

**UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ**

**Gervasio Mariano Rufino**

**BIOACUMULAÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE MANGANÊS EM  
*SINAPIS ALBA* E *BRASSICA JUNCEA* SOB DOSES CRESCENTES  
DESTE METAL NO SOLO: uma alternativa de fitorremediação**

**TAUBATÉ - SP**

**Agosto/2006**

**UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ**

**Gervasio Mariano Rufino**

**BIOACUMULAÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE MANGANÊS  
EM *SINAPIS ALBA* E *BRASSICA JUNCEA* SOB DOSES  
CRESCENTES DESTE METAL NO SOLO: uma alternativa de  
fitorremediação**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciências Ambientais da Universidade de Taubaté, para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Área de Concentração: Ciências Ambientais.

Orientador: Profa. Dra. Ana aparecida da Silva Almeida

**TAUBATÉ - SP**

**Agosto/2006**

**Ficha catalográfica elaborada pelo  
SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas / UNITAU**

R926b Rufino, Gervasio Mariano  
Bioacumulação e translocação de manganês em *Sinapis alba* e *Brassica juncea* sob doses crescentes deste metal no solo / Gervasio Mariano Rufino.  
- 2006.  
57f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Taubaté, Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, 2006.  
Orientação: Profa. Dra. Ana Aparecida da Silva Almeida, Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais.

1. Fitorremediação. 2. Manganês. 3. Contaminação do solo. I. Título.

**GERVASIO MARIANO RUFINO**

**BIOACUMULAÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE MANGANÊS  
EM *SINAPIS ALBA* E *BRASSICA JUNCEA* SOB DOSES  
CRESCENTES DESTE METAL NO SOLO: uma alternativa de  
fitorremediação**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação de Ciências Ambientais da Universidade de Taubaté, para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.  
Área de Concentração: Ciências Ambientais.

Data: 18 de Agosto de 2006

Resultado: Aprovada

**BANCA EXAMINADORA**

<b>Membro</b>	<b>Instituição</b>
Profa.. Dra. Ana Aparecida da Silva Almeida	Universidade de Taubaté - UNITAU
Prof. Dr. Waldissimiler Teixeira Mattos	Instituto de Zootecnia - Nova Odessa
Prof. Dr. Edson Rodrigues	Universidade de Taubaté - UNITAU

---

Profa. Dra. **Ana Aparecida da Silva Almeida**  
Orientadora

*Dedico este trabalho a Deus que, no seu infinito amor,  
iluminou minha vida com minha esposa Vera  
e meus filhos: Livia e Fernando.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Ana Aparecida, minha orientadora, pela dedicação, amizade, profissionalismo e sensibilidade com que realizou seu trabalho.

Ao aluno do curso de Agronomia Bruno Shodi por toda a sua ajuda e envolvimento no desenvolvimento do experimento.

Ao Prof. João Luiz Gadioli e ao Prof. Júlio César Raposo de Almeida pela amizade e pelo apoio técnico na realização do experimento.

Aos técnicos do laboratório de Solos e Nutrição de plantas, Maurício César Jofre e Erlandsen Maximiano da Silva pela ajuda inestimável na realização das análises.

Aos todos os funcionários da fazenda experimental e do laboratório de Fitopatologia pelo apoio na preparação do solo e cultivo.

## RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a capacidade das espécies de mostarda *Sinapis alba* e *Brassica juncea* quanto à capacidade de bioacumulação e translocação de manganês, visando conhecer seu potencial de utilização para fitorremediação de solos. O experimento foi realizado em casa de vegetação na Universidade de Taubaté (UNITAU), no campus das Ciências Agrárias, utilizando Latossolo Vermelho Amarelo de classe textural franco argiloso, nas dosagens de 0, 50, 100, 200, 300, 450, 600 e 800 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, ajustados através de solução de MnSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O. Após 50 dias da semeadura foi feita a colheita, lavagem, secagem e moagem da biomassa, e determinação de Mn na parte aérea e raiz. A produção de biomassa mostrou uma correlação negativa com os teores de Mn no solo, tendo a partir da dose de 200 mg kg<sup>-1</sup> o crescimento severamente afetado tornando visíveis os sintomas de toxicidade como: manchas amarronzadas de necrose, encarquilhamento das bordas das folhas e perda da cor verde (clorose). A massa seca da parte aérea apresentou diferença significativa entre os tratamentos e na interação tratamento-espécie, sendo a *Brassica juncea* superior nas doses de 200 e 300 mg kg<sup>-1</sup>. A produção de massa seca de raiz também mostrou correlação negativa com os teores de Mn no solo, diferença significativa entre os tratamentos e entre as espécies sendo a *Brassica juncea* superior a *Sinapis alba*. A bioacumulação de Mn na parte aérea mostrou correlação positiva com o teor de Mn no solo e diferença estatística significativa somente entre os tratamentos. As duas espécies tiveram o mesmo nível de bioacumulação de Mn na parte aérea. Nas raízes houve diferença estatística significativa para os tratamentos nas duas espécies, e correlação positiva com o teor de Mn do solo. Apesar da *Sinapis alba* apresentar índice médio de translocação maior, a *Brassica juncea* mostrou maior conteúdo de Mn por planta, com rendimento máximo nas doses de 200 mg kg<sup>-1</sup> e 300 mg kg<sup>-1</sup> de Mn no solo. As duas espécies mostraram potencial para uso em fitorremediação de solos devido à

alta bioacumulação de Mn (hiperacumuladoras) e translocação. A *Brassica juncea* mostrou-se mais promissora que a *Sinapis alba*, por apresentar maior tolerância a altas dosagens de Mn no solo.

Palavras chave: fitorremediação. Manganês. solo contaminado.



## SUMMARY

The aim of this work was to evaluate the manganese uptake and translocation capacity of two species of mustard, *Sinapis alba* and *Brassica juncea*, in order to know their potential for use in the phytoremediation process. The experiment was conducted in greenhouse conditions, at the Agricultural Sciences Department of Taubaté University (UNITAU), using samples of Red –Yellow Latosol, argillaceous franc textural class soil. The tested soil manganese doses were 0, 50, 100, 200, 350, 450, 600 and 800 mg kg<sup>-1</sup>, using manganese sulfate in water solution. The sample soil was taken from 60 cm depth, it was bolted, made homogeneous, chemically analyzed, and nutrients adjustments were made. The harvest took place 50 days after sowing; the biomass was washed, dried until constant weight was reached, ground in type Wiley mill the manganese concentration was determined. The biomass production showed negative correlation with soil manganese concentration, having its growth rate strongly affected from 300 mg kg<sup>-1</sup> soil manganese dosage on. Also from this soil manganese level on, toxicity symptoms were visible, such as brown speckles that started on the tips of the older leaves and spread down the leaf until the entire blade was covered; chlorosis and necrosis that effectively reduced the photosynthetic capacity of the plants. The tissue dried biomass showed statistical difference among dosages and in dosage-specie interaction, with *Brassica juncea* showing greater difference than *Sinapis alba* in 200 and 300 mg kg<sup>-1</sup> soil Mn doses. The tissue manganese bioaccumulation showed positive correlation with soil manganese level and significant difference among treatments. Both species had the same tissue bioaccumulation level. The manganese root concentration also had positive correlation with soil manganese, and statistical difference for treatments was present in both species. Although *Sinapis alba* translocation index was better, *Brassica juncea* had greater manganese content level, with best results in 200 and 300 mg kg<sup>-1</sup> manganese soil dose. Both species

showed good potential for use in soil phytoremediation processes, due to high manganese bioaccumulation and translocation level.

**Key words:** phytoremediation. Manganese. contaminated soil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Teor de Mn no solo antes do cultivo.....	24
Figura 2 - Massa seca da parte aérea da <i>Sinapis alba</i> em função de doses de Mn.....	25
Figura 3 - Massa seca da parte aérea da <i>Brassica juncea</i> em função de doses de Mn.....	25
Figura 4 - Massa seca da raiz da <i>Sinapis alba</i> em função de doses de Mn.....	26
Figura 5 - Massa seca da raiz da <i>Brassica juncea</i> em função de doses de Mn.....	26
Figura 6 - Teor de Mn na parte aérea da <i>Sinapis alba</i> em função de doses de Mn.....	27
Figura 7 - Teor de Mn na parte aérea da <i>Brassica juncea</i> em função de doses de Mn.....	27
Figura 8 - Teor de Mn nas raízes da <i>Sinapis alba</i> em função de doses de Mn..	28
Figura 9 - Teor de Mn nas raízes da <i>Brassica juncea</i> em função de doses de Mn.....	28
Figura 10 – <i>Sinapis alba</i> em função das doses de Mn, aos 38 dias de cultivo.....	30
Figura 11 - <i>Brassica juncea</i> em função das doses de Mn, aos 38 dias de cultivo.....	31

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Teores de macro e micronutrientes no solo após correção do solo.....	23
Tabela 2 - Índice de translocação, teores e conteúdos de Mn na partes aérea e raiz.....	29

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio
As	astato
B	boro
Cd	cádmio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Co	cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cu	cobre
CV	coeficiente de variação
dm <sup>-3</sup>	decímetro cúbico
EDDHA	ácido etileno di(o-hidroxyfenilacético)
EDTA	ácido etilenodiaminotetracético
EGTA	ácido etileno glicol-O,O'-bis[2-amino-etil]-N,N,N',N', tetracético
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fe	ferro
H	Hidrogênio
Hg	mercúrio
IAC	Instituto Agronômico de Campinas
kg	quilograma
L	litro
Mg	magnésio
mg	miligrama
mL	mililitro
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MMT	methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl

Mn	manganês
Mo	molibdênio
Na	sódio
Ni	níquel
°C	graus Celsius
Pb	chumbo
PRNT	poder relativo de neutralização total
PVC	policloreto de vinila
Se	selênio
UNITAU	Universidade de Taubaté
V	vanádio
V%	índice de saturação por bases
W	oeste
WHO	World Health Organization
Zn	zinco

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	2
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	3
2.1 PRINCIPAIS FONTES DE CONTAMINAÇÃO DE MANGANÊS.....	3
2.2 MANGANÊS NO SOLO.....	4
2.3 A AÇÃO DO Mn NAS PLANTAS .....	6
2.4 REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS.....	8
<b>2.4.1</b> Generalidades sobre fitorremediação.....	9
<b>2.4.2</b> Bioacumulação de manganês.....	15
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	18
3.1 PREPARAÇÃO DO SOLO.....	18
3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO.....	19
3.3 CORREÇÃO DO SOLO.....	19
3.4 SEMEADURA E TRANSPLANTE DE MUDAS.....	20
3.5 CONTROLE DO CULTIVO.....	20
3.6 COLHEITA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE RAÍZES E PARTE AÉREA.....	20
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	21
<b>4 RESULTADOS</b> .....	22
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO ORIGINAL.....	22
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO APÓS A CORREÇÃO .....	22
<b>4.2.1</b> Teores dos macronutrientes.....	22
<b>4.2.2</b> Teores de manganês.....	24
4.3 MASSA SECA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES.....	24
4.4 TEOR DE MANGANÊS NA PARTE AÉREA E RAÍZES.....	27
4.5 ÍNDICE DE TRANSLOCAÇÃO DE MANGANÊS NAS PLANTAS.....	29
4.6 SINTOMAS DE TOXICIDADE NAS FOLHAS E RAÍZES.....	30
<b>5 DISCUSSÃO</b> .....	32
5.1 SOLO ORIGINAL (ANTES DA CORREÇÃO) .....	32
5.2 CONDIÇÕES DE CULTIVO .....	32
<b>5.2.1</b> Teores de nutrientes.....	32
<b>5.2.2</b> Doses de manganês .....	33
5.3 PRODUÇÃO DE BIOMASSA POR <i>SINAPIS ALBA</i> E <i>BRASSICA JUNCEA</i> EM FUNÇÃO DE DOSES DE MN.....	33
<b>5.3.1</b> Massa seca da parte aérea.....	33
<b>5.3.2</b> Massa seca da raiz.....	34
5.4 BIOACUMULAÇÃO DE MN POR <i>SINAPIS ALBA</i> E <i>BRASSICA JUNCEA</i> EM FUNÇÃO DE DOSES DE MN.....	35
5.5 SINTOMAS DE TOXICIDADE.....	35
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	37
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	38
<b>ANEXO</b> .....	42

## 1 INTRODUÇÃO

O conhecimento científico tem contribuído na qualidade de vida da humanidade. Em condições mais favoráveis de vida houve um aumento significativo da população e, para sustentar este crescimento, a sociedade desenvolveu técnicas de industrialização de produtos em massa gerando uma demanda cada vez mais intensa dos recursos naturais. Soma-se a este processo outras variáveis que acaba resultando num dos maiores problemas da atualidade: a poluição ambiental.

