caso do Cu o índice reduz ao mesmo tempo em que se aumentou a quantidade do metal testado no tratamento. Com o Zn esse comportamento é oposto, uma vez que o índice aumenta conforme aumenta a disponibilidade do metal no solo. As plantas de *Pinus elliotii* testadas foram

mais eficientes em translocar o Zn para suas acículas do que translocar o Cu nos tratamentos com maiores teores de metais no solo (T2 e T3), por sua vez ocorreu maior eficiência em translocar o Cu do que o Zn para as acículas nos tratamentos com menor teores de metais no solo (controle e T1).

Observa-se, portanto, variação quanto a translocação em função do metal analisado, da mesma forma Accioly (2000) afirmam que as plantas exibem comportamento diferenciado em relação à absorção e translocação dos metais das raízes para a parte aérea e, por isso, possuem teores diferenciados nas diferentes estruturas. O mesmo relata Silva et al. (2015), que avaliando a capacidade de acumulação e de translocação de Zn em mudas de *Eucalyptus* e *Corymbia* em solo contaminado com Zn encontraram comportamento diferenciado em relação às doses de Zn aplicadas no solo nas espécies.

## 6 CONCLUSÃO

Para ambos os metais (cobre e zinco), *Pinus elliottii* pode ser considerada espécie fitoestabilizadora nas condições testadas. Apresentando de forma suplementar condições de fitoextratora, e num contexto geral podendo ser classificada como espécie fitorremediadora de Cu e Zn nas condições analisadas.

Em todos os tratamentos em que foi cultivado *Pinus elliottii* houve redução dos teores de Cu e Zn no solo em relação aos valores iniciais. A concentração de Cu na parte aérea aumentou em todos os tratamentos após o período analisado. A partir da dose testada em T3 há indícios de que a planta atingiu seu ponto máximo de absorção de Cu pelas acículas no período e condições estudadas.

Quanto ao Zn houve aumento da concentração nas acículas em relação à concentração inicial em todos os tratamentos. De modo diferente ao obtido com Cu, não há uma tendência de estabilização do teor de absorção por *Pinus elliottii*. Esse comportamento sugere que a espécie é capaz de absorver quantidades ainda maiores em suas acículas do que as obtidas no presente estudo.

No sistema radicular a concentração de Cu apresentou variação correlacionada à quantidade do metal presente no solo, havendo uma tendência a estabilização na absorção pelas raízes a partir de T3, entretanto essa tendência só ocorre após uma redução expressiva em relação a T2, na capacidade de absorver o metal.

A concentração de Zn no sistema radicular indica padrão de estabilização na absorção do Zn pelo *Pinus elliottii*, da mesma forma indica que não houve influência da quantidade do metal presente no solo na quantidade recuperada no sistema radicular, todavia mesmo com essa estabilização, os resultados obtidos indicam potencial de fitoestabilizar Zn por *Pinus elliottii*, uma vez que há um aumento que se mantém próximo a faixa de 170% de capacidade absorção de Zn em todos os tratamentos testados.

*Pinus elliottii* em condição de muda, acumulou maiores teores de Cu em seu sistema radicular em relação ao sistema foliar em todos os tratamentos analisados. A espécie apresenta padrão ótimo de translocação de Cu para sistema radicular em solos com teores próximos ao testado em T2, sendo que há uma tendência a redução de transferência para as raízes em solos com teores maiores de Cu disponíveis.

Quando comparados os metais Cu e Zn pelo índice de translocação, as plantas de *Pinus elliottii* testadas foram mais eficientes em translocar o Zn para suas acículas

do que translocar o Cu nos tratamentos com maiores teores de metais no solo (T3 e T4), por sua vez ocorreu maior eficiência em translocar o Cu do que o Zn para as acículas nos tratamentos com menor teores de metais no solo (T1 e T2). Concluindo, portanto, variação quanto a translocação em função do metal analisado e da dose aplicada no solo.

Nos tratamentos com Cu e Zn *Pinus elliottii* não apresentou sinais visíveis de fitotoxidez, importante característica para escolha da espécie em programas de fitorremediação.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como proposta para recuperação de solos contaminados com metais Cu e Zn, nas condições e doses testadas, esse trabalho propõe a utilização da espécie florestal perene *Pinus elliottii* para revegetação e recuperação a longo prazo de áreas contaminadas com esses metais e utilizá-la em programas de fitorremediação.

