

Acúmulo de Zn, Fe e Pb em plantas de crisântemo após cultivo em substrato contendo doses de resíduo industrial de galvanoplastia

Antonio Carlos Saraiva da Costa*, Luciano Ferreira Lopes, Pérsio Sandir D'Oliveira, Maria Anita Gonçalves da Silva, Luciano Grillo Gil e Raphael Antonio Abeche Rocha

Pós Graduação em Agronomia, Universidade Estadual de Maringá. Av. Colombo, 5.790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brasil.
*Autor para correspondência. e-mail: acscosta@uem.br

RESUMO. Este experimento foi realizado para avaliar a possibilidade de reciclagem agrícola de resíduo industrial, rico em Fe, Zn, Ca e contendo Pb. Foi cultivado crisântemo variedade Rage (*Dendranthema grandiflora*, Tzevelev), em casa de vegetação, em um substrato comercial contendo 8 doses do resíduo: 0,0; 0,38; 0,75; 1,50; 3,0; 6,0; 9,0 e 12,0g.L⁻¹ de substrato. Após 12 semanas de cultivo, as plantas foram colhidas e avaliados os teores de Fe, Zn e Pb no substrato e nos tecidos vegetais. Foram observados sintomas de toxicidade por Zn, confirmado na análise dos tecidos vegetais. A alta mobilidade do Zn e sua alta concentração no resíduo industrial sugerem seu uso como fonte de Zn. O menor incremento no teor de Fe é devido a sua menor disponibilidade às plantas nas condições de cultivo. Não foram observados sintomas de toxidez por Pb.

Palavras-chave: fitodisponibilidade, metais pesados, toxidez, plantas ornamentais.

ABSTRACT. Intake of Zn, Fe e Pb in chrysanthemum plants after cultivation in substrates with doses of galvanic industrial waste. The aim of the present experiment was to evaluate the possibility of agricultural recycling of industrial waste, which has Pb and is rich in Fe, Zn, Ca. Chrysanthemum Rage (*Dendranthema grandiflora* Tzevelev) variety was cultivated in a greenhouse, in a commercial substrate where was added 8 doses of residue: 0.0; 0.38; 0.75; 1.50; 3.0; 6.0; 9.0 and 12.0g.L⁻¹ of substrate. After 12 weeks, the plants were collected and the levels of Fe, Zn and Pb were analyzed in the substrate and on the plant tissues. Symptoms of Zn toxicity were observed, which were confirmed in the plant tissues analysis. The high Zn mobility and concentration in the industrial waste suggests its utilization as a source of Zn. The lower increase in Fe level is due to its lower availability to plants in culture conditions. Symptoms of Pb toxicity were not verified.

Key words: phytoavailability, heavy metals, toxicity, ornamental plants.

Introdução

Os microelementos conhecidos como metais pesados, como o Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, etc., constituem a maior fonte poluidora inorgânica de solos e águas (Cheney e Swinehart, 1998; Rose e Ghazi, 1998; Shokes e Möller, 1999). As atividades agrícolas (Yaron *et al.*, 1996) e, mais recentemente, a intensa atividade industrial têm promovido aumento drástico nos níveis de poluição dos solos e águas com metais pesados (Kabata-Pendias e Pendias, 1992; Cheney e Swinehart, 1998).

Concentrações elevadas de metais pesados iônicos solúveis nos solos podem, por meio de sua movimentação no perfil, contaminar as águas subterrâneas (Yaron *et al.*, 1986). As plantas que se desenvolverem nesses solos também podem ser contaminadas ao absorver quantidades inadequadas

destes elementos (Podlesàková *et al.*, 2001). Os limites de tolerância das plantas ou animais aos microelementos, de maneira geral, são muito baixo, mesmo estes sendo essenciais ao seu desenvolvimento (Yaron *et al.*, 1996; McBride, 1994). O acúmulo desses elementos no interior das plantas deve ser considerado como um problema que necessita de atenção. Apesar de as plantas poderem se adaptar a solos com altas concentrações de metais pesados, seus efeitos podem ser nocivos à saúde humana (Kabata-Pendias e Pendias, 1992). Uma das melhores formas de dificultar a entrada desses metais na cadeia alimentar é utilizar resíduos para o cultivo de plantas ornamentais ou silviculturais (Backes e Kämpf, 1991; Stringheta *et al.*, 1999).