A contaminação do solo tem uma relevância especial, uma vez que grande parte da contaminação de lençóis d'água é proveniente de lixiviação de contaminantes do solo. Também é um forte vetor de introdução destes contaminantes na cadeia trófica, com potencial de gerar danos à saúde humana em larga escala.

Várias técnicas têm sido desenvolvidas e aplicadas para recuperação de solos contaminados, e uma das que vem ganhando aceitação nos últimos dez anos, na Europa e Estados Unidos, é a fitorremediação. Ela se baseia na descontaminação de solos utilizando-se de plantas e seus microrganismos associados como extratores de poluentes orgânicos e inorgânicos, como o tricloroetileno, o trinitrotolueno, hidrocarbonetos de petróleo e metais pesados. Atualmente são gastos US\$ 100-150 milhões em descontaminação de meio ambiente no mundo e apenas 0,5% em fitorremediação, porém esta participação cresceu entre 2 a 3 vezes nos últimos 5 anos.

No Brasil existem estudos visando recuperação de solos contaminados por defensivos agrícolas e alguns poucos casos de fitorremediação de solos contaminados com compostos orgânicos como o trabalho de Buosi & Felfili (2004), da Cidade dos Meninos, no rio de Janeiro, recuperando solo contaminado com DDT através de plantio de eucalipto.



A popularidade da fitorremediação deve-se, principalmente a seu baixo custo e baixo impacto, não necessitando de remoções ou outros processos de engenharia. É também chamada de tecnologia limpa ou tecnologia verde, por não ser invasiva e utilizar ciclos da própria natureza.

As maiores limitações da técnica são a dependência da biodisponibilidade do contaminante para a planta e a identificação de espécies adequadas para aplicação.

Somente o estado de São Paulo, possui 1596 áreas catalogadas como contaminadas e, deste total, 23 apresentam contaminação por manganês no solo, sendo que apenas em cinco dos locais citados existe definição do processo de remediação a ser adotado. Os métodos reportados, de maior utilização para recuperação de solos, são extração de vapores e remoção de solo / resíduo para tratamento *ex-situ*.

### **1.1 Objetivo geral**

Avaliar o potencial de duas espécies de mostarda, *Sinapis alba* e *Brassica juncea*, para uso em fitorremediação de solos.

### **1.2 Objetivo específico**

Avaliar a capacidade de bioacumulação e translocação de manganês nestas duas espécies vegetais, bem como a produção de biomassa.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

O manganês participa de vários processos fisiológicos, vegetais e animais. A deficiência de Mn tem potencial de grande impacto na produtividade agrícola. Nos animais, é um elemento essencial no processo de formação dos ossos, na função reprodutiva e no metabolismo de carboidratos e lipídios (MARTINS, 2001).

### **2.1 Principais fontes de contaminação de manganês**

A indústria metalúrgica é responsável pelo consumo mundial de aproximadamente 90% do manganês. Outras utilizações industriais como: produção de esmalte porcelanizado, fósforo de segurança, pilhas secas, cerâmicas, suplementos alimentares, fertilizantes, fungicidas, rações animais, produtos farmacêuticos, eletrodos para solda e magnetos, também consomem manganês em larga escala e têm sido os principais polidores ambientais.

Segundo WHO (1999) em alguns países, principalmente Estados Unidos e Canadá, a combustão de gasolina contendo MMT contribui com aproximadamente 8% para os níveis de tetróxido de manganês em ambiente urbano.

Segura-Munhoz (2002), avaliou a contaminação por Mn no entorno de um aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos em Ribeirão Preto-SP, analisando o solo e vegetação local. O teor máximo encontrado, no centro do aterro, foi de 1037,1 mg kg<sup>-1</sup> no solo, 289,9 mg kg<sup>-1</sup> nas raízes e 12,7 mg kg<sup>-1</sup> nas folhas. O teor mínimo foi encontrado a 200 metros ao norte, com 675,8 mg kg<sup>-1</sup> no solo, 453,7 mg kg<sup>-1</sup> na raízes e 32,08 mg kg<sup>-1</sup> nas folhas. O autor considerou a área contaminada em função da diferença entre os valores do

aterro e da Floresta Santa Tereza (sem impacto antropogênico) , cujo teor no solo foi de 432,2 mg kg<sup>-1</sup>, nas raízes de 15,3 mg kg<sup>-1</sup> e nas folhas de 2,8 mg kg<sup>-1</sup>.

No Estado de São Paulo, no período de 2002 a 2005, foram registradas 23 áreas com solo contaminado por manganês, sendo 17 por atividades industriais. Dentre as atividades industriais, as maiores contribuições vêm das atividades químicas (5 casos); agroquímicas (3 casos); metalúrgicas (3 casos) e de bebidas (2 casos). Dentre as não industriais estão 3 casos de aterro sanitário e 2 casos referentes à mineração (CETESB, 2006).

## **2.2 Manganês no solo**

As concentrações de Mn no solo dependem das características geotérmicas. Solos com concentração de Mn total abaixo de 500 mg kg<sup>-1</sup> são considerados de baixo teor e estão associados a baixos teores do metal na vegetação. Ocorre em quase todos os tipos de solo, na forma divalente ou tetravalente. Os ciclos do manganês no solo envolvem as formas divalente e trivalente , havendo um equilíbrio dinâmico entre todas as formas. Pelo efeito da oxidação bacteriana, a forma divalente é oxidada para a trivalente, que posteriormente é reduzida para Mn<sup>++</sup> em solos muito ácidos. Nos solos alcalinos a oxidação bacteriana é considerada baixa e a forma divalente praticamente desaparece. O potencial de redução e oxidação está associado aos microorganismos que alteram pH. A transformação do manganês sofre variação sazonal provavelmente devido à ação microbiológica(WHO,1999).

O óxidos de manganês são a forma mais comum dos minerais deste elemento no solo, incluindo neste a pirolusita (MnO<sub>2</sub>), a manganita (MnOOH) e a haussmannita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). O manganês divalente forma complexos solúveis e insolúveis com compostos orgânicos do solo. A matéria orgânica pode adsorver além de cátions facilmente trocáveis, outros que possuem mais de uma valência formando complexos de coordenação. Estes não dissociam

facilmente na solução do solo não são rapidamente trocáveis. O manganês que é adsorvido aos complexos pode ser quantificado com seu deslocamento por outro íon que seja mais fortemente adsorvido como o Zn e Cu. Portanto a quantidade de manganês organicamente complexado será função do teor de matéria orgânica existente no solo (FERREIRA & CRUZ, 1991).

Segundo Malavolta (1980), nos solos brasileiros o teor total de Mn varia de 10 a 4000 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto seu teor solúvel varia de 0,1 a 100 mg kg<sup>-1</sup>.

A resolução CONAMA no. 20, de 18 de junho de 1986, publicada no D.O.U. de 30/07/1986, no seu artigo 21 estabeleceu o nível máximo de manganês solúvel a ser lançado direta ou indiretamente em qualquer efluente líquido, sem tratamento, como 1,0 mg L<sup>-1</sup> (MMA, 2006). O valor de referência para águas subterrâneas definidos pela CETESB é de 400 µg L<sup>-1</sup> (CETESB, 2006).

Não existe disponível na literatura, valores de referência ou intervenção para o manganês no solo. A classificação da área como contaminada é feita considerando o seu impacto nas águas subterrâneas ou superficiais, vegetação do local ou em comparação com solo vizinho de mesma classificação.

Com objetivo de definir valores de referência para contaminação de solos, a CETESB analisou, em 2001, solos de 10 regiões do Estado de São Paulo estabelecendo para Mn, médias de 470,7 mg dm<sup>-3</sup> (16,7 – 2083,3) para superfície e 324,2 mg dm<sup>-3</sup> (11,7 – 1493,3) para profundidade. Entretanto, constataram-se níveis distintos para Latossolo Amarelo e Terra Roxa, na região de Ribeirão Preto-SP, com média de 1385,0 mg dm<sup>-3</sup> (625 – 2330) (CETESB, 2001).

As pesquisas envolvendo manganês em solos brasileiros sempre preocuparam com os efeitos da sua toxicidade, uma vez que a maior área cultivada no Sul e Leste do país está sob solo derivado de rochas eruptivas básicas, ricas em manganês. Para solos provenientes de arenito não é comum encontrar teor de manganês disponível elevado. Latossolos originados

de basalto possuem teores de manganês total entre 120 a 440 mg dm<sup>-3</sup> (FERREIRA e CRUZ, 1988).

Kothari et al. (1991), certificaram o papel da redução biológica de manganês em experimento com diferentes quantidades de bactérias micorrízicas redutoras e oxidantes. Observaram que o Mn disponível tem decréscimo diretamente proporcional á quantidade de bactérias redutoras. Assim, a disponibilidade de Mn pode ser aumentada por fatores que aumentem o número de microrganismos redutores ou diminuam o de oxidantes. O desequilíbrio entre essas duas comunidades, favorecendo os redutores ou suprimindo os oxidantes, pode levar à toxicidade de Mn às plantas, desde que exista no solo conteúdo suficiente para atingir níveis tóxicos.

### **2.3 A ação do manganês nas plantas**

Todas as plantas têm o Mn como essencial e sua função mais importante está relacionada com processos de oxi-redução destacando-se sua participação no desdobramento da molécula da água e na evolução do oxigênio no sistema fotossintético (TAIZ & ZEIGER, 2004).

A toxicidade do Mn<sup>+2</sup> é, provavelmente, depois do Al<sup>+3</sup>, o fator limitante mais crítico para o crescimento das plantas, sendo que em pH menores que 5,5 , ocorre combinação entre as duas. Os sintomas associados à toxicidade incluem injúrias às paredes celulares, causando encarquilhamento das folhas, necrose no caule e folhas, diminuição da capacidade fotossintética , crescimento retardado e queima das pontas das folhas. Em casos severos as raízes tornam-se marrons, geralmente após parte aérea ser seriamente injuriada. A coloração marrom é proveniente da deposição de Mn oxidado (NOGUEIRA, 2001).

Veloso, et al. (1995), avaliaram o efeito do Mn na pimenteira do reino (*Piper nigrum*, L) em cultivo hidropônico nas doses de 0 ; 20; 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> de Mn.

Observaram sintomas de toxicidade a partir de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de Mn na solução. Os sintomas foram : clorose e pontos necróticos nas folhas com acúmulo de Mn na parte aérea da pimenteira. A ausência de Mn na solução nutritiva provocou amarelecimento das folhas novas, com surgimento de cor esbranquiçada na seqüência do desenvolvimento, necroses nas bordas e redução de tamanho.

Oliveira Junior (2000) et al. estudaram a composição mineral da soja em relação à disponibilidade de Mn no solo. O experimento foi realizado em casa de vegetação utilizando Latossolo Vermelho Amarelo, álico, nas dosagens de 0; 10; 50 e  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Os teores disponíveis de Mn (em DTPA) encontrados no solo foram  $1,6 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $3,55 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $13,6 \text{ mg dm}^{-3}$ ; e  $17,6 \text{ mg dm}^{-3}$ . Os pesos da massa seca da parte aérea gerada foram respectivamente 10,99 g; 12,59 g; 13,05 g; 11,04 g. Os teores de Mn na parte aérea mostraram correlação positiva com o do solo, variando entre 31,5 a  $2122,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os sintomas de toxicidade foram verificados somente na dose de  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , como enrugamento do tecido internerval, com clorose generalizada nos pontos necróticos espalhados pelo limbo e ao longo dos vasos.

Wissemeier & Horst,(1991), observaram sintomas de toxicidade de Mn em folhas de caupi com lesões marrons em folhas maduras. O exame destas lesões revelou ser Mn oxidado na parede celular.