## REFERÊNCIAS

- ABDULLAHI, M.S. Soil Contamination, remediation and plants. **Soil Remediation and Plants**, [s.l.], p.525-546, 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/b978-0-12-799937-1.00018-8. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:B9780127999371000188?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 01 dez. 2015.
- ABICHEQUER, A. D.; BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Porto Alegre, v. 22, n. 1, p.21-26, dez. 1998.
- ABREU, M.M. et al. Potencialidades do *Pinus pinaster* e *Cytisus multiflorus* na fitoestabilização de escombreliras na mina de ouro de Santo António (Penedono). **Revista de Ciências Agrárias**, Bento Gonçalves, v. 2, n. 36, p.335-349, jan. 2014.
- ACHIBA, W. B. et al. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [s.l.], v. 130, n. 3-4, p.156-163, abr. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.agee.2009.01.001. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0167880909000152?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 25 nov. 2015.
- ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F. et al. (Eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1. pp. 299-352. 2000.
- AGNELLO, A.C. et al. Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons co-contaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v., n., p.1-11, out. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.061. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0048969715308779?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 01 dez. 2015.
- AGROPECUÁRIA, E. B. P. (Org.). **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2006. 286 p.
- ALLEONI, L.R.F. et al. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M. & SILVA, A.P., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v.4. p.1- 42.
- ALMEIDA, E. A. P. E. **Avaliação do potencial da espécie *Vetiveria zizanioides* na fitorremediação de metais-traço presentes em ambientes aquáticos**. 2011. 92 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

AN, Z. et al. Zinc tolerance and accumulation in *Pteris vittata* L. and its potential for phytoremediation of Zn- and As-contaminated soil. **Chemosphere**, [s.l.], v. 62, n. 5, p.796-802, fev. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.04.084.

Disponível em:

<<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S004565350500665X?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 04 dez. 2015.

ANDRADE, J.C.M. et al. Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. São Paulo: **Oficina de Textos**, 2007.

ANDRADE, J.C.M.E.; MAHLER, C.F. Soil Phytoremediation. In: **international conference on environmental geotechnics**, Rio de Janeiro. v. 2, p. 875-881, 2002.

ANDREAZZA, R. et al. Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 36, p. 127-136, 2013.

ÁRVORES, I. B. de. et al. **Anuário Estatístico**. Brasília: IBA, 2014.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 10.007**: Amostragem de resíduos sólidos. 2 ed. Brasília: ABNT, 2004.

AZEVEDO, S. M. DE et al. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.618-624, 2003. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s1413-70542003000300017.

BABU, A. G.; SHEA, P. J.; OH, B. *Trichoderma* sp. PDR1-7 promotes *Pinus sylvestris* reforestation of lead-contaminated mine tailing sites. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 476-477, p.561-567, abr. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.119. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0048969713016112?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

BALDANTONI, D. et al. Different behaviours in phytoremediation capacity of two heavy metal tolerant poplar clones in relation to iron and other trace elements. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 146, p.94-99, dez. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.07.045. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0301479714003946?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 03 dez. 2015.

BARBOSAI, R. H. et al. Foliar copper uptake by maize plants: effects on growth and yield. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 9, p.1561-1568, 07 ago. 2013.

BARRETO, A.B. **Seleção de macrófitas aquáticas com potencial para remoção de metais-traço em fitorremediação**. 81f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2010.

BARTON, C. et al. Phytostabilization of a landfill containing coal combustion waste. **Environ. Geosci.**, [s.l.], v. 12, n. 4, p.251-265, dez. 2005. American Association of Petroleum Geologists AAPG/Datapages. DOI: 10.1306/eg.06210404021.

BAUDDH, K. et al. *Ricinus communis*: A robust plant for bio-energy and phytoremediation of toxic metals from contaminated soil. **Ecological Engineering**, [s.l.], v. 84, p.640-652, nov. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.09.038. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0925857415301762?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

BRASIL. LEI Nº 12.651, DE 25 DE MAIO DE 2012. **Código Florestal**. Brasília, Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2011-2014/2012/lei/l12651.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/l12651.htm)>. Acesso em: 18 nov. 2015.

BRASIL. C. Câmara dos Deputados. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Brasília, BR.

BROADLEY, MR. et al. Zinc in plants. **New Phytologist** 173: 677-702. 2007.

BURTON. K.W.; MORGAN, E.; ROIG, A. The influence of heavy metals upon the growth of sitka-spruce in South Wales forests. II. Greenhouse experiments. **Plant and Soil**, The New Phytologist, Oxford, v. 103, n.3, p.549 – 557, Jul. 1986.