Malavolta (1994) e Berton (2000) utilizaram o conceito denominado “Barreira Solo-Planta”, o qual

aplica limites à absorção de diferentes elementos pelas plantas. O chumbo (Pb) pertence ao grupo dos elementos que podem ser absorvidos pelas raízes, mas não são translocados para as partes aéreas, enquanto o Zn, Ni, B e Mn não fazem proteção contra a migração do solo para qualquer parte da planta.

O resíduo líquido ácido gerado pela indústria de galvanoplastia é perigoso ao meio ambiente pelo volume elevado, acidez acentuada e alta concentração de metais pesados; entre eles, os mais comuns são: ferro (Fe), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e alumínio (Al), dependendo do processamento industrial. Para a disposição deste resíduo no meio ambiente, é necessário tratá-lo previamente com a cal hidratada, para elevação do pH e precipitação dos metais, formando um novo resíduo sólido. No caso da indústria de galvanoplastia-zincagem, este lodo produzido é rico, principalmente, em Zn e Fe e pode, após a neutralização, ser depositado em aterros sanitários especiais. Costa *et al.* (2002) observaram que este resíduo continua potencialmente perigoso, mesmo após tratamento, por apresentar altas concentrações de metais pesados, salinidade e pH, podendo contaminar os solos e as águas. Além disso, a sua disposição em aterros específicos onerarem o custo de produção das empresas.

Ao considerar que os nutrientes contidos nos resíduos industriais podem ser reaproveitados em uso agrícola, isto pode significar uma menor exploração futura das fontes naturais e menor acúmulo destes elementos no solo. Para isto, é necessário obter embasamento técnico-científico das potencialidades dos resíduos e da maneira adequada a serem reutilizados, evitando assim danos ao meio ambiente (Vance e Pierzynski, 2001).

O objetivo deste trabalho é investigar os efeitos do acúmulo de Zn, Fe e Pb presentes no resíduo industrial de galvanoplastia, adicionado ao substrato de cultivo de crisântemos (*Dendranthema grandiflora*, Tzevelev).

Material e métodos

O resíduo industrial utilizado neste experimento foi procedente das Indústrias Romagnole Produtos Elétricos Ltda, divisão de galvanização. O resíduo foi coletado após o tratamento com a cal hidratada e a sua disposição no aterro sanitário da empresa.

A análise química dos teores totais, após digestão sulfúrica, mostrou a presença de altas concentrações de Fe (20,5g kg⁻¹), Zn (8,6g kg⁻¹) e Ca (10,9g kg⁻¹). Além destas, foram encontradas concentrações menores de Mn (464mg kg⁻¹), Pb (210mg kg⁻¹); Ni (26,4mg kg⁻¹), Cr³⁺ (24,9mg kg⁻¹) e B (39,4mg kg⁻¹).

A avaliação do uso do resíduo de galvanoplastia como fonte de Zn, Fe e Pb foram efetuados utilizando como planta teste o crisântemo (*Dendranthema grandiflora* Tzevelev), variedade Rage. O cultivo foi

realizado em casa de vegetação no período de março a junho de 2002 na Universidade Estadual de Maringá, Estado do Paraná. Foram delineados oito tratamentos com doses crescentes do resíduo (0,00; 0,38; 0,75; 1,50; 3,00; 6,00; 9,00 e 12,00g L⁻¹) após seco e peneirado a 2,0mm, em substrato comercial. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com cinco repetições. As análises estatísticas tiveram o auxílio do programa estatístico SAS (SAS, 1999).

Foram plantadas cinco mudas de crisântemo por vaso de 1,0dm³. Após o plantio, iniciou-se a suplementação de luz durante as três primeiras semanas (Ball, 1991) e suplementação nutricional com N, P e K, usando solução nutritiva com 300mg L⁻¹ de N e K e 100mg L⁻¹ de P, com turnos de regas diárias, mantidas até o término do cultivo (Gruszynski, 2001).

Durante a primeira semana, foi realizado o desponde das plantas e, três dias após, a aplicação de regulador químico de crescimento *daminozide* na dose única de 2,5g L⁻¹. Na nona semana, foi removido manualmente o botão floral principal de cada haste (Gruszynski, 2001) para promover maior desenvolvimento dos botões florais secundários.