Williams & Vlamis (1957) compararam os sintomas da toxicidade do  $\text{Mn}^{+2}$  em cevada, cultivada em solução nutritiva na presença e ausência de Si. Os sintomas de toxicidade foram pequenos pontos de necrose marrom escuro que aparecem inicialmente nas extremidades das folhas mais velhas e posteriormente distribuem até que toda a folha seja tomada. Concluíram que na ausência do Si as plantas foram severamente injuriadas ao passo que os mesmos sintomas não se apresentavam na presença, embora a concentração de Mn nos tecidos tenha sido a mesma em ambos os tratamentos. Concluíram também que o Mn apresentou distribuição uniforme na lâmina foliar , não formando pontos de alta concentração,

o que resultaria nas lesões típicas de toxicidade, demonstrando que o Si tem efeito atenuante à toxicidade de Mn.

Horst & Marschner (1978) confirmaram o efeito do silício na atenuação da toxicidade e a distribuição do Mn nas folhas, em cultura de feijão (*Phaseolus vulgaris* L. var. 'Red Kidney') em cultura hidropônica. Com a adição de 40 mg kg<sup>-1</sup> de Si à solução, o nível crítico subiu em 10 vezes (100 mg kg<sup>-1</sup> para 1000 mg kg<sup>-1</sup>). A atenuação não foi causada pela redução da bioacumulação ou translocação e sim pela maior tolerância conferida à planta.

## 2.4 Remediação de solos contaminados

As técnicas utilizadas para remediação de solos contaminados dividem-se, basicamente, em duas categorias: remediação feita no local (*in situ*) e fora deste (*ex-situ*) onde o material precisa ser removido, transportado e disposto.

A *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR, 2000) relaciona os principais procedimentos que podem ser utilizados na remediação de solo. Estes procedimentos terão sua aplicabilidade e eficiência em função das características do contaminante, como: i) tratamento biológico *in situ* através de separação eletrocinética; ii) tratamento físico-químico *in situ* através da flotação do solo ou solidificação e estabilização; iii) tratamento físico-químico *ex situ* através de: oxidação química, oxidação-redução, separação, lavagem de solo, solidificação / estabilização; iv) outros tratamentos: escavação e retirada do material contaminado.

Recentemente, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de métodos de imobilização *in situ* ou estabilização química, porque são economicamente mais viáveis e não interferem na paisagem, na hidrologia e no ecossistema natural da região em comparação com as técnicas convencionais de escavação, tratamento e disposição. O principal objetivo da técnica de remediação *in situ* é aumentar a fixação do elemento

tóxico que está potencialmente móvel ou biodisponível pela adição de um estabilizante (FUNGARO, 2004).

#### **2.4.1 Generalidades sobre fitorremediação**

Segundo Pires (2003) fitorremediação é uma técnica utilizada para descontaminação de solo e água, utilizando-se plantas e seus microorganismos associados como agente descontaminante. É uma alternativa aos métodos convencionais permitindo tratamento no local (*in situ*) e de forma economicamente viável.

A utilização ainda em pequena escala deve-se às limitações que a técnica ora apresenta como: i) baixa eficácia para níveis altos do contaminante; ii) forte dependência da biodisponibilidade do contaminante; iii) as plantas bioacumuladoras conhecidas normalmente têm baixa produção de biomassa (GRATÃO et al., 2005); iv) velocidade menor de descontaminação em relação aos processos convencionais e; v) pouco conhecimento dos mecanismos de interação entre planta e microorganismos e biodegradação de poluentes orgânicos (PILON-SMIT, 2005).

O uso da fitorremediação tem crescido em aceitação nos últimos dez anos como eficiente em termos de custo, alternativa não invasiva e tecnologia complementar aos demais métodos de remediação baseados em engenharia, tanto para contaminantes orgânicos e inorgânicos. Tal técnica tem tido sucesso para os seguintes poluentes orgânicos : tricloroetileno, herbicidas como atrazine, explosivos como TNT, hidrocarbonetos de petróleo como lubrificantes, gasolina, benzeno, tolueno e PAHs , bem como para os poluentes inorgânicos, como nitrato e fosfato, e os elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Co, F, Hg, Se e Pb (PILON-SMIT, 2005).

De acordo com Pires (2003) as características desejáveis de uma planta usada para a fitorremediação devem ser: i) boa tolerância ao contaminante; ii) capacidade de absorver,



concentrar e/ou metabolizar o contaminante; iii) sistema radicular profundo e denso e alta exudação radicular; iv) alta taxa de crescimento e produção de biomassa; v) capacidade respiratória elevada; vi) facilidade para colheita; vii) resistente a pragas e doenças; viii) fácil aquisição ou multiplicação; ix) capacidade de desenvolver-se em ambientes diversos; x) ocorrência natural em áreas poluídas.

A popularidade que a fitorremediação ganhou nos últimos tempos fundamenta-se no baixo custo em relação às técnicas tradicionais. Atualmente são gastos US\$ 6-8 bilhões anuais em descontaminações do meio ambiente nos Estados Unidos e US\$ 25-50 bilhões em todo o mundo. Em fitorremediação são gastos US\$ 100-150 milhões, representando 0,5% do montante. Este mercado cresceu entre 2 a 3 vezes nos últimos 5 anos, onde em 1999 os gastos ficaram entre US\$ 30 e 49 milhões. Porém, a fitorremediação tem um ponto crítico que pode inviabilizar sua utilização que é a biodisponibilidade do contaminante como nutriente da planta. Esta limitação pode ser contornada aplicando-se produtos que funcionam como solventes, oxidantes ou redutores do elemento porém ainda de eficácia baixa. Quelatos como ácidos orgânicos e fenólicos aumentam a disponibilidade. (PILON-SMIT, 2005).

Gratão et al. (2005), relacionam alguns quelantes utilizados para mobilizar os metais e aumentar a biodisponibilidade como: EDTA, EGTA, EDDHA e ácido cítrico. Existe, entretanto, risco potencial de lixiviação do metal para o lençol freático onde ainda há carência de estudo detalhado sobre a persistência do complexo metal-quelato no solo. Os mesmos autores relacionam os principais sub-processos envolvidos em fitorremediação, como sendo:

a) Fitoextração: Técnica para extrair os contaminantes possibilitando sua remoção juntamente com a biomassa. Tem como vantagem permitir a recuperação de metais absorvidos e como limitações o fato das plantas hiperacumuladoras serem normalmente de crescimento lento e a necessidade de disposição da biomassa.

b) Fitoestabilização: Técnica de estabilizar o poluente no solo ou o converter em formas menos nocivas ao ecossistema, normalmente menos disponível para as plantas. Sua vantagem

é o custo reduzido facilitando a re-vegetação de áreas degradadas. Sua limitação é o fato de requerer, frequentemente, fertilização intensa e uso de agentes amenizantes como quelantes ou calcário. Necessita também de controle rígido para evitar lixiviação contaminando o lençol freático.

c) Fitovolatilização: Técnica de extrair e volatilizar os contaminantes do solo através da parte aérea. Os contaminantes são transformados em formas menos tóxicas através da degradação fotoquímica. Os riscos estão relacionados à possibilidade do contaminante ou derivado tóxico acumular na vegetação ou frutos passando para a cadeia alimentar causando danos à saúde humana.

d) Rizofiltração: Uso de plantas e sua rizosfera como filtros em leitos de raízes ou em cultivo hidropônicos removendo poluentes de fase líquida. Podem ser utilizados *in situ* (leito de raízes) ou *ex-situ* (tanques terrestres ou aquáticos). Sua limitação está na necessidade de monitoramento contínuo de pH para otimização do processo e a interação entre todas as espécies do meio precisam ser ainda melhores entendidas.

Pilon-Smits (2005) cita mais dois sub-processos denominados Fitoestimulação e Fitodegradação, onde o contaminante é degradado e assimilado pelo metabolismo das plantas na parte aérea ou no sistema radicular. Todas as técnicas não são mutuamente excludentes. Num leito de raízes a fitoextração, rizodegradação e fitovolatilização ocorrem simultaneamente. Frequentemente são utilizadas plantas terrestres com vasto sistema radicular e capacidade de acumulação de inorgânicos como o girassol (*Heliantus annus*) e a mostarda indiana (*Brassica juncea*). Elas também apresentam crescimento rápido e alta tolerância e boa produção de biomassa.

Singh S. e Sinha S. (2004) avaliaram a capacidade de bioacumulação de metais pesados e potencial para uso em fitorremediação da espécie *Brassica juncea*. Partindo de um lodo de curtume com altos teores de Cr, Fe, Mn e Zn, foram testadas misturas de solos com 10%, 25%, 35%, 50%, 75% e 100% com análises aos 30, 60 e 90 dias de cultura. O

experimento foi feito em casa de vegetação, em potes de 35 cm de diâmetro e 10 kg de solo, com 3 repetições cada bloco. Os teores máximos de bioacumulação foram obtidos com 90 dias de cultivo, para o bloco com 100% de lodo de curtume, como se observa no Quadro 2. Concluíram que a espécie é uma hiperacumuladora de Cr e Fe. Apesar do teor de manganês no solo não ser elevado, a espécie mostrou boa tendência de bioacumulação e moderada capacidade de translocação

Quadro 2: Teores de Mn no solo e nas plantas, adaptado de Sing e Sinha (2004)

Variáveis	Cr	Fe	Mn	Zn
Teor total de Mn no solo (mg kg <sup>-1</sup> )	12500	842,25	73,75	310,7
Teor máximo de Mn - raiz (mg kg <sup>-1</sup> )	1218	1172	592	331
Teor máximo de Mn - parte aérea (mg kg <sup>-1</sup> )	227	560	284	173
Relação de teor parte aérea / raiz	0,19	0,48	0,48	0,52

Segundo Chaney et al. (1997) a *Brassica juncea* em condições favoráveis de cultivo produz 20 toneladas de biomassa seca por hectare.

Carneiro et al. (2002) testaram o estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados (Cd, Zn e Pb) e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. O experimento foi realizado em casa de vegetação, utilizando solo contaminado da área de disposição e rejeitos da industrialização de Zn da Companhia Mineira de Metais, envolvendo oito gramíneas mais a crucifera *Brassica juncea*. O solo apresentou os seguintes teores (extração Melich I) Zn, 12000 mg dm<sup>-3</sup>; Cd, 120 mg dm<sup>-3</sup>; Pb, 800 mg dm<sup>-3</sup>; Cu, 1900 mg dm<sup>-3</sup>; e outros metais pesados em menor escala. Os fatores de mistura foram 0; 7,5; 15; 30 e 45% v/v. Foi adicionado calcário para elevar a saturação de bases para 70%. Após 15 dias de incubação a mistura de solo recebeu o restante de macro e micronutrientes. A mostarda mostrou maior tolerância para metais pesados do que as gramíneas, além de produzir maior

quantidade de biomassa. Mostrou-se, assim, que esta espécie é promissora para uso em fitorremediação. A *Brassica juncea* é capaz de acumular Pb por meio de produção de quelantes nas suas raízes, enquanto o acúmulo de Cd está relacionado à taxa de transpiração e absorção das raízes.

Cardoso et al. (2003) estudaram o efeito do fungo micorrízico arbuscular na absorção e translocação de Mn em soja. O experimento foi feito utilizando areia de rio peneirada e autoclavada, em vasos de 2 kg, com quatro doses de manganês (0; 4; 8 e 12 mg kg<sup>-1</sup>) adicionado na forma de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O em solução. Analisando-se as amostras de controle onde não houve aplicação do fungo micorrízico observa-se um gradiente no teor de Mn, com teores próximo de zero na ausência de manganês no solo até valores na ordem de 3100 mg kg<sup>-1</sup> parte aérea; e nas raízes, teores de 7000 mg kg<sup>-1</sup> para doses de 12 mg kg<sup>-1</sup> no solo. A espécie tem boa bioacumulação e média translocação (65%) de manganês.