CAIRES, S. M. DE et al. Desenvolvimento de mudas de cedro-rosa em solo contaminado com cobre: tolerância e potencial para fins de fitoestabilização do solo. **Rev. Árvore**, [s.l.], v. 35, n. 6, p.1181-1188, out. 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-67622011000700004.

CASTIGLIONE, S. et al. Clonal differences in survival capacity, copper and zinc accumulation, and correlation with leaf polyamine levels in poplar: A large-scale field trial on heavily polluted soil. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 157, n. 7, p.2108-2117, jul. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.02.011. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0269749109000773?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 04 dez. 2015.

CASTILLO, O.s. et al. The effect of the symbiosis between *Tagetes erecta* L. (marigold) and *Glomus intraradices* in the uptake of Copper(II) and its implications for phytoremediation. *New Biotechnology*, [s.l.], v. 29, n. 1, p.156-164, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2011.05.009>.

CETESB, C. A. DO E. DE S. P. -. **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas do Estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 2013.

CETESB, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO -. **Relatório de áreas contaminadas do Estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 2011.

CETESB, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO -. **Relatório de áreas contaminadas do Estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 2014.

CHAVES, L. H. G. et al. Acúmulo e distribuição de cobre e zinco em mamoneira cultivar brs paraguaçu e crescimento da planta. **Engenharia Ambiental**, Espírio Santo do Pinhal, v. 7, n. 3, p.263-277, set. 2010.

CHAVES, R. DE Q.; CORRÊA, G. F. Micronutrientes no sistema solo-Pinus caribaea Morelet em plantios apresentando amarelecimento das acículas e morte de plantas. **Rev. Árvore**, [s.l.], v. 27, n. 6, p.769-778, dez. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622003000600003>.

CHIOCHETTA, C. G. **Remediação de solo ácido pelo uso de resíduos sólidos agroindustriais**: estudo dos aspectos físico-químicos, ecotoxicológicos e agronômicos. 2013. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, Sc, 2013.

COELHO, M. R.; SANTOS, H. G. DOS; SILVA, E. F. DA; AGLIO, M. L. D. O recurso natural solo. In: MANZZATO, C. V.; FREITAS JÚNIOR, E.; PERES, J. R. R. (Ed.). **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. p.1-11.

DGHAIM, R. et al. Determination of Heavy Metals Concentration in Traditional Herbs Commonly Consumed in the United Arab Emirates. **Journal of Environmental and Public Health**, [s.l.], v. 2015, p.1-6, 2015. Hindawi Publishing Corporation. DOI: 10.1155/2015/973878. Disponível em: <<http://downloads.hindawi.com/journals/jeph/2015/973878.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2015.

DMUCHOWSKI, W. et al. Phytoremediation of zinc contaminated soils using silver birch (*Betula pendula Roth*). **Ecological Engineering**, [s.l.], v. 71, p.32-35, out. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.07.053. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0925857414003437?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 03 dez. 2015.

DOICHINOVA, V.; VELIZAROVA, E.. Reuse of Paper Industry Wastes as Additives in Phytoremediation of Heavy Metals Polluted Substrates from the Spoil Banks of the Kremikovtsi Region, Bulgaria. **Procedia Environmental Sciences**, [s.l.], v. 18, p.731-736, 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.proenv.2013.04.099. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S1878029613002314?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

DUARTE, J. B. **Princípios sobre delineamentos em experimentação agrícola**. 1996. 66 f. Tese (Doutorado) - Curso de Especialização em Estatística, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1996.

DURAND, A. et al. Improving nickel phytoextraction by co-cropping hyperaccumulator plants inoculated by plant growth promoting rhizobacteria. **Plant Soil**, [s.l.], p.01-14, 2 out. 2015. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11104-015-2691-2.

ENT, A. V. D.; REEVES, R. D. Foliar metal accumulation in plants from copper-rich ultramafic outcrops: case studies from Malaysia and Brazil. **Plant Soil**, [s.l.], v. 389, n. 1-2, p.401-418, 30 jan. 2015. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11104-015-2385-9.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Introduction to phytoremediation**. 2005. Disponível em <http://www.clu-in.org/download/remed/introphyto.pdf>.

ESETLİLİ, B. Ç. et al. Essential Plant Nutrients and Heavy Metals Concentrations of Some Medicinal and Aromatic Plants. **Journal of Agricultural Sciences**, Ankara, v. 20, n. 1, p.239-247, 02 mar. 2014. Hindawi Publishing Corporation. DOI: 10.1155/2015/973878. Disponível em: <<http://dergiler.ankara.edu.tr/dergiler/15/1938/20308.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2015.