O experimento foi colhido na décima segunda semana após o plantio, época em que havia mais de 70% das inflorescências abertas. Foram avaliadas as concentrações de Zn, Fe e Pb nos substratos e tecidos vegetais, raízes, folhas e flores.

Os teores dos elementos (Fe, Zn e Pb) no substrato, após o cultivo, foram determinados após extração com solução de Mehlich 1 (H₂SO₄ 0,025 N + HCl 0,05N) e a determinação dos elementos foi feita através do espectrofotômetro de absorção atômica.

O material vegetal (folhas, raízes e flores) seco em estufa e moído em moinho de facas a 1,0mm, foi digerido por via úmida, utilizando solução nitroperclórica 1:6 (Miyazawa *et al.*, 1992). Após a digestão, a solução foi filtrada. O filtrado foi utilizado para determinação em espectrofotômetro de absorção atômica, específica para cada elemento (Fe, Zn e Pb).

Resultados e discussão

Teor dos elementos no substrato

Metais pesados como Cd, Co e Cu não foram detectados no resíduo, enquanto Zn, Fe, Mn e Pb, Ni e Cr³⁺ estiverem presentes. Com exceção de Zn e Fe, os demais metais não causaram toxidez e seus teores totais no substrato foram inferiores às diretivas européias 86/278/CCE citadas por Ansorena Miner (1994) para cultivo de plantas ornamentais.

Os teores de Fe e Zn no substrato aumentaram em função das doses de lodo aplicadas (Figura 1). Proporcionalmente, os teores de Zn foram várias vezes maiores do que os teores de Fe extraídos, embora as diferenças de concentração no resíduo

inicial não fossem tão diferentes, confirmando que a maior parte do Fe adicionado deve ter precipitado em formas sólidas de baixa solubilidade. Diferentemente, a presença de Ca no resíduo adicionado ao substrato aumentou a disponibilidade dos metais pesados, principalmente àqueles que ocorrem na forma trocável, como Zn^{2+} , em decorrência da maior competição pelos sítios catiônicos (Phillips, 1998).

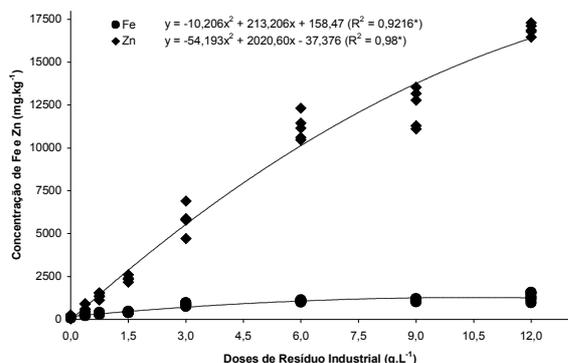


Figura 1. Concentração de Fe e Zn no substrato, após 12 semanas de cultivo de crisântemo, com aplicação de doses de lodo industrial de galvanoplastia. Onde: * $P > t < 0,001$ e ^{ns} não significativo.

As concentrações de Zn e Fe observadas nos tratamentos com doses de resíduos superiores a 0,75 e 3,0g.L⁻¹ excederam os limites máximos preconizados por Ansorena Miner (1994), de 1500 e 1000 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Este comportamento evidencia a elevada concentração destes elementos no lodo industrial (Costa *et al.*, 2002). Doses baixas de lodo elevaram a concentração do substrato a níveis tóxicos, promovendo drástica redução no desenvolvimento vegetativo, avaliado quando o crisântemo foi cultivado em doses superiores a 0,75g.L⁻¹ do lodo industrial.

O comportamento do Pb (Figura 2) apresentou aumento de concentração inicialmente, seguido de decréscimo nas doses mais altas devido a sua menor solubilidade em pH mais elevado, associada à sua precipitação junto com os óxidos e hidróxidos de ferro (McBride, 1994; Martinez e McBride, 2001) ou a carbonatos. Malavolta (1994) comentou que os solos agrícolas podem ter uma faixa ampla de variação no teor de Pb total, dependendo de vários fatores, principalmente do material de origem e das entradas antropogênicas. Os limites geralmente mencionados estão entre 2 e 200 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Os teores encontrados nos substratos foram próximos das médias de concentrações dos solos americanos, que estão em torno de 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (McLaughlin *et al.*, 1996).