Xue et al. (2004) estudaram a espécie *Phytolacca acinosa*, encontrada no entorno de uma mina de manganês em Xiangtan, no sul da China. A região tem clima subtropical. O solo tinha baixa ventilação, baixa permeabilidade de água e teores de: Mn, 81.580 mg kg<sup>-1</sup>; N, 800 mg kg<sup>-1</sup>; P, 3600 mg kg<sup>-1</sup>; argila, 16%; pH (H<sub>2</sub>O) de 7,5; causando severo dano ao crescimento de plantas. Foram coletadas amostras das plantas do local, encontrando alto teor de Mn (12180 – 19300 mg kg<sup>-1</sup> de peso seco) para a *Phytolacca acinosa*. O segundo maior teor encontrado foi na espécie *Altenantera Phylloxeroides*, da família Amaranthaceae (5973 – 6924 mg kg<sup>-1</sup> de peso seco).

Visando avaliar a resposta da planta sob teores crescentes de Mn, os mesmos autores realizaram um experimento em cultivo hidropônico (Quadro 5), com sementes colhidas em campo e germinadas em areia, nas doses de : 0, 500, 1000, 2000, 5000, 8000, 10000, 13000 e 15000 μmol L<sup>-1</sup>.

Quadro 5 - Resultados do experimento hidropônico da *Phytolacca acinosa*, onde P.A. (parte aérea) e R (raiz). O índice de translocação (I.T.) é a relação entre o conteúdo de Mn da parte aérea e o total

Dose mg.L <sup>-1</sup>	Peso seco (g)		Conteúdo Mn (mg)		Teor de Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )		I.T.
	P.A.	R.	P.A.	R.	P.A.	R.	
<b>0,28</b>	17,12	6,41	7,34	0,86	429	134	90%
<b>28</b>	17,00	6,52	97,86	15,20	5.756	2.331	87%
<b>55</b>	16,14	6,65	173,60	20,99	10.756	3.156	89%
<b>100</b>	14,97	5,38	235,80	23,04	15.752	4.283	91%
<b>275</b>	11,96	3,93	258,20	19,67	21.589	5.005	93%
<b>400</b>	8,59	1,69	213,30	11,71	24.831	6.929	95%
<b>500</b>	5,27	1,04	154,10	8,18	29.241	7.865	95%
<b>660</b>	3,10	0,74	94,27	7,67	30.410	10.365	92%
<b>825</b>	-	-	-	-	-	-	-

Durante o experimento foram feitas as seguintes observações: i) Até a dose de 275 mg kg<sup>-1</sup> a planta cresceu normalmente não apresentando nenhum sintoma de toxicidade; ii) Nas doses acima de 275 mg L<sup>-1</sup>, aos 28 dias apresentou necroses nas folhas adultas que foram aumentando gradualmente, apesar das plantas continuarem produzindo novas folhas; iii) Na dose de 825 mg L<sup>-1</sup>, aos 17 dias, apresentou sintoma nítido de toxicidade. As plantas começaram murchar, morrendo aos 22 dias; iv) Nas doses abaixo de 100 mg L<sup>-1</sup>, o crescimento não foi, ou foi muito levemente, afetado comparando com a testemunha; v) Acima de 400 mg L<sup>-1</sup> o crescimento médio da plantas foi fortemente inibido, secando folhas, caules e raízes diminuindo com o aumento do teor de Mn; vi) Na dose de 660 mg L<sup>-1</sup> os peso seco da parte aérea e da raiz decresceram 82 e 86% comparado com a testemunha.

O autores concluíram que a *Phytolacca acinosa* tem alto potencial de uso em processo de fitorremediação de solos contaminados com manganês.

Com objetivo de avaliar a capacidade de interação na absorção metais como V<sup>+5</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup> e Cu<sup>+2</sup>, Fargasová (1998), realizou experimento de cultivo hidropônico com a

espécie de mostarda branca *Sinapis alba*. As concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos cátions no cultivo foram :  $\text{V}^{+5} = 15,5$  ;  $\text{Ni}^{+2} = 11,5$ ;  $\text{Mo}^{+6} = 16,1$ ;  $\text{Mn}^{+2} = 13,0$  e  $\text{Cu}^{+2} = 4,3$  sendo o tempo de cultivo exposto ao contaminante de 8 dias. Concluiu-se que o manganês não sofreu restrição de absorção pela presença de nenhum dos íons testados, e que a presença de todos os demais tem efeito de aumentar sua absorção. Os teores Mn na parte aérea e na raiz foram de  $3,07 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $2,11 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Considerando a concentração do contaminante e o curto tempo de exposição o autor concluiu que a espécie tem boa capacidade de bioacumulação e translocação de manganês.

#### **2.4.2 Bioacumulação de manganês**

Plantas hiperacumuladoras naturais podem acumular e tolerar grande quantidade de metais sem sintoma visível. O teor mínimo de Co, Cu, Cr, Pb ou Ni para que esta seja considerada hiperacumuladora é de 0,1% de sua massa seca, enquanto para Zinco e Manganês este nível é 1%. Mais de 400 plantas já foram reportadas incluindo membros das famílias Asteraceae, Brassicaceae, Caryophyllaceae, Cyperaceae, Cunouniaceae, Fabaceae, Flacourtiaceae, Lamiaceae, Poaceae, Violaceae e Euphobiaceae. A *Brassica* é um grupo importante quando se trata de metais pesados, com várias espécies acumulando mais de um metal. Plantas acumuladoras de metal têm sido identificadas em várias famílias de plantas vasculares, mas a *Brassicaceae* é bem representada (GRATÃO et al., 2005)

Segundo Cardoso (2003) o manganês é absorvido pela planta na forma divalente, sendo identificados três compartimentos nas raízes. A fração trocável do manganês permanece no apoplasto, adsorvido às cargas negativas dos constituintes da parede celular. A fração denominada lábil é o manganês que fica no citoplasma e a não lábil fica depositado nos vacúolos. Seu transporte das raízes para a parte aérea das plantas também é feito como íon divalente, via xilema, através da corrente transpiratória, onde sofre pouca remobilização.

Como sua absorção é pouco regulada pela planta, é um dos nutrientes que apresentam muita variação e discrepância entre a necessidade da planta e o teor encontrado nos tecidos. Desta forma podemos prever que quanto maior o teor de manganês no solo e maior a evapotranspiração da planta maior será a bioacumulação.

A incorporação do manganês pela célula é essencial, especialmente para a fotossíntese, onde o manganês dispara a síntese da clorofila e atua na formação da riboflavina, ácido ascórbico e caroteno.(DUCIÈ, 2005).

Kitao et al. (1999) estudaram a toxicidade do Mn através do visível sintoma foliar (clorose e necrose) da espécie denominada white birch (*Betula platyphylla* var. *nipônica*). O manganês tende a acumular na parte aérea destas plantas onde o excesso causa sintoma visível nas folhas. Para tanto empregaram um experimento hidropônico, em casa de vegetação, com quatro doses de Mn (controle, 10, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>) na forma de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Estudos em solos ácidos da região mostraram que a solução do solo continha níveis de Mn disponíveis acima de 80 mg L<sup>-1</sup>. Assumiu-se no estudo que 100 mg L<sup>-1</sup> é o maior nível de Mn disponível no solo no campo. O pH da solução foi mantido em 5,0 e o experimento foi mantido em luz natural. Todas as plantas apresentaram visíveis sintomas foliares acima de 1 mg L<sup>-1</sup> mostrando boa correlação entre a intensidade do sintoma e a concentração de Mn. Confirmou, assim, seu potencial para uso como bioindicador de acidificação do solo e toxicidade por Mn.

Devido à utilização de composto de manganês como anti-detonante da gasolina em substituição do chumbo, existe a tendência de acúmulo no solo nas bordas das rodovias, no Canadá. Normandin et al.(1999) estudaram o potencial de bioacumulação do dandelion (*Taraxacum officinale*) visando seu uso como bioindicador de contaminação de manganês no solo. Foram analisados solos em uma autopista nas distâncias de 10, 50 e 100 metros de sua bordas e os teores de Mn na espécie estudada buscando conhecer a correlação existente com o enriquecimento do solo com Mn e bioacumulação. Diferente das expectativas iniciais os

resultados não mostraram uma boa correlação descartando a utilidade da planta como bioindicadora de manganês no solo



### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

O presente estudo foi realizado em uma casa de vegetação, na Universidade de Taubaté (UNITAU), Campus das Ciências Agrárias, altitude de 577,8 metros, cujas posições geográficas são: latitude 23 °2' Sul e longitude 45° 31' W. O clima da região caracteriza-se por ser quente e úmido no verão e frio e seco no inverno. No verão de 2005 a temperatura média foi 22,7 °C (16,1-26,6 °C) e umidade relativa média de 79,3 % (55,3-95,5 %). No inverno tivemos temperatura média foi de 17,8 °C (13,0-23,2) e a umidade relativa média de 79,0 % (60,5-94,5 %). O experimento foi realizado durante o verão, período com luminosidade solar em torno de 13 horas. As sementes foram adquiridas do Centro de Pesquisas de Hortaliças da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

#### **3.1 Preparação do solo**

Empregou-se solo do tipo Latassolo Vermelho Amarelo, distrófico, álico, de classe textural franco argiloso, coletado a 60 cm de profundidade. Após secagem em área coberta, foi peneirado, amostrado para análise de fertilidade e caracterização física. Após correção com calcário foi acondicionado em sacos plásticos e em vasos de 3,5 L, com 3,0 kg por vaso. Foram adicionados 0,350 litros de água, vedado e permanecido 28 dias para incubação, mantendo a umidade do solo em 45% da capacidade de campo.

### 3.2 Caracterização química do solo

Utilizando um amostrador de PVC , foram coletadas 80 g de amostra do solo, seco em temperatura ambiente, triturado e analisado quanto à fertilidade e granulometria. Todas as determinações foram feitas no Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas do Departamento de Ciências Agrárias, da Universidade de Taubaté.

As determinações de pH, matéria orgânica, P disponível, Ca, Mg, K, acidez total, capacidade de troca de cátions, saturação por bases, Cu, Fe, Mn e Zn foram realizadas conforme metodologia preconizada pelo IAC (RAIJ et al., 1987). As determinações granulométricas foram realizadas conforme método da pipeta (CAMARGO et al., 1986).

### 3.3 Correção do solo

A correção do solo seguiu as recomendações do Boletim Técnico 100 do Instituto Agrônomo de Campinas (RAIJ et al. 1996) para a cultura da mostarda. A quantidade de calcário foi calculada buscando atingir (V%) igual a 80. Para a correção foi utilizando um calcário dolomítico disponível com PRNT igual a 60. A correção de nitrogênio foi feita com uréia, ajustado para  $70 \text{ kg ha}^{-1}$ , considerando 45% de N na uréia utilizada. A correção de fósforo foi feita com superfosfato simples ajustando para  $400 \text{ kg de P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ . A correção de potássio foi feita através de cloreto de potássio, ajustando para  $200 \text{ kg K}_2\text{O ha}^{-1}$ . O ajuste de cobre foi feito através de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ajustando o valor para  $0,8 \text{ mg dm}^{-3}$ . A correção de ferro foi feita através de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ajustando o valor para  $12 \text{ mg dm}^{-3}$ . A correção de zinco foi feita através de sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ajustando o valor para  $1,2 \text{ mg dm}^{-3}$ .

A correção com calcário foi feita no pátio, lançando o calcário sobre a terra seca e homogeneizado. Os macro e micronutrientes foram adicionados através de uma solução aquosa. O ajuste das doses de Mn nos vasos (0, 50, 100, 200, 300, 450, 600 e  $800 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foi

obtido adicionando solução de sulfato de manganês ( $262 \text{ g L}^{-1}$ ). Após a correção dos nutrientes e do manganês a capacidade de campo foi ajustada para 60% com adição de água onde o peso de cada vaso passou a ser controlado em 4,0 kg durante o cultivo.

### **3.4 Semeadura e transplante de mudas**

A semeadura das duas espécies foi feita em bandejas, utilizando substrato de vermiculita, em profundidade de 0,5 cm. A germinação e crescimento ocorreram na mesma casa de vegetação em presença de iluminação natural e rega diária. Após 13 dias as plântulas foram transplantadas para os vasos, dispendo-os em blocos completos casualizados com 5 repetições, distribuindo 3 a 5 plantas por vaso. Após 7 dias do transplante foi feito desbaste mantendo duas plantas por vaso, e adubação de nitrogênio através de solução aquosa de uréia.