ESTADO DE SÃO PAULO (Estado). Lei nº 13.577, de 08 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas. **Lei Nº 13.577, de 08 de julho de 2009**. São Paulo, SP.

ESTADO DE SÃO PAULO (Estado). Lei nº 59.263, de 05 de junho de 2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. **Decreto Nº 59.263, de 5 de junho de 2013**. São Paulo, SP,

FEDJE, K. K.; YILLIN, L.; STRÖMVALL, A. Remediation of metal polluted hotspot areas through enhanced soil washing – Evaluation of leaching methods. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 128, p.489-496, out. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.05.056. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S030147971300385X?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 18 nov. 2015.

FERNANDES, E. et al. Comportamento de *cistus ladanifer l.* e *cistus monspeliensis l.* face aos elementos vestigiais em solos da área mineira do chança. **Revista de Ciências Agrárias**, Bento Gonçalves – Rs, v. 34, n. 2, p.57-67, nov. 2011.

FERNANDES, A. R. et al. Crescimento e absorção de nutrientes por mudas de freijó (*Cordia goeldiana huber*) em função de doses de fósforo e de zinco. **Rev. Árvore**, [s.l.], v. 31, n. 4, p.599-608, ago. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622007000400004>.

FOELKEL, E. **Pinus Letter**. Disponível em: <[http://www.celsofoelkel.com.br/pinus\\_08.html](http://www.celsofoelkel.com.br/pinus_08.html)>, acessado em 15/09/2013. Ed. 8, Porto Alegre, RS. 2008.

FREITAS, H; PRASAD, M.N.V; PRATAS, J. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. **Environment International**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.65-72, mar. 2004. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0160-4120(03)00149-1. Disponível em:

<<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0160412003001491?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 26 nov. 2015.

FUENTES, D. et al. Response of *Pinus halepensis* Mill. Seedlings to biosolids enriched with Cu, Ni and Zn in three Mediterranean forest soils. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 145, n. 1, p.316-323, jan. 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.03.005. Disponível em:

<<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0269749106001606?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 08 jan. 2016

GABRIEL, M. et al. Determinação do acúmulo de cobre e zinco no perfil do solo submetido a diferentes fontes de adubação. In: congresso internacional de tecnologias para o meio ambiente, 3. 2012, Bento Gonçalves – Rs. **Anais....** Bento Gonçalves – Rs: Ufsm, 2012. p. 1 - 7.

GIROTTI, E. **Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquido de suínos**. 2007. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, Rs, Brasil, Santa Maria, 2007.

GORDON, R. B. Production residues in copper technological cycles. **Resources, Conservation and Recycling**, [s.l.], v. 36, n. 2, p.87-106, ago. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0921-3449(02)00019-8. Disponível em:

<<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0921344902000198?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 25 nov. 2015.

GUILHERME, L.R.G. Análise de risco: Fundamentos e conceitos. In: **congresso brasileiro de ciência do solo**, 30., 2005, Recife. Palestra... Viçosa: sociedade brasileira de ciência do solo, 2005. 1 CD-Rom.

HASLETT, B. Zinc Mobility in Wheat: Uptake and Distribution of Zinc Applied to Leaves or Roots. **Annals of Botany**, [s.l.], v. 87, n. 3, p.379-386, mar. 2001. Oxford University Press (OUP). DOI: 10.1006/anbo.2000.1349.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA -. **Manual técnico de pedologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 425 p.

IAC, INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. BOLETIM TÉCNICO, 106: Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas - Sp: Instituto Agronômico, 2009. 77 p.

ITAPEVA, PREFEITURA MUNICIPAL DE. **Acesso ao município de Itapeva - SP**. 2015. Disponível em: <<http://www.itapeva.sp.gov.br/conheca-itapeva/localizacao/>>. Acesso em: 09 dez. 2015.