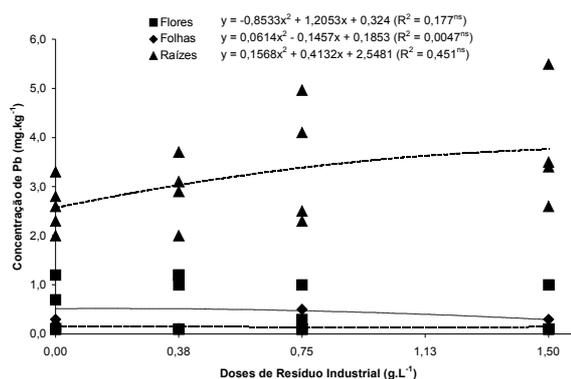


Figura 2. Concentração de Pb no substrato após 12 semanas de cultivo de crisântemo, com aplicação de doses de resíduo industrial de galvanoplastia. Onde: * $P > t < 0,001$ e ^{ns} não significativo.

Teor dos elementos no tecido vegetal

Os sintomas de fitotoxicidade apresentados pelo crisântemo podem não estar apenas relacionados com os efeitos diretos trazidos pelo excesso de Zn. O Zn também pode alterar a distribuição celular ou a viabilidade do Fe; com isso, o Zn interfere na utilização do Fe pelas folhas e talvez na produção de clorofila (Bucher e Schenk, 2000).

Foram observados sintomas como cloroses generalizadas, plantas murchas e morte das raízes. Nestas doses, o crisântemo não completou seu ciclo de vida. O excesso de Zn presente no substrato causa distúrbios nutricionais graves em plantas, impedindo seu desenvolvimento (Soares *et al.*, 2001), inclusive do sistema radicular (Marschner, 1995), sintomas ocorridos neste tratamento.

As análises dos tecidos vegetais após 12 semanas de cultivo mostraram teores crescentes de Zn encontrados nas raízes, folhas e flores do crisântemo (Figura 3), mostrando mobilidade na planta (Malavolta, 1994; Berton, 2000). Os resultados mostraram ainda que o tratamento com menor dose (0,38g L⁻¹) elevou a concentração de Zn nas folhas em aproximadamente 800mg kg⁻¹. Este teor, embora seja superior aos considerados adequados, 20 a 250mg kg⁻¹ (Silva, 1999), apresentou boa produção vegetativa, sendo superior à testemunha, sem aplicação de resíduo, sendo que, quando nas doses superiores a 0,75g L⁻¹, houve decréscimo na produção vegetativa do crisântemo, indicando sintomas de toxicidade e chegando a morte de plantas em doses extremas. Estes resultados concordam com Soares *et al.* (2001); os limites de toxicidade são variáveis entre espécies de plantas ornamentais, necessitando de maiores estudos quanto ao nível máximo de tolerância da espécie.

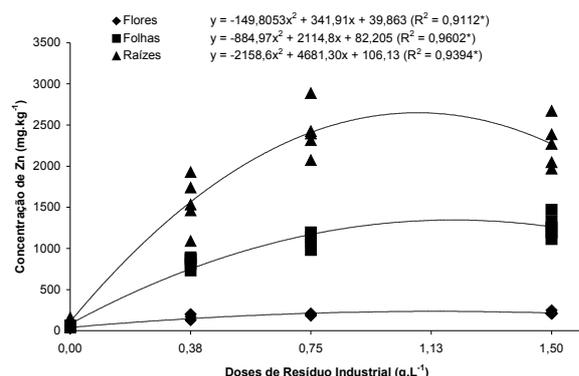


Figura 3. Concentração de Zn nos tecidos vegetais do crisântemo após 12 semanas de cultivo com aplicação de doses de resíduo industrial de galvanoplastia. Onde: * $P > t < 0,001$ e ^{ns} não significativo.

O incremento nos teores de Zn obtido nas folhas, raízes e também nas flores do crisântemo mostra a intensa atividade de transporte na planta (Malavolta, 1994; Berton, 2000). Esta observação é evidenciada pela capacidade de acúmulo deste metal em órgãos vegetativos, onde o maior acúmulo ocorreu nas raízes, seguido das folhas e flores. O alto teor de Zn encontrado nas folhas e flores pode promover intoxicação em homens e animais se o material vegetal for consumido in natura (Podlesáková *et al.*, 2001).