### **3.5 Controle do cultivo**

A umidade foi controlada através de pesagem diária dos vasos. Para controlar infestação de pulgão foram realizadas duas pulverizações com solução aquosa de óleo mineral e Decis, na proporção de  $10 \text{ mL L}^{-1}$  de óleo mineral e  $0,3 \text{ mL L}^{-1}$  de Decis. O crescimento foi registrado com frequência semanal.

### **3.6 Colheita e preparação da amostra de raízes e parte aérea**

A colheita foi feita 50 dias após semeadura. A biomassa da parte aérea foi cortada, lavada em água destilada, eliminada umidade e acondicionada em sacos de papel. Para coleta das raízes foram inundados todos os vasos e repousado por 2 horas. A coleta das raízes foi feita movimentando manualmente o solo de forma a desagregá-lo facilitando o

desprendimento das mesmas. Após lavagem e eliminação da umidade estas também foram acondicionadas em sacos de papel e levadas para secagem. A secagem foi feita em estufa com temperatura de 55 °C e ventilação forçada até peso constante (durante 5 dias).

Após secagem até peso constante a massa seca da parte aérea e raízes foi triturada utilizando moinho tipo Wiley. A análise da massa seca da parte aérea e das raízes foi realizada conforme Malavolta, (1962). O teor de Mn foi determinado através do espectrofotômetro de absorção atômica.

### **3.7 Análise estatística dos resultados**

Para análise de variância foram utilizados os programas SAS System e o aplicativo Analyse-it da Microsoft Excel, avaliando médias, desvios padrão, erro padrão, coeficiente de variação, testes F e de regressão.

## **4) RESULTADOS**

### **4.1 Caracterização química do solo original (antes da correção)**

A determinação química do solo antes da calagem mostrou os seguintes resultados: pH (CaCl<sub>2</sub>), 4,2; matéria orgânica, 4 g dm<sup>-3</sup>; P(resina), 4 mg dm<sup>-3</sup>; K, 0,9 mmolc dm<sup>-3</sup>; Ca, 4 mmolc dm<sup>-3</sup>; Mg, 1 mmolc dm<sup>-3</sup>; Al, 13 mmolc dm<sup>-3</sup>; H+Al, 80 mmolc dm<sup>-3</sup>; soma de bases (V%), 5,9 mmolc dm<sup>-3</sup>; CTC, 98,9 mmolc dm<sup>-3</sup>; saturação por bases, 6 %, saturação por alumínio (m%), 69 %; Cu, 0,6 mg dm<sup>-3</sup>; Fe, 13 mg dm<sup>-3</sup>; Mn (DTPA), 6,6 mg dm<sup>-3</sup>; Zn, 0,6 mg dm<sup>-3</sup>. A análise granulométrica mostrou os seguintes resultados : argila, 500 g dm<sup>-3</sup>; silte, 210 g dm<sup>-3</sup> e areia, 290 g dm<sup>-3</sup> caracterizando o solo na faixa textural Franco Argiloso, conforme diagrama do Boletim Técnico no. 106 do Instituto Agronômico de Campinas (IAC).

### **4.2 Caracterização química do solo após correção (antes do cultivo)**

#### **4.2.1 Teores dos macronutrientes**

Foi analisada uma amostra de cada vaso (Tabela 1) para determinação das condições reais de cultivo. Os micronutrientes foram adicionados somente para prevenir sua deficiência no cultivo.

A calagem elevou o valor do pH em 1,7 unidade, ficando a média em 5,7 (5,4-5,9). O teor de hidrogênio + alumínio foi reduzido em 56 pontos, ficando com média de 24 (22-27) mmolc dm<sup>-3</sup>.

Tabela 1 - Teores de macro e micronutrientes no solo após correção do solo

Variável	Unidade	Valor médio	Desvio padrão
pH (CaCl <sub>2</sub> )	-	5,7	0,31
P (resina)	mg dm <sup>-3</sup>	35,2	22,32
K	mmolc dm <sup>-3</sup>	2,5	5,68
Ca	mmolc dm <sup>-3</sup>	41,8	6,74
Mg	mmolc dm <sup>-3</sup>	14,5	2,70
H + Al	mmolc dm <sup>-3</sup>	24,3	4,36
Soma de Bases	mmolc dm <sup>-3</sup>	58,8	7,93
CTC	mmolc dm <sup>-3</sup>	83,1	7,27
Saturação por bases	%	70,7	5,49

O percentual de saturação de bases aumentou 53 pontos com a calagem, atingindo 59 (51-66) mmolc dm<sup>-3</sup>. O teor de fósforo disponível teve uma elevação de 31 mmolc dm<sup>-3</sup>, atingindo a média de 35 (16-55) mmolc dm<sup>-3</sup>, considerado mediano. Apresentou também variabilidade alta (CV = 55,34%) atribuída à dificuldade dissolução do superfosfato simples em água no processo de correção. O teor de cálcio subiu 38 pontos, atingindo 42 (36-49) mmolc dm<sup>-3</sup> considerado entre médio a alto, adequados para o cultivo. O teor de Mg teve uma elevação de 13 pontos, atingindo 14 mmolc dm<sup>-3</sup>, teor considerado alto, porém favorável ao cultivo. A variabilidade (CV = 15%) é considerada baixa. Comparando com o solo original, o teor de potássio após correção do solo, apresentou elevação de 1,6 ponto, atingindo 2,5 (1,9-3,1) mmolc dm<sup>-3</sup>, considerado mediano e adequado para a cultura. A variabilidade (CV = 25%) é considerada mediana.

#### 4.2.2 Teores de Manganês

Os teores médios de Mn para cada dose, são mostrados na Figura 1. Apresentaram uma variabilidade alta (C.V. = 41%), e diferença significativa entre os tratamentos ( $P < 0,01$ ). O teor de manganês disponível oscilou entre 5,7 a 192,0 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente na dose zero e na dose de 800mg kg<sup>-1</sup>.

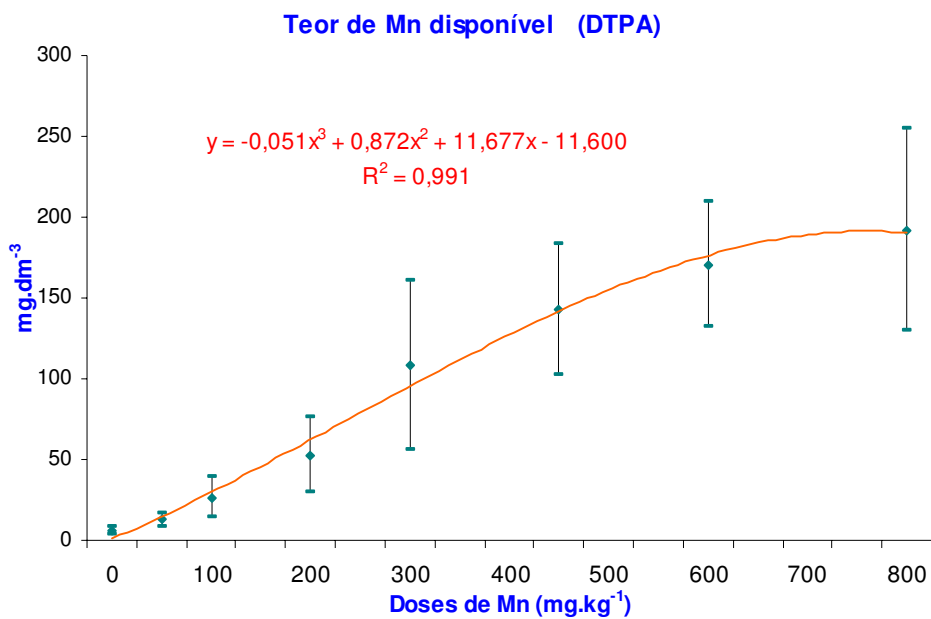


Figura 1- Teor de Mn no solo antes do cultivo

#### 4.3 Massa seca da parte aérea e raízes.

As duas espécies apresentaram correlação negativa entre a massa seca da parte aérea com o teor de Mn no solo ( $R^2 = 0,98$  para a *Sinapis alba* e 0,99 para a *Brassica juncea*), mostrado nas Figuras 2 e 3. Houve diferença significativa entre os tratamentos ( $P < 0,01$ ) e na interação entre tratamento-espécie ( $P < 0,05$ ). Para as doses de 200 e 300 mg kg<sup>-1</sup> a produção de massa seca da *Brassica juncea* foi superior a *Sinapis alba* ( $P < 0,05$ ), sendo semelhante nas demais. A variabilidade foi mediana (CV = 32%) influenciada pelas dosagens mais altas.

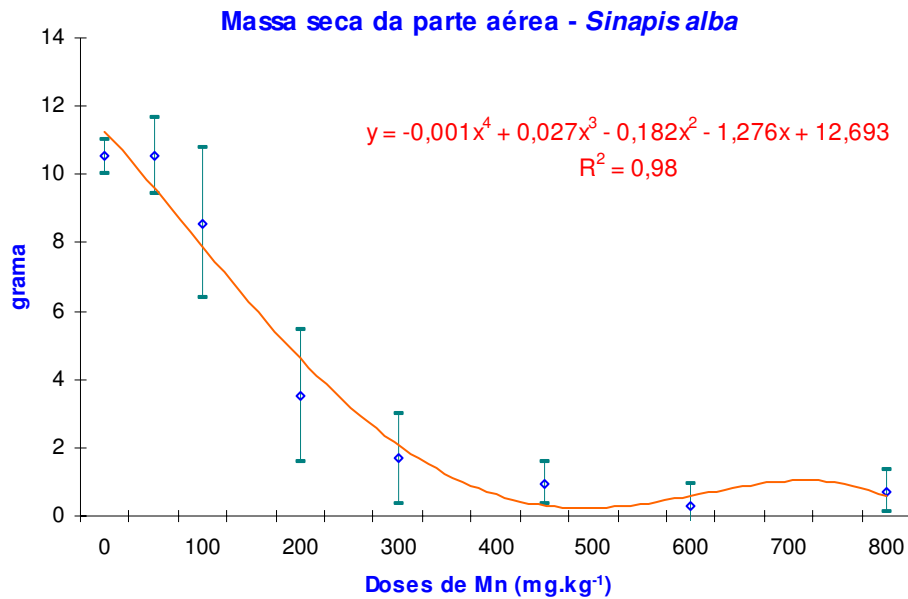


Figura 2 - Massa seca da parte aérea da *Sinapis alba* em função de doses de Mn

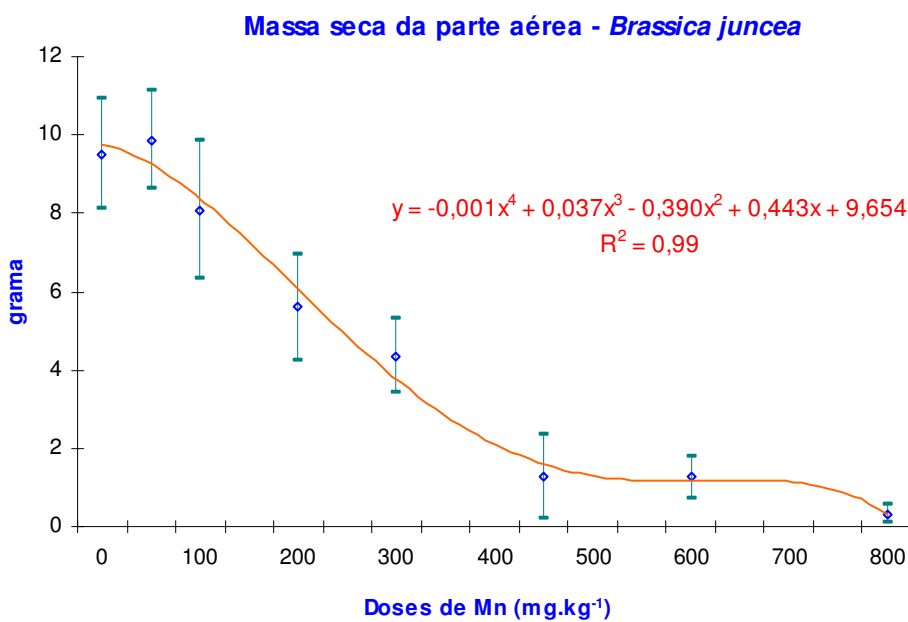


Figura 3 - Massa seca da parte aérea da *Brassica juncea* em função de doses de Mn

A produção de massa seca das raízes (Figuras 4 e 5) também apresentou correlação negativa com as doses de Mn no solo ( $R^2 = 0,97$  e  $0,99$ ) para a *Sinapis alba* e *Brassica juncea*, respectivamente. Houve diferença significativa entre as espécies ( $P < 0,01$ ) onde a *Brassica*



*juncea* produziu 47% mais que a *Sinapis alba*. A variabilidade foi alta (CV = 56%), principalmente nas doses mais altas de Mn no solo.