JAGTAP, S. S. et al. Phytoremediation of diesel-contaminated soil and saccharification of the resulting biomass. **Fuel**, [s.l.], v. 116, p.292-298, jan. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.08.017. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0016236113007448?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

JARVIS, M.D; LEUNG, D.W.M. Chelated lead transport in *Pinus radiata*: an ultrastructural study. **Environmental and Experimental Botany**, [s.l.], v. 48, n. 1, p.21-32, jul. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0098-8472(02)00005-9. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0098847202000059?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

KIM, B. et al. Effect of soil metal contamination on glyphosate mineralization: Role of zinc in the mineralization rates of two copper-spiked mineral soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.596-601, 7 jan. 2011. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/etc.424. Disponível em: <<http://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/articles/10.1002/etc.424>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

KOPPONEN, P. et al. Clonal differences in copper and zinc tolerance of birch in metal-supplemented soils. *Environment International* 29 (2003) 529–540 enlampi S. **Environ Pollut** 2001;112:89 – 97

KRONKA, F.J.N.; BERTOLANI, F.; PONCE, R.H. A cultura do Pinus no Brasil. **Sociedade Brasileira de Silvicultura**, 2005, 160 p.

LAMBERT, L. F. DE M.; SOARES, R. P. DA S.; SOUZA, S. C. DE. O uso da fitorremediação para recuperação de solos contaminados por petróleo. In: **Congresso brasileiro de gestão ambiental**, 3. 2012, Goiânia. Artigo. Goiânia: Ibeas – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2012. p. 01 - 05.

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

LIX et al. Role of arbuscular mycorrhizal fungi in alleviation of Zn phytotoxicity and mineral nutrition of host plants. In: 17th WCSS, Thailand. 2002.

LIAO, M. T. et al. Copper uptake and translocation in chicory (*Cichorium intybus* L. cv. *Grasslands Puna*) and tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill. cv. *Rondy*) plants grown in NFT system. I. Copper uptake and distribution in plants. **Plant and Soil**, Netherlands, v. 221, n. 01, p.135-142, jan. 2000.

LINGUA, G. et al. Polyaspartate, a biodegradable chelant that improves the phytoremediation potential of poplar in a highly metal-contaminated agricultural soil. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 132, p.9-15, jan. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.10.015. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0301479713006610?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 03 dez. 2015.

- MAGALHÃES, M. O. L. et al. Potencial de duas espécies de eucalipto na fitoestabilização de solo contaminado com zinco. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 3, n. 42, p.805-812, set. 2011.
- MAGALHÃES, MA. O. L. et al. Uso de resíduos industriais na remediação de solo contaminado com cádmio e zinco. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 2, p.219-227, jun. 2011.
- MANTOVANI, A. **Composição química de solos contaminados por cobre: formas, sorção e efeito no desenvolvimento de espécies vegetais**. 2009. 178 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (rs), 2009.
- MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. J. L. S. DA. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.1-11, 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-06832011000100001.
- MARTINIS, J. et al. ABC1K1/PGR6 kinase: a regulatory link between photosynthetic activity and chloroplast metabolism. **The Plant Journal**, [s.l.], v. 77, n. 2, p.269-283, 28 dez. 2013. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1111/tpj.12385. Disponível em: <<http://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/articles/10.1111/tpj.12385>>. Acesso em: 26 nov. 2015.
- MDA. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. **Plano territorial de desenvolvimento rural sustentável sudoeste paulista (SP)**. Itapeva - SP: Secretaria de Desenvolvimento Territorial - SDT, 2007.
- MELO, É. E. C. DE et al. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência e Agrotecnologia**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.776-784, jun. 2008. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s1413-70542008000300011
- MENDES, A. D. R. et al. Concentração e redistribuição de nutrientes minerais nos diferentes estádios foliares de seringueira. **Acta Amazonica**, Belém, v. 42, n. 4, p.525-532, dez. 2012.
- MERTENS, J.; LUYSSAERT, S.; VERHEYEN, K. Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 138, n. 1, p.1-4, nov. 2005. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.01.002. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0269749105000606?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 14 jan. 2016.
- MICHAUD, A. M. et al. Copper uptake and phytotoxicity as assessed *in situ* for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. **Plant Soil**, [s.l.], v. 298, n. 1-2, p.99-111, 9 ago. 2007. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11104-007-9343-0.

MOREIRA, J. P. **Ganho esperado na seleção de progênies de *Pinus elliottii* var. *elliottii* em idade precoce para produção de madeira.** 2013. 57 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2013.

MOTERLE, D. F. et al. transferência de cobre em áreas de cultivo de videira ao ambiente aquático. In: salão de iniciação científica e inovação tecnológica, 3., 2014, Bento Gonçalves – Rs. **Anais...** . Bento Gonçalves – Rs: Ifrs, 2014. p. 1 - 5.

MOURA, M. C. S. DE et al. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 3, p.429-435, 2006. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422006000300005.