Como observado anteriormente, os sintomas indicativos de toxicidade de Zn podem se confundir com os de deficiência de Fe. O Zn pode interferir na absorção de Fe, sua translocação ou utilização pelas folhas (Bucher e Schenk, 2000). No entanto, as concentrações crescentes do Fe nos tecidos vegetais (Figura 4) em função das doses de lodo não foram suficientes para causar deficiência ou toxicidade do elemento. A concentração de Fe nas folhas variou dentro da faixa de 60 e 300mg kg⁻¹ considerado normal por Bucher e Schenk (2000).

O Fe e o Zn são os metais principais deste lodo industrial, os problemas de fitotoxicidade encontrados devem ser atribuídos ao Zn, pois este elemento encontra prontamente disponível às plantas no lodo industrial. O maior acúmulo de Fe, semelhantemente ao Zn e Pb, ocorreu nas raízes (McBride, 1994), mostrando serem as raízes o principal órgão vegetativo acumulador de metais pesados.

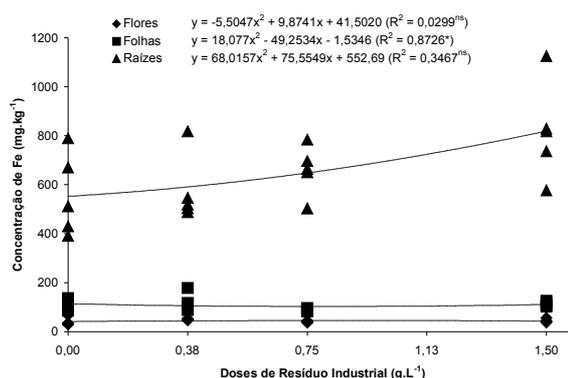


Figura 4. Concentração de Fe nos tecidos vegetais do crisântemo após 12 semanas de cultivo com aplicação de doses de resíduo industrial de galvanoplastia. Onde: * $P > t < 0,001$ e ^{ns} não significativo.

O teor de Pb nos órgãos vegetativos do crisântemo (Figura 5) pode ser considerado baixo, mesmo nas raízes, onde os teores encontrados foram inferiores a 6,0mg kg⁻¹. Este valor está muito abaixo dos valores considerados tóxicos às plantas de 30 a 300mg kg⁻¹ nas folhas (Kabata-Pendias e Pendias, 1985).

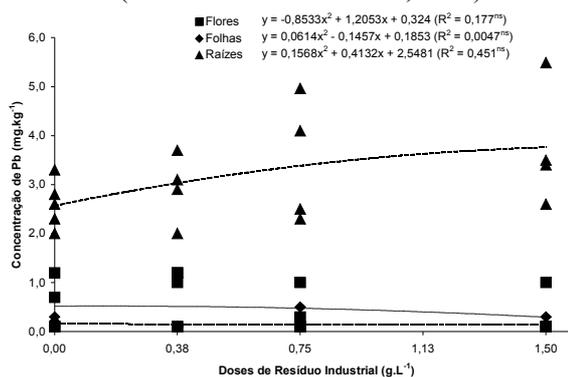


Figura 5. Concentração de Pb nos tecidos vegetais do crisântemo após 12 semanas de cultivo com aplicação de doses de resíduo industrial de galvanoplastia. Onde: * $P > t < 0,001$ e ^{ns} não significativo.

Outro aspecto importante a ser ressaltado é que o lodo industrial apresenta altos valores de pH e condutividade elétrica. Estes fatores devem ser considerados na utilização do lodo industrial, e também existem outros nutrientes além do Zn e Fe presentes neste resíduo. Entretanto as doses utilizadas deverão ser limitadas pelos níveis máximos de tolerância de cada espécie ao Zn. Desta forma, o resíduo pode ser uma fonte de Zn alternativa para uso agrícola.

Conclusão

Concentrações de Zn nas folhas abaixo de 800mg kg⁻¹ não causaram toxicidade em crisântemo, e os sintomas de toxicidade atribuídos ao Zn ocorreram em concentrações superiores a esta.

Os valores de Fe encontram-se dentro da normalidade, não se atribuindo a este elemento sintomas de toxicidade ou de deficiência.

O Pb presente no resíduo não é fator limitante para o uso agrícola, por causa de sua baixa concentração.

A doses de lodo industrial de 0,75g L⁻¹ foi suficiente para elevar a concentração a níveis tóxicos de Zn nos substratos.