A correlação negativa da produção de biomassa com os teores de Mn no solo mostra a intensidade em que o crescimento foi afetado. O efeito inicia na dose de 200 mg kg<sup>-1</sup>, sendo que a dose de 800 mg kg<sup>-1</sup> é o limite de desenvolvimento vegetativo.

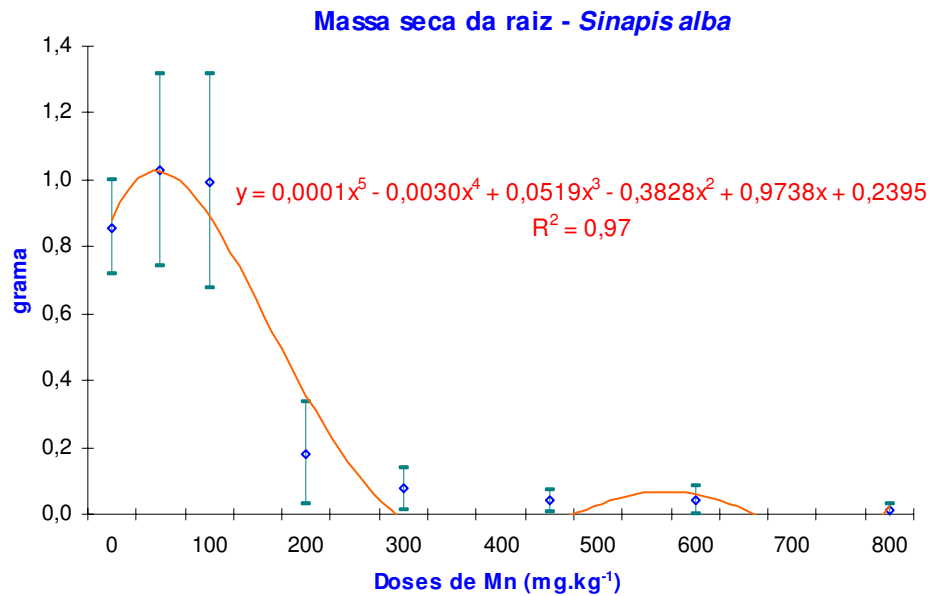


Figura 4 - Massa seca da raiz da *Sinapis alba* em função de doses de Mn

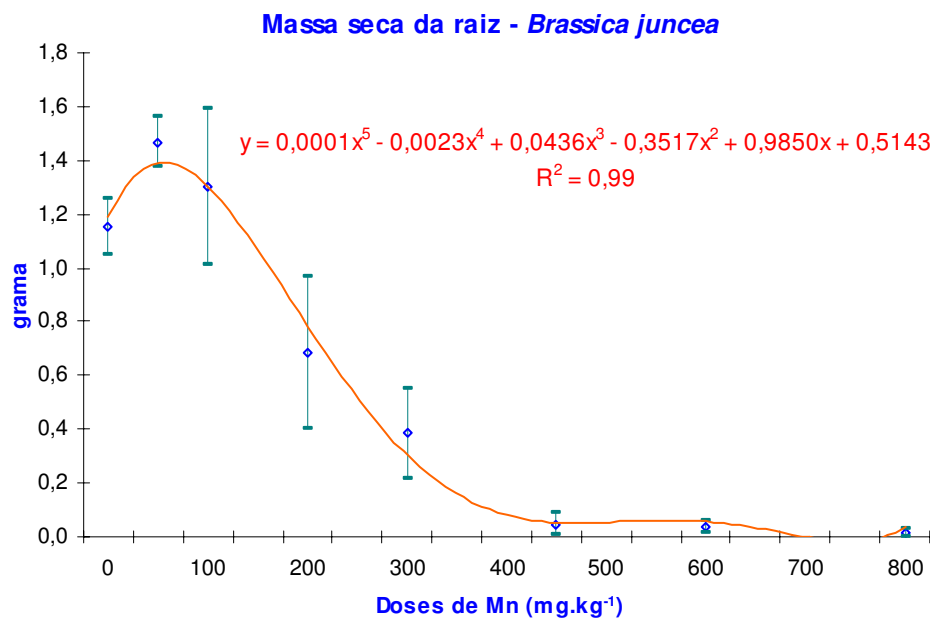


Figura 5 - Massa seca da raiz da *Brassica juncea* em função de doses de Mn

#### 4.4 Teor de manganês da parte aérea e raízes

Os teores de manganês da parte aérea (Figuras 8, 9), mostraram diferença significativa ( $P < 0,01$ ) entre as dosagens, para as duas espécies testadas. Apresentaram também forte correlação positiva com os teores de Mn no solo.

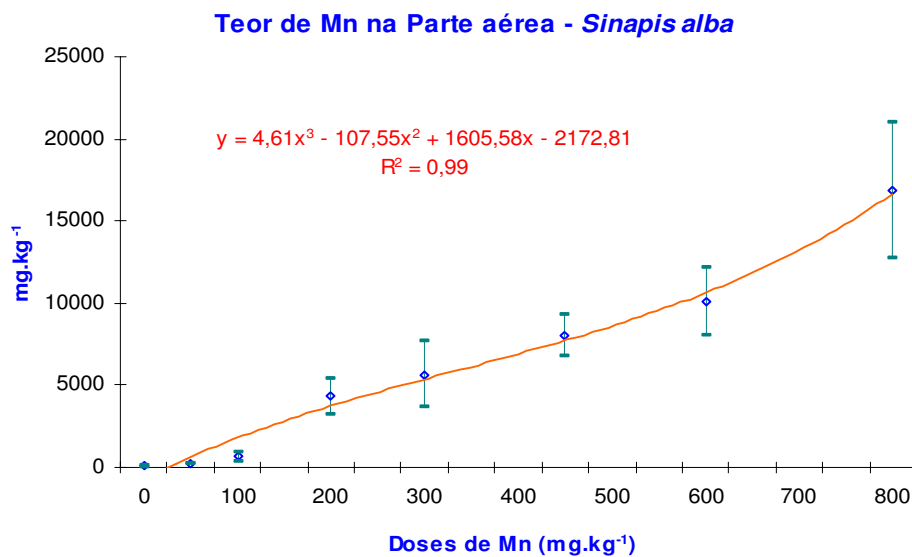


Figura 6 – Teor de Mn na parte aérea da *Sinapis alba* em função de doses de Mn

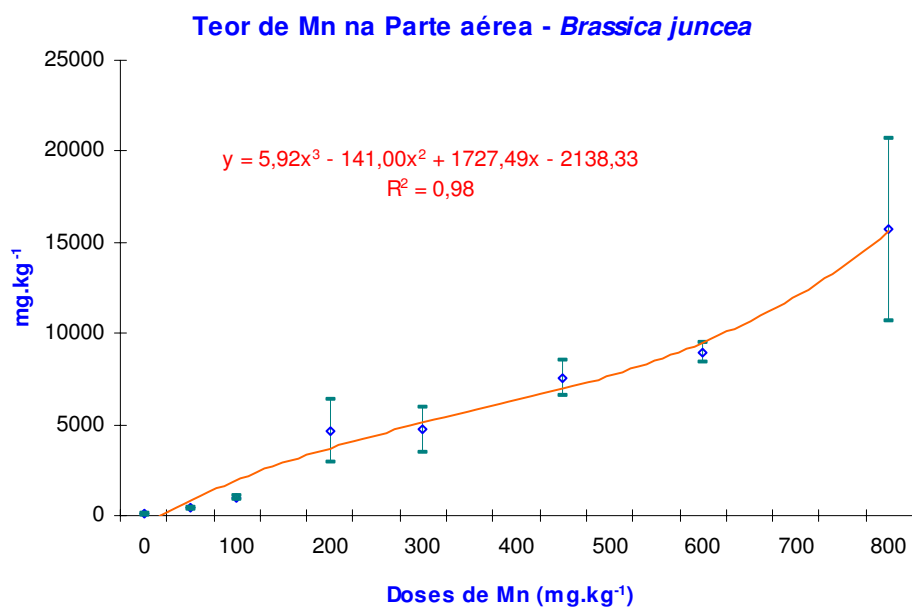


Figura 7 – Teor de Mn na parte aérea da *Brassica juncea* em função de doses de Mn.

Os teores de manganês nas raízes (Figuras 10 e 11) também mostraram forte correlação com o teor de Mn do solo cujo  $R^2 = 0,97$  e  $0,81$  para a *Sinapis alba* e a *Brassica juncea*, respectivamente.

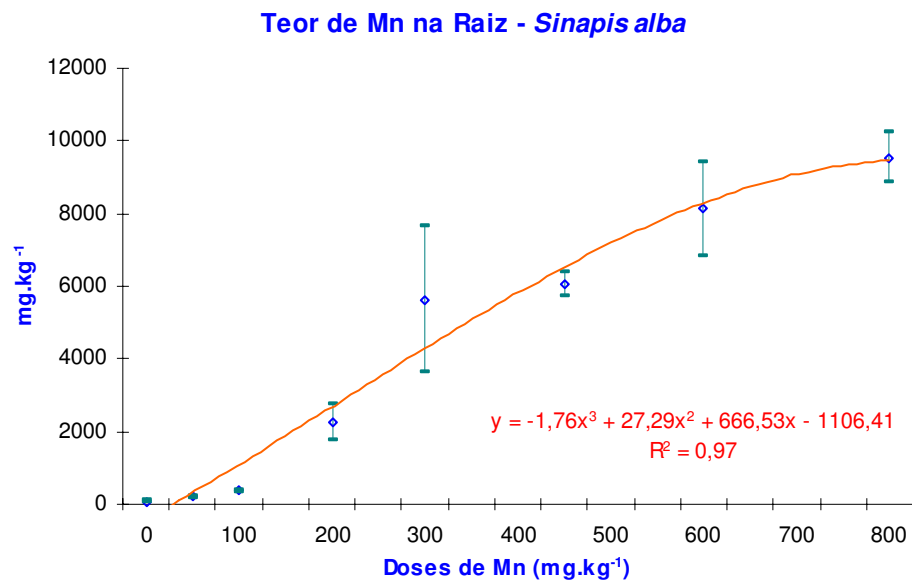


Figura 8 – Teor de Mn nas raízes da *Sinapis alba* em função de doses de Mn

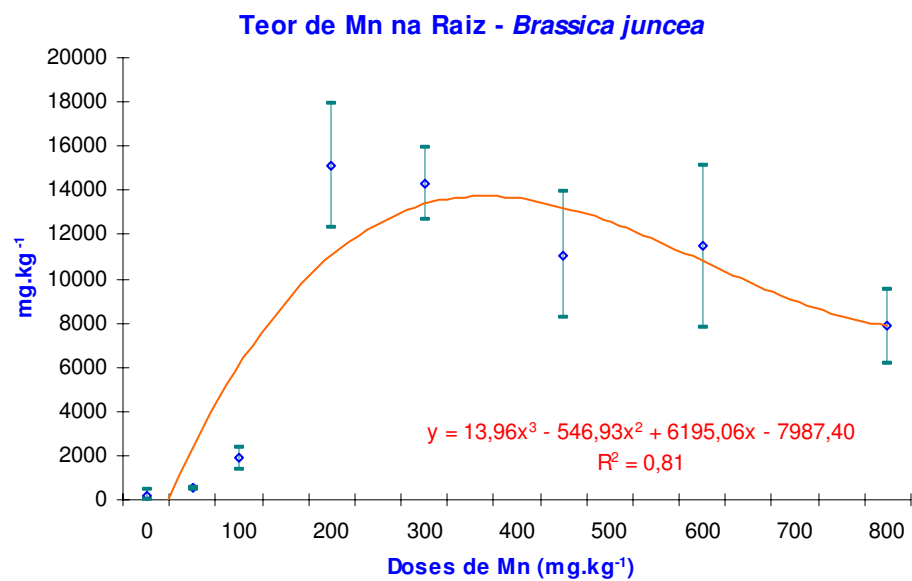


Figura 9 - Teor de Mn nas raízes da *Brassica juncea* em função de doses de Mn

As duas espécies mostraram perfil de bioacumulação diferentes, onde o da *Sinapis alba* é crescente e proporcional ao teor de Mn no solo, o da *Brassica juncea* atinge valor máximo nas doses de 200 mg kg<sup>-1</sup> e 300 mg kg<sup>-1</sup> decrescendo posteriormente. Houve também diferença estatisticamente significativa (P<0,01) entre as dosagens para as duas espécies testadas.