NIROLA, R. et al. Evaluation of metal uptake factors of native trees colonizing an abandoned copper mine – a quest for phytostabilization. **Journal of Sustainable Mining**, [s.l.], v. 14, n. 3, p.115-123, 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jsm.2015.11.001. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S2300396015301087?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 12 jan. 2016

NÓVOA-MUÑOZ, J.C. et al. Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 378, n. 1-2, p.23-27, maio 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.027. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0048969707000654?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 25 nov. 2015.

OLIVEIRA, R. C. B de; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. **Revista Virtual de Química**, Fortaleza, v. 03, n. 2, p.88-102, 30 jun. 2011.

PAIVA, H. N. DE et al. Teor, conteúdo e índice de translocação de nutrientes em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* vell.) submetidas a doses crescentes de zinco. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 13, n. 1, p.1-10, nov. 2002.

PEDROSO, M.F.; LIMA I.V. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. **Cadernos de Referência Ambiental**, v.2 Centro de Recursos Ambientais (BA), 127p. (2001)

PÁRRAGA-AGUADO, I. et al. Assessment of metal (loid) availability and their uptake by *Pinus halepensis* in a Mediterranean forest impacted by abandoned tailings. **Ecological Engineering**, [s.l.], v. 58, p.84-90, set. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.06.013. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0925857413002140?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

PEREIRA, A. C. C. et al. Concentração de metais pesados em espécies arbóreas utilizadas para revegetação de área contaminada1. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, Ce, v. 43, n. 4, p.641-647, dez. 2012.

PÉREZ-ESTEBAN, J. et al. Phytostabilization of metals in mine soils using *Brassica juncea* in combination with organic amendments. **Plant Soil**, [s.l.], v. 377, n. 1-2, p.97-109, 20 fev. 2013. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11104-013-1629-9.

PICH, A.; SCHOLZ, G. Translocation of copper and other micronutrients in tomato plants (*Lycopersicon esculentum* Mill.): nicotianamine-stimulated copper transport in the xylem. **Journal of Experimental Botany**, Germany, v. 47, n. 294, p.41-47, jan. 1996.

PIRES, V. C. M. et al. Variabilidade genética de caracteres silviculturais em progênies de polinização aberta de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 97, p.113-119, mar. 2013.

PLACEK, A.; GROBELAK, A.; KACPRZAK, M. Improving the phytoremediation of heavy metals contaminated soil by use of sewage sludge. **International Journal of Phytoremediation**, [s.l.], v. 18, n. 6, p.605-618, 14 set. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2015.1086308>.

PONTES, J. et al. Potential of bioremediation for buried oil removal in beaches after an oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 76, n. 1-2, p.258-265, nov. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.08.029. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0025326X13005225?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 18 nov. 2015.

PULFORD, I. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review. **Environment International**, [s.l.], v. 29, n. 4, p.529-540, jul. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0160-4120\(02\)00152-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0160-4120(02)00152-6).

RAJOR, A.; XAXA, M.; MEHTA, R. An overview on characterization, utilization and leachate analysis of biomedical waste incinerator ash. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 108, p.36-41, out. 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.04.031. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0301479712002289?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 18 nov. 2015.

RENAULT, S. et al. Phytoremediation and revegetation of mine tailings and bio-ore production: progress report on plant growth in amended tailings and metal accumulation in seedlings planted at Central Manitoba (Au) minesite (NTS 52L13); in Report of Activities 2004, Manitoba Industry, Economic Development and Mines, **Manitoba Geological Survey**, p. 257–261.

SANTANA, N. A. et al. Interaction between arbuscular mycorrhizal fungi and vermicompost on copper phytoremediation in a sandy soil. **Applied Soil Ecology**, [s.l.], v. 96, p.172-182, nov. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsoil.2015.08.001. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0929139315300548?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 04 dez. 2015.

SANTOS, C. H. DOS et al. Potencial de fitoextração de Pb por mamoneiras em solo contaminado. **Sem. Ci. Agr.**, [s.l.], v. 33, n. 4, p.1427-1434, 30 ago. 2012. Universidade Estadual de Londrina. DOI: 10.5433/1679-0359.2012v33n4p1427.

SANTOS, G. C. G. DOS et al. Vegetable species for phytoextraction of boron, copper, lead, manganese and zinc from contaminated soil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 6, p.713-719, dez. 2010.

SANTOS, H.P. et al. **Comportamento fisiológico de plantas de aveia (Avena strigosa) em solos com excesso de cobre**. Bento Gonçalves: Embrapa, 2004. (Comunicado técnico, 49)

SCHAEFER, C. E. G. R. et al. Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante-MG **Revista Brasileira de Ciência do Solo** [en linea] 2008, 32 (Dezembro-Sin mes).