Referências

- ANSORENA MINER, J. *Substratos, propiedades y caracterización*. Bilbao: Mundi Prensa, 1994.
- BACKES, M.A.; KÄMPF, A.N. Substratos a base de compostos de lixo urbano para produção de plantas ornamentais. *Pesq. Agropecu. Bras.*, Brasília, v.26, p.758-761.1991.
- BALL, G.J. *Ball Red Book*. West Chicago: Vic Ball, 1991.
- BERTON R.S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. *Impacto Ambiental do Uso Agrícola de Resíduo de Esgoto*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 259-268.
- BUCHER, A.S.; SCHENK, M.K. Toxicity level for phytoavailable zinc in compost-peat substrates. *Sci. Hortic.*, Amsterdam, v.23, n. 3-4, 2000, p. 339-352.
- CHENEY, M.A.; SWINEHART, J.H. Strategies for separating metals from acid mine waters. *Journal of The American Water Resources Association.*, v. 53, p. 1051-1059. 1998.
- COSTA, A.C.S. *et al.* Removal of Fe and Zn from strong acid industrial residues with iron oxides. In: ASA-CSSA-SSSA ANNUAL MEETINGS, 2002, Indianapolis. Madison-WI: 2002. v. 1, p. 278-278.
- GRUSZYNSKI, C. *Produção comercial de crisântemos: vaso, corte e jardim*. Guaíba: Agropecuária, 2001.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS H. *Trace elements in soils and plant*. London: CRC Press, 1992.
- MALAVOLTA, E. *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos*. São Paulo: Produquímica, 1994.
- MARSCHNER, H. *Mineral nutrition of higher plants*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1995.
- MARTINEZ, E.C.; McBRIDE, M.B. Cd, Cu, Pb, and Zn coprecipitates in Fe oxide formed at different pH: aging effects on metal solubility and extractability by citrate. *Environ. Toxicol. Chem.*, Pensacola, v. 20, p. 122-126, 2001.
- MCBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford Press, 1994.
- MCLAUGHLIN, M.J. *et al.* Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Aust. J. Soil Res.*, Collingwood, v. 34, p.1-54, 1996.
- MIYAZAWA, M. *et al.* *Análise química de tecido vegetal*. Londrina: Instituto Agrônomo do Paraná, 1992. (Iapar. Circular, 74)
- PHILLIPS, R.I. Use of soil amendments to reduce nitrogen phosphorus and heavy metal availability. *J. Soil Contam.*, Boca Raton, v.7, n.2, p.191-212, 1998.
- PODLESÁKOVÁ, E. *et al.* Mobility and Bioavailability of Trace Elements in Soils. In: ISKANDAR, I.K.; KIRKHAM, M.B. (Ed.). *Trace elements in soil: bioavailability, flux, and transfer*. Boca Raton: CRC Press, 2001. p. 21-41.
- ROSE, S.; GHAZI, A.M. Experimental study of the stability of metals associated with iron oxyhydroxides precipitated in acid mine drainage. Atlanta. *Environ. Geol.*. Berlin, v. 36, p. 364-370, 1998.
- SAS. STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM INSTITUTE. *SAS/STAT Procedure guide for personal computers*. Version 5, SAS Inst. Cary, NC. 1999.
- SHOKES, T. E.; MÖLLER, G. Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal. Moscow. *Environ. Sci. Technol.*, Washington, DC., v. 33, p. 282-287, 1999.
- SILVA, F.C. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília: Embrapa, 1999.
- SOARES, C.R.F.S. *et al.* Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caules e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. *Rev. Bras. Fisiol. Veg.*, Brasília, v. 13, p. 302-315, 2001.
- STRINGHETA, A.C.O. *et al.* Crescimento de crisântemo em substrato contendo composto de lixo urbano e casca de arroz carbonizadas. *Rev. Ceres*, Viçosa, v. 46, n. 264, p. 175-188. 1999.
- VANCE G.F.; PIERZYNSKI G.M. Bioavailability and fate of trace elements in long-term residual amended soil studies. In ISKANDAR I.K.; KIRKHAM M.B. (Ed.). *Trace elements in soil: bioavailability, flux transfer*. London: Lewis Publishers, 2001. p. 3-19.
- YARON, B. *et al.* *Soil pollution process and dynamics*. Berlin: Springer Verlag, 1996.

Received on December 15, 2003.

Accepted on August 03, 2004.