#### 4.5 Índice de translocação de manganês nas plantas

A relação de bioacumulação entre parte aérea e raiz é mostrada nos índices de translocação da Tabela 2. A *Sinapis alba* apresentou índice de translocação maior que a *Brassica juncea*, nas doses de Mn no solo inferiores a 450 mg kg<sup>-1</sup>. As demais dosagens apresentaram resultados semelhantes.

Tabela 2 - Índice de translocação, teores e conteúdos de Mn na partes aérea e raiz

Dose de Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	<i>Sinapis Alba</i>						<i>Brassica juncea</i>					
	Teor (mg.kg <sup>-1</sup> )		Conteúdo (mg)		Translocação Índice	Teor PA/Raiz	Teor (mg.kg <sup>-1</sup> )		Conteúdo (mg)		Translocação Índice	Teor PA/Raiz
	Parte aérea	Raiz	Parte aérea	Raiz			Parte aérea	Raiz	Parte aérea	Raiz		
0	106	81	1,12	0,07	94%	1,3	81	207	0,68	0,20	78%	0,4
50	226	199	2,38	0,20	92%	1,1	407	525	4,02	0,77	84%	0,8
100	647	358	5,53	0,36	94%	1,8	971	1866	8,04	2,35	77%	0,5
200	4346	2237	15,21	0,41	97%	1,9	4644	15106	24,12	8,52	74%	0,3
300	5669	5639	9,52	0,43	96%	1,0	4705	14273	20,51	5,48	79%	0,3
450	8024	6073	7,75	0,24	97%	1,3	7549	11065	9,77	0,53	95%	0,7
600	10096	8132	7,19	0,34	95%	1,2	8947	11469	11,22	0,41	96%	0,8
800	16827	9550	11,98	0,11	99%	1,8	15714	7868	5,06	0,13	98%	2,0
			<b>Média</b>		<b>96%</b>	<b>1,4</b>			<b>Média</b>		<b>85%</b>	<b>0,7</b>

Quando avaliados somente pelos teores de Mn nas partes aéreas e raízes o coeficiente de translocação da *Sinapis alba* também é superior, mostrando mesmo valor apenas na dose de 800 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 4.6 Sintomas de toxicidade nas folhas e raízes

A partir da dose de 200 mg kg<sup>-1</sup> percebeu-se claramente os sintomas de toxicidade nas duas espécies, aumentando apenas a intensidade com a dosagem de Mn no solo. Os danos foram necroses mais acentuada nas pontas das folhas maduras, encarquilhamento das bordas das folhas, perda de coloração verde, além da redução no crescimento. A coloração das raízes mostrou tonalidade mais acentuada com o aumento do teor de Mn no solo.

Os sintomas de toxicidade são mostrados nas figuras 10 e 11.

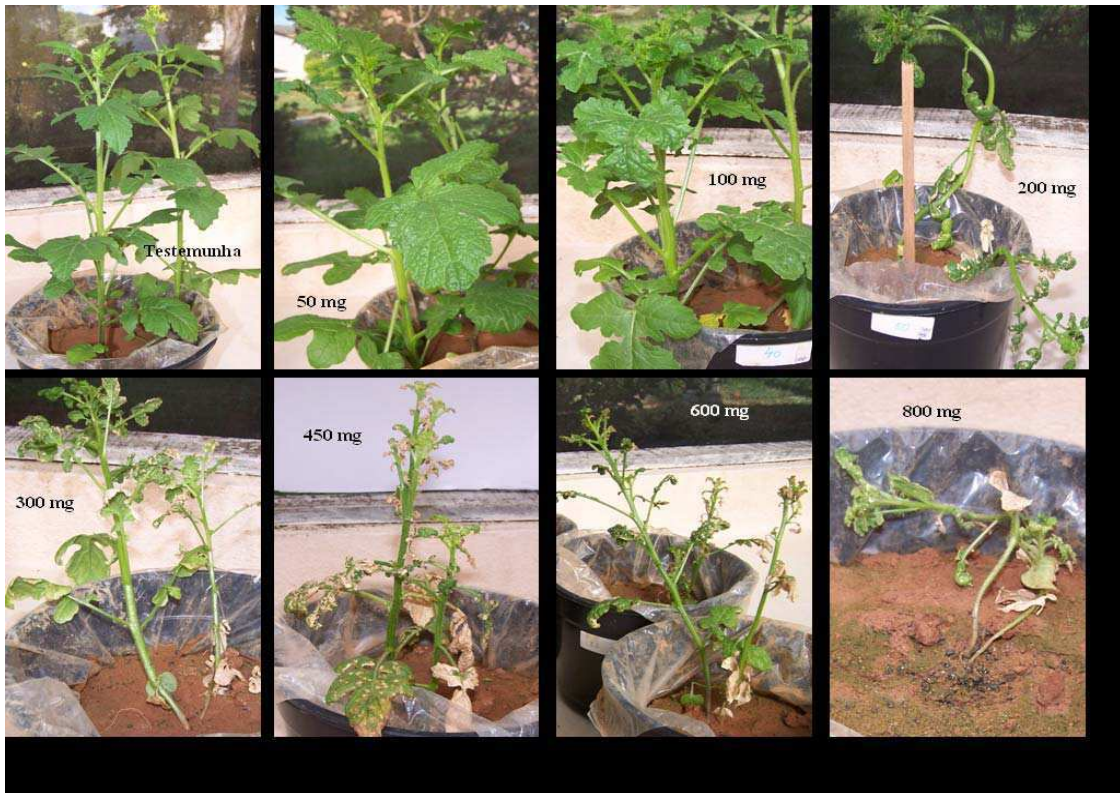


Figura 10 - *Sinapis alba* em função das doses de Mn, aos 38 dias de cultivo



Figura 11 - *Brassica juncea* em função das doses de Mn, aos 38 dias de cultivo

## **5 DISCUSSÃO**

### **5.1 Solo original (antes da correção)**

Os valores de pH e de H+Al mostram um solo com acidez muito alta. O baixo teor de matéria orgânica é esperado em função da profundidade em que foi coletado. Este teor baixo de matéria orgânica irá promover pouca complexação do manganês influenciando no teor disponível .

Todos os teores de macronutrientes podem ser considerados baixo ou muito baixos, com exceção do Cálcio que apresentou um teor mediano. Quanto à porcentagem da Saturação de Bases (V%) caracteriza o solo como distrófico, necessitando de calagem para atingir o valor de 80 %, recomendado para a cultura de mostarda (RAIJ et al., 1996). O teor de Alumínio e seu índice de saturação (m%) caracterizam o solo como fortemente álico.

Os teores de micronutrientes estão nos níveis entre médio e alto, necessitando de pouca ou nenhuma correção.

### **5.2 Condição de cultivo**

#### **5.2.1 Teores de nutrientes**

Comparando-se com os resultados antes da correção, verifica-se uma queda sensível da acidez do solo, tendo atingido os níveis recomendados para a cultura da mostarda (RAIJ et

al., 1996). O valor médio de pH acima de 5,5 não é favorável ao aumento da disponibilidade de manganês (NOGUEIRA, 2001), entretanto o baixo teor de matéria orgânica do solo reduz a complexação do manganês tendendo a aumentá-la.

Após a calagem e correção, os teores de todos os macronutrientes ficaram dentro da faixa recomendada.

Dentre os micronutrientes, apenas o manganês foi analisado após correção do solo, por ser o fator determinante do experimento. Todos os demais foram adicionado apenas para prevenir a deficiência dos mesmos no cultivo.

### **5.2.2 Doses de manganês**

Os teores de manganês no solo mostraram diferença significativa ( $P < 0,01$ ) e amplitude adequada para a realização do experimento.

A relação entre os teores disponíveis de manganês e o volume adicionado (1:4) foi constante para todos as doses. O fato mostra que nenhuma outra variável, como pH ou matéria orgânica, foi predominante para definir a disponibilidade de manganês no solo.

Assim as diferenças detectadas no comportamento de cada bloco testado poderão ser relacionadas diretamente como o teor de manganês.

## **5.3 Produção de biomassa por *Sinapis alba* e *Brassica juncea* em função de doses de Mn no solo**

### **5.3.1 Massa seca da parte aérea**

Na primeira dose (testemunha), a massa seca da parte aérea foi menor que a segunda ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) evidenciando a carência de Mn. Desta forma o teor de manganês disponível ideal



para esta cultura está próximo de  $13 \text{ mg kg}^{-1}$ . O teor de Mn disponível da primeira dose (testemunha) ficou abaixo do encontrado antes da calagem evidenciando o efeito desta na redução da acidez e da disponibilidade.

A amplitude das dosagens de manganês no solo utilizadas neste experimento mostrou-se adequada, pois na dosagem extrema ( $800 \text{ mg kg}^{-1}$ ) houve baixíssimo desenvolvimento da parte aérea mostrando-se estar no limite de tolerância ao metal.

A produção de massa seca da parte aérea, das duas espécies testadas, apresentou resultado inferior à espécie *Phytolacca acinosa* (XUE et al., 2005). A diferença fica mais acentuada nas dosagens acima de  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  onde a diferença é de aproximadamente 75%. Nas dosagem testados a produção e massa seca é semelhante à soja (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2000).

Desta forma a produção de massa seca da parte aérea é uma característica favorável à utilização das duas espécies em fitorremediação, com vantagens para a espécie *Brassica juncea*.

### 5.3.2 Massa seca da raiz

Em função da semelhança nas dosagens fica viável a comparação das duas espécies testadas apenas com a espécie *Phytolacca acinosa* (XUE et al., 2004), apesar das demais diferenças de condições do experimento. A *Phytolacca acinosa* produziu em torno de 80% a mais de massa de raízes.

A massa seca das raízes e as características de desenvolvimento do sistema radicular das duas espécies são considerados fatores positivos para sua utilização em fitorremediação, com vantagens para a *Brassica juncea*.

#### 5.4 Bioacumulação de Mn por *Sinapis alba* e *Brassica juncea* em função de doses de Mn

Os teores de Mn apresentados nas duas espécies testadas foram semelhantes, caracterizando-as como hiperacumuladoras do metal. Entretanto os valores são inferiores aos da espécie *Phytolacca acinosa* (XUE, 2004).

Considerando apenas as dosagens de Mn disponível testadas (1,6 mg kg<sup>-1</sup> a 17,6 mg kg<sup>-1</sup>), a soja apresenta capacidade de bioacumulação superior a *Sinapis alba* e a *Brassica juncea*. (CARDOSO et al., 2003, e OLIVEIRA JUNIOR, et al. 2000).

A *Brassica juncea* apresenta melhores características para fitorremediação (fitoextração) que a *Sinapis alba* devido os dois fatores, sendo: i) bioacumulação decrescente nas raízes nas doses mais elevadas de Mn no solo (acima de 300 mg kg<sup>-1</sup>), indicando que a mesma acumula Mn nas raízes até um teor aproximado de 15000 mg kg<sup>-1</sup>, passando a transferí-lo para a parte aérea, enquanto a *Sinapis alba* tende a acumular de forma crescente e; ii) maior tolerância ao Mn no solo, especialmente nas dosagens de 200 mg kg<sup>-1</sup> e 30 mg kg<sup>-1</sup> onde produziu mais biomassa, especialmente na parte aérea gerando maior conteúdo de Mn por planta.

O conteúdo de Mn por planta mostra que as duas espécies testadas apresentam maior capacidade de extração de Mn do solo nas dosagens entre 200 mg kg<sup>-1</sup> e 300 mg kg<sup>-1</sup>, característica semelhante a *Phytolacca acinosa* (XUE, et al., 2004). Gratão et al. (2005) cita como uma das limitações do uso da fitorremediação aos altos teores do contaminante no meio. Considerando os dados disponíveis, para teores cima de 300 mg kg<sup>-1</sup> de Mn disponível a eficácia da fitorremediação é declinante.