SEBBENN, A. M.; BÔAS, O. V.; MAX, J. C. M. Variação genética, herdabilidades e ganhos na seleção para caracteres de crescimento em teste de progênies de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* aos 20 anos de idade em Assis/SP. **Instituto Florestal**, São Paulo, v. 20, n. 02, p.103-115, 2008.

SESSITSCH, A. et al. The role of plant-associated bacteria in the mobilization and phytoextraction of trace elements in contaminated soils. **Soil Biology and Biochemistry**, [s.l.], v. 60, p.182-194, maio 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.soilbio.2013.01.012. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0038071713000230?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 27 nov. 2015.

SHIMIZU, J.Y.; MEDRADO, M.J.S. **Cultivo do Pinus**: espécies. Embrapa Florestas, Sistemas de Produção 5, versão eletrônica, novembro de 2005.

SILVA, R. F. DA et al. Acumulação e translocação de zinco em mudas de espécies do gênero *Eucalyptus* e *Corymbia*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 19, n. 11, p.1114-1120, nov. 2015. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/1807-1929/agriambi. V19n11p1114-1120

SILVA, R. F. DA et al. Comportamento de *Peltophorum dubium* (Spreng.) Taub. *Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan e *Enterolobium contortisiliquum* (Vell.) Morong cultivadas em solo contaminado com cobre. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p.103-110, mar. 2011.

SILVA, R. F. DA et al. Efeito do cobre sobre o crescimento e qualidade de mudas de *Stryphnodendron polyphyllum* Mart. e *Cassia multijuga* Rich. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 24, n. 3, p.717-725, set. 2014.

SILVA, R. F. DA. Influência da contaminação do solo por cobre no crescimento e qualidade de mudas de açoita-cavalo (*Luehea divaricata* Mart. & Zucc.) e aroeira-vermelha (*Schinus molle* L.). **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p.111-118, mar. 2011.

SINGH, O. V.; JAIN, R. K. Phytoremediation of toxic aromatic pollutants from soil. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s.l.], v. 63, n. 2, p.128-135, 1 dez. 2003. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s00253-003-1425-1.

SOARES, C. R. F. S. et al. Crescimento e nutrição mineral de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva com concentração crescente de cobre. **Rev. Bras. Fisiol. Veg.** [online]. 2000, vol.12, n.3, pp. 213-225. ISSN 0103-3131

SODRÉ, F. F. **Fitodisponibilidade do cobre em resposta a aplicação de biossólido enriquecido com o metal em um solo argiloso ácido**. 2000. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Mestrado, UEM, Maringá, 2000.

SOUSA, N. R. et al. A genotype dependent-response to cadmium contamination in soil is displayed by *Pinus pinaster* in symbiosis with different mycorrhizal fungi. **Applied Soil Ecology**, [s.l.], v. 76, p.7-13, abr. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsoil.2013.12.005. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0929139313003065?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

SOUZA, S. C. R. DE. **Tolerância aos metais pesados Chumbo e Zinco e potencial fitorremediador de mudas de espécies arbóreas**. 2010. 85 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Biologia Vegetal, Unicamp, Campinas, 2010.

SPENCE, A. et al. The degradation characteristics of microbial biomass in soil. **Geochimica et Cosmochimica acta**, [s.l.], v. 75, n. 10, p.2571-2581, maio 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.gca.2011.03.012. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0016703711001566?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 19 nov. 2015.

STRUCKHOFF, M. A.; STROH, E. D.; GRABNER, K. W. Effects of mining-associated lead and zinc soil contamination on native floristic quality. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 119, p.20-28, abr. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.01.021. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0301479713000595?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

SUCHKOVA, N. et al. Assessment of phytoremediation potential of native plants during the reclamation of an area affected by sewage sludge. **Ecological Engineering**, [s.l.], v. 69, p.160-169, ago. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.03.029. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0925857414000895?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

TAVARES, S. R. DE L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos**. 2009. 415 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TESTIATI, E. et al. Trace metal and metalloid contamination levels in soils and in two native plant species of a former industrial site: Evaluation of the phytostabilization potential. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 248-249, p.131-141, mar. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.12.039. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0304389412012071?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

TIECHER, T. L. et al. The potential of *Zea mays* L. in remediating copper and zinc contaminated soils for grapevine production. **Geoderma**, [s.l.], v. 262, p.52-61, jan. 2016. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.geoderma.2015.08.015. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0016706115300446?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 04 fev. 2016.

VAMERALI, T. et al. Advances in agronomic management of phytoremediation: methods and results from a 10-year study of metal-polluted soils. **Italian Journal of Agronomy**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.323-330, 12 out. 2012. PAGEPress Publications. DOI: 10.4081/ija.2012.e42. Disponível em: <<http://agronomy.it/index.php/agro/article/viewFile/463/474>>. Acesso em: 27 nov. 2015.

VAN NEVEL, L. et al. Elevated Cd and Zn uptake by aspen limits the phytostabilization potential compared to five other tree species. **Ecological Engineering**, [s.l.], v. 37, n. 7, p.1072-1080, jul. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2010.07.010. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0925857410002168?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 02 dez. 2015.

VAN TICHELEN, Katia K. Et al. Nutrient uptake by intact mycorrhizal *Pinus sylvestris* seedlings: a diagnostic tool to detect copper toxicity. **Tree Physiology**, Victoria, Canada, v. 19, p.189-196, jul. 1999.

VAN-ZWIETEN, L. et al. Review of impacts on soil biota caused by copper residues from fungicide application. **Environmental Consultants**, Austrália, v. 1, n. 3, p.5-9, dez. 2004. Disponível em: <[http://www.regional.org.au/au/asssi/supersoil2004/s3/oral/1573\\_vanzwieten.htm](http://www.regional.org.au/au/asssi/supersoil2004/s3/oral/1573_vanzwieten.htm)>. Acesso em: 26 nov. 2015.

VASCONCELLOS, M. C. et al. Fitorremediação: Uma proposta de descontaminação do solo. **Estud. Biol., Ambiente Divers**, Curitiba, v. 83, n. 34, p.261-267, dez. 2012.

VICENTE-MARTORELLI et al. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 823-836, 2009.

VIERA, M. et al. Deposição de serapilheira e nutrientes em plantio de *Eucalyptus urophylla* x *E. globulus*. **Floresta Ambient.**, [s.l.], v. 21, n. 3, p.327-338, set. 2014. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/2179-8087.053913.

VIERA, M.; SCHUMACHER, M. V. Concentração e retranslocação de nutrientes em acículas de *Pinus taeda* L. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 4, p.375-382, dez. 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 2005.

WATERLOT, C. et al. Contamination, Fractionation and Availability of Metals in Urban Soils in the Vicinity of Former Lead and Zinc Smelters, France. **Pedosphere**, [s.l.], v. 23, n. 2, p.143-159, abr. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s1002-0160(13)60002-8. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S1002016013600028?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015

WU, C.; LUO, Y.; ZHANG, L. Variability of copper availability in paddy fields in relation to selected soil properties in southeast China. **Geoderma**, [s.l.], v. 156, n. 3-4, p.200-206, maio 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.geoderma.2010.02.018. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0016706110000534?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 25 nov. 2015.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **Isrn Ecology**, [s.l.], v. 2011, p.1-20, 2011. Hindawi Publishing Corporation. DOI: 10.5402/2011/402647. Disponível em: <<http://downloads.hindawi.com/journals/isrn.ecology/2011/402647.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2015.

YONEYAMA, T.; ISHIKAWA, S.; FUJIMAKI, S. Route and regulation of Zinc, Cadmium, and Iron Transport in rice plants (*Oryza sativa* L.) during vegetative growth and grain filling: Metal Transporters, Metal Speciation, Grain Cd Reduction and Zn and Fe Biofortification. **Ijms**, [s.l.], v. 16, n. 8, p.19111-19129, ago. 2015. MDPI AG. DOI: 10.3390/ijms160819111.

YRUELA I. Copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, p. 145–146, 2005.

ZAMPIERI, M. C. T. et al. Acúmulo de minerais em *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B. Smith (Bromeliaceae), contaminadas com zinco em cultivo in vitro. **Hoehnea**, [s.l.], v. 39, n. 3, p.379-385, set. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s2236-89062012000300003>.

ZANCHETA, A. C. F. et al. Fitoextração de cobre por espécies de plantas cultivadas em solução nutritiva. **Bragantia**, Campinas, v. 70, n. 4, p.737-744, 05 jul. 2011.

ZEITOUNI, C. DE F. et al. Fitoextração de cádmio e zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v. 66, n. 4, p.649-657, jan. 2007.

ZINCO, ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DO (Org.). **O Zinco no Meio Ambiente**. Bruxelas: Environment, 2015.