#### 5.5 Sintomas de toxicidade

A forte correlação negativa com o teor de manganês do solo tanto para a *Sinapis alba* quanto para a *Brassica juncea* evidenciam a redução no crescimento gerada pela

toxicidade do manganês. Estes dados confirmam as observações de Nogueira (2002) e Cardoso (2003) em experimentos com soja; e de Xue (2004) com a espécie *Phytolacca acinosa*.

Os demais sintomas observados como: encarquilhamento das folhas, perda de coloração das folhas, necroses e pontos amarronzados nas folhas mostram que as duas espécies de mostarda reagem de forma idêntica a pimenteira (VELOSO et al., 1995); soja (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2000) e caupi (WEISSEMEIER & HORST, 1992).

## 6 CONCLUSÃO

As duas espécies apresentam boa tolerância a doses altas de Mn no solo, são hiperacumuladoras do metal onde a *Brassica juncea* foi superior a *Sinapis alba*. Apresentaram também boa produção de biomassa, facilidade de aquisição, multiplicação e cultivo, sendo um bom indicativo para uso em fitorremediação.

## REFERÊNCIAS

- BUOSI D., FELFILI J.M. **Recuperação de áreas contaminadas por pesticidas organoclorados na Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, RJ**, Revista da Árvore, Viçosa, M.G., v.28, n.3, p.465-470, 2004.
- CAMARGO, O.A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solo do Instituto Agrônomo de Campinas**, Campinas, Instituto Agrônomo, 1986, 94 p. (Boletim Técnico 106).
- CARDOSO E.J.B.N, **Absorção e translocação de manganês por plantas de soja micorrizadas, sob doses crescentes deste nutriente**, Revista Brasileira de Ciência do Solo, São Paulo, n. 27, p. 415-426, Mar /2003.
- CARNEIRO,M.A.C. et al. **Comportamento das espécies herbáceas em misturas de solos com diferentes graus de contaminação de metais pesados**, Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.37, n.11, p. 1629-1638, Nov/2002.
- CETESB **Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo**, São Paulo, Nov., 2005. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp)>, Acesso em 20/02/ 2006
- CETESB **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**, disponível em : [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf), acesso em 20/01/2006
- CHANEY, R.L. et al. **Phytorremediation of soil metals**, Current Opinion on Biotechnology, USA, n. 8, p. 279-584, 1997.
- DUCIÉ, T., Polle, A. **Transport and detoxification of manganese and Cooper in plants**, Toxic Metal in Plants, n. 17, p. 103-112, Germany, 2005
- GRATÃO, P.L. et al. **Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment**. Brazilian Journal of Plant Physiology, Londrina, v.17, n.1, p. 53-64. Jan./Mar. 2005
- FARGASOVÁ,A.;BEIRNHOR,E. **Metal-metal interactions in accumulation of V<sup>5+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> in under and above-ground parts of *Sinapis alba*** , Chemosphere, Bratislava, v.36, Issue 6, p.1305-1317, Mar, 1998.

FERREIRA M.E., Cruz M.C.P. **Anais : Simpósio sobre Micronutrientes na Agricultura**, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, p.175-180, Jaboticabal, 1988.

FUNGARO, A.D. et al. **Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**, Revista Química Nova, v. 27, n.4, São Paulo, Jul/Ago 2004

FRTR, **Remediation Technologies Screening Matrix and reference guide, version 4**, Disponível em < <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-3.html>>, acesso em Dezembro de 2005.

HORST W.J., MARSCHNER H. **Effect of silicon on manganese tolerance of bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.)** Plant and Soil, Netherlands v.50, p.287-383, Dec 1978.

KITAO, M. et al. **Manganese toxicity as indicated by visible foliar symptoms of Japanese white birch (*Betula platyphylla* var. *japonica*)**, Environmental pollution, v.111, Issue 1, p.89-94, Jan,2004

KOTHARI S. K et al. **Effect of a Vesicular-Arbuscular Mycorrhizal Fungus and Rhizosphere Micro- Organisms on Manganese Reduction in the Rhizosphere and Manganese Concentrations in Maize (*Zea mays* L.)**, New Phytologist, Vol. 117, No. 4, p. 649-655, Apr/1991

MARTINS, I.; LIMA, I.V.D. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**, Cadernos de referência ambiental, Salvador, v.7, 121 p.,2001, ISBN 85-88595-01-X.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**, Piracicaba, Ed. Agronômica Ceres, 1980, 251 p.

MALAVOLTA, E., VITTI G. C., OLIVEIRA S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**, 2ª. Ed., Piracicaba, POTAFOS, 1997

MMA **Resolução CONAMA no. 20**, Ministério do Meio Ambiente, 1986, disponível em : <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>, acessado em Jan/2006

NOGUEIRA, M.A. **Interações entre micorriza arbuscular, rizobactérias, Fósforo e Silício na manifestação da toxicidade de Manganês na soja**, Tese de doutorado apresentada à Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, Nov. 2001

NOGUEIRA, M.A., CARDOSO E.J.B.N. **Interações microbianas na disponibilidade e absorção de manganês por soja**, Pesquisa Agropecuária Brasileira, Piracicaba, v.37, p.1605-1612, Nov. 2002

NORMANDIN, L., KENEDY, G., ZAYED J. **Potential of dandelion (*Taraxacum officinale*) as a bioindicator of manganese arising from the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline**, The Science of the Total Environment, v.239, p. 165-171, Canada, Dec. 1999.

OLIVEIRA JUNIOR J.A. et al., **Efeitos do manganês sobre a soja cultivada em solo de cerrado do triângulo mineiro**, Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.35, ni 8, p.1629-1636, Ago 2000.

PILON SMITS, E., **Phytoremediation**, Annual Review Plant Biology, n. 56, p. 15-39; Biology Department, Colorado State University, Fort Colins, EUA, Jan. 2005.

PIRES, F.R. et al. **Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas**, Planta Daninha, Viçosa, v.21, n.2, p.335-341, Mai /Ago, 2003.

RAIJ, B. van et al. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**, 2 ed., Campinas, Instituto Agrônomo e Fundação IAC, 1996, 285p., (Boletim Técnico, 100).

RAIJ B. van, QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. **Análise química do solo para fins de fertilidade**, Campinas, Fundação Cargill, 1987, 10 p.

SANTOS, J.B. et al. **Fitorremediação do herbicida Trifloxysulfuron Sodium**, Planta Daninha, Viçosa, M.G, v.22, p.323-330, 2004.

SEGURA-MUNHOZ, S.I. **Impacto ambiental na área do Aterro Sanitário e Incinerador de Resíduos Sólidos de Ribeirão Preto, SP. Avaliação dos níveis de metais pesados**, Tese de Doutorado da Faculdade de Enfermagem de Ribeirão Preto, São Paulo, 2002.

SING, S., SINHA S. **Accumulation of metals and its effects in *Brassica juncea* (L.) Czern. cv. Rohini) grown on various amendments of tannery waste**, Ecotoxicology and Environmental Safety, India, Dec/2004.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Tradução Eliane Romanato Santarém et al., 3.ed., Porto Alegre, Artmed, 2004. 719p.

WISSEMEIER, A.H.; HORST, W.J. **Effect of light intensity on manganese toxicity symptoms and callose formation in cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.)**, Plant and soil, Germany, Nov., 1991.

WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J. **The effect of silicon on yeld and manganese-54 uptake and distributions in the leavesof barley plants grown in culture solutions.** Plant Physiology, Califórnia, EUA, p. 404-409, March 1957.

WORLD HEALT ORGANIZATION [WHO], **Manganese and its compounds**, Concise International Chemical Assessment Document 12, Geneva, 1999, disponível em <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad12.htm#PartNumber:2>>, acesso em Dez, 2004

XUE, G et al., **Manganese uptake and accumulation by the hyperaccumulator plant *Phytolacca acinosa* Roxb.** (Phytolaccaceae) , Environmental pollution, v.131, Issue 3, p.393-399, Oct,2004

VELOSO C.A.C. et al., **Influencia do manganês sobre a nutrição mineral e crescimento da pimenteira do reino**, Scientia Agrícola, Piracicaba, SP, v.52, p.376-383, 1995.



Anexo: Locais com solo contaminado com Mn no Estado de São Paulo em Novembro de 2004.

Tabela 23: Solos contaminados em São Paulo em Novembro de 2004

EMPRESA	CIDADE	CONTAMINANTE
MIXMICRO IND. COM. DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA.	SUZANO	<b>manganês</b> , chumbo, zinco, cobre e cobalto
AÇOS VILLARES S/A	MOGI DAS CRUZES	Oleos e Graxas, Alumínio, Ferro Total e <b>Manganês</b>
AGROQUIMICA RAFARD	RAFARD	Fenóis, Furfural, Ferro, <b>Manganês</b> , Sulfato
CENTRO COMERCIAL BARUERI	BARUERI	Metano, Bário, <b>Manganês</b> , PAHs
COMPANHIA BRASILEIRA DE BEBIDAS	GUARULHOS	Fenol, ferro, <b>manganês</b> , chumbo.
CURTIDORA CATANDUVA S/A INDUSTRIA E COMERCIO	NOVAIS	Alumínio, Ferro, <b>Manganês</b> , Cloretos, Sódio; e Nitrato.
EMPRESA DE MINERACAO HORII LTDA.	MOGI DAS CRUZES	alumínio, ferro, <b>manganês</b> , zinco e sulfato
NHEEL QUÍMICA LTDA.	RIO CLARO	Alumínio, ferro, <b>manganês</b> e sulfato
PANASONIC DO BRASIL LTDA.	SÃO JOSÉ DOS CAMPOS	Cádmio, Zinco, Chumbo, <b>manganês</b> , ferro e cloretos.
PREFEITURA MUNICIPAL DE MOGI DAS CRUZES.	MOGI DAS CRUZES	Cr,, Ni, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, <b>Manganês</b> e Nitrog. Amoniacal
RHODIA DO BRASIL LTDA (AGROQ. RAFARD S.A IND COM)	RAFARD	Furfural, Ácido sulfúrico, <b>Manganês</b> , Ferro e fenóis
ASHLAND RESINAS LTDA	CAMPINAS	alumínio, bário, cromo, chumbo, ferro, <b>manganês</b> , xileno, outros
COMPANHIA NITRO QUÍMICA BRASILEIRA	S MIGUEL PAULISTA - S.P.	Fluoreto, nitrato, sulfato, <b>manganês</b> , sódio.
ECC DO BRASIL MINERAÇÃO LTDA.	MOGI DAS CRUZES	alumínio, ferro, <b>manganês</b> , zinco e sulfato
GERDAU S.A.	SÃO JOSÉ DOS CAMPOS	Alumínio, Cádmio, Cromo Total, Ferro, <b>Manganês</b> , Níquel
GERDAU S/A	COTIA	Ácido clorídrico, Chumbo, <b>Manganês</b> , Zinco,cádmio
INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE COSMÉTICOS NATURA LTDA	ITAPECERICA DA SERRA	nitrato, amônia, alumínio, cloretos, ferro total, <b>manganês</b> , surfactantes
LWARCEL CELULOSE E PAPEL LTDA	LENÇÓIS PAULISTA	Bário, alumínio, sódio, <b>manganês</b> , ferro
MADIOIL LUBRIFICANTES LTDA	JANDIRA	Chumbo, cromo, ferro, <b>manganês</b> , fenol, borra ácida de óleo
NHEEL QUÍMICA LTDA.	RIO CLARO	Alumínio, ferro, <b>manganês</b> e sulfato
ATERRO SANIT. DE VL ALBERTINA - SÃO PAULO	VL ALBERTINA - S.P.	Bário, Ferro, <b>Manganês</b>
ATERRO SANTO AMARO/LIMPURB/PREF. DE SÃO PAULO	SANTO AMARO - S.P.	Al, Ba, Fe, Hg, <b>Mn</b> , Na, nitritos, cloretos

Fonte : CETESB - Disponível em <[http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/reas\\_contaminadas/relação\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/reas_contaminadas/relação_areas.asp)>