

RENDIMENTO DO FEIJOEIRO (*Phaseolus vulgaris* L.) E COMPARAÇÃO DE RELAÇÕES SOLO-SOLUÇÕES EXTRATORAS EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS

ALEXANDRE VITOR SANTANA DE CARVALHO

2009

ALEXANDRE VITOR SANTANA DE CARVALHO

**RENDIMENTO DO FEJJOEIRO (*Phaseolus vulgaris* L.) E
COMPARAÇÃO DE RELAÇÕES SOLO-SOLUÇÕES EXTRATORAS
EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Doutor”.

Orientador

Prof. Dr. Ruy Carvalho

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Carvalho, Alexandre Vitor Santana de.

Rendimento do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris L.*) e comparação de relações solo-soluções extratoras em Latossolos contaminados por metais pesados / Alexandre Vitor Santana de Carvalho. – Lavras : UFLA, 2009.

105 p. : il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Ruy Carvalho.

Bibliografia.

1. DTPA. 2. Ácido cítrico. 3. Extratores. 4. Metais pesados. 5. Solo. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 635.652891

ALEXANDRE VITOR SANTANA DE CARVALHO

**RENDIMENTO DO FEIJOEIRO (*Phaseolus vulgaris* L.) E
COMPARAÇÃO DE RELAÇÕES SOLO-SOLUÇÕES EXTRATORAS
EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Doutor”.

APROVADA em 05 de junho de 2009

Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos	UFLA
Prof. Dra. Celeste Maria Patto de Abreu	UFLA
Prof. Dra. Janice Guedes de Carvalho	UFLA
Prof. Dr. Matheus Puggina de Freitas	UFLA

Prof. Dr. Ruy Carvalho
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A Deus, por mais essa conquista

DEDICO

Aos meus pais, irmãs e
minha amada esposa
pelo apoio e carinho.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar ao meu lado.

Aos meus pais, pela força e exemplo de vida e pela confiança depositada em mim.

À Eliane Márcia Pereira Carvalho, minha querida esposa e toda sua família, pelo incentivo e palavras de apoio nos momentos de dificuldade.

Às minhas irmãs, Alessandra, Adriana e Danúbia.

Aos cunhados e amigos Adriano e Andrey.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao DQI, pela oportunidade de realização do Doutorado.

Ao professor Ruy Carvalho, pela orientação, ensinamentos e principalmente pela amizade.

Aos professores, Ana Rosa (DCS-UFLA), Janice (DCS-UFLA), Celeste (DQI-UFLA) e Matheus (DQI-UFLA), membros da banca examinadora, pelas críticas e sugestões para a melhoria do presente trabalho.

Ao professor João Bosco (DBI-UFLA), pela cessão das sementes de feijoeiro.

Enfim, a todos que, diretamente ou indiretamente, participaram na execução deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	iii
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução Geral	1
2 Referencial Teórico.....	4
2.1 Cádmio.....	5
2.2 Chumbo.....	7
2.3 Cobre.....	8
2.4 Zinco	9
3 Referências Bibliográficas	12
CAPÍTULO 2: Produção de matéria seca da parte aérea e de grãos pelo feijoeiro (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) relacionados com os teores de Cd, Pb, Cu e Zn no solo extraídos por ácido cítrico.....	17
1 Resumo	17
2 Abstract.....	18
3 Introdução	19
4 Material e Métodos	22
4.1 Amostragem e preparação das amostras de solo.....	22
4.2 Avaliação do experimento	28
4.3 Extração com ácido cítrico	28
4.4 Delineamento experimental e estatístico	28
5 Resultados e Discussão	30
5.2 Chumbo.....	33
5.3 Cobre.....	35
5.4 Zinco	39

6 Conclusões.....	42
7 Referências Bibliográficas.....	43
CAPÍTULO 3: Estudo das relações solo:extrator (ácido cítrico) em latossolos contaminados com Cd e Pb.....	47
1 Resumo	47
2 Abstract.....	48
3 Introdução.....	49
4 Material e Métodos.....	53
4.1 Amostragem e preparação das amostras de solo e execução de experimento	53
4.2 Avaliação do experimento	57
5 Resultados e Discussão.....	59
5.1 Cádmio.....	59
5.2 Chumbo.....	62
6 Conclusões.....	65
7 Referências Bibliográficas.....	66
CAPÍTULO 4: Estudo das relações solo:extrator (DTPA) em latossolos contaminados com Cd e Pb.....	68
1 Resumo	68
2 Abstract.....	69
3 Introdução.....	70
4 Material e Métodos.....	74
4.1 Amostragem, preparação das amostras de solo e realização do experimento	74
4.2 Avaliação do experimento	78
5 Resultados e Discussão.....	80
5.1 Cádmio.....	80
5.2 Chumbo.....	83

6 Conclusões.....	88
7 Referências Bibliográficas.....	89
ANEXOS	92

RESUMO GERAL

CARVALHO, Alexandre Vitor Santana. **Rendimento do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) e comparação de relações solo-soluções extratoras em Latossolos contaminados por metais pesados.** 2009. 105p. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

A contaminação dos solos por metais pesados tem se tornado uma preocupação constante nas últimas décadas. Vários estudos têm sido realizados sobre os efeitos desses metais em plantas e métodos de análises desses metais no solo. Este estudo em casa de vegetação teve como objetivos avaliar os teores de Cd, Pb, Zn e Cu solúveis em solução extratora de ácido cítrico e relaciona-los à produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro e comparar a eficiência dos extratores ácido cítrico 2 % e DTPA em três diferentes relações solo:extrator, 1:5, 1:10 e 1:15 em dois tipos de solos contaminados. Foram utilizados: Latossolo Vermelho-distrófico e Latossolo Vermelho-amarelo-húmico contaminados com Cd, Pb, Cu e Zn. Foram aplicadas quatro doses (mg dm^{-3}) crescentes e individuais para cada metal sendo: 0, 5, 10 e 20 para Cd ; 0, 125 , 250 e 500 para Pb ; 0 , 1,5 ; 4,5 e 13,5 para Cu e 0 , 6 , 18 e 54 para Zn com quatro repetições, totalizando 128 unidades experimentais. As amostras foram coletadas, preparadas e incubadas em sacos de polietileno por um período total de 60 dias, sendo que 30 dias somente com as doses dos metais e mantendo-se a umidade equivalente a 60% do volume total de poros e por mais 30 dias após feita a fertilização básica. Concluída a fertilização básica foram avaliados os teores de metais pesados por extrações simples pelo método do DTPA e cultivadas 5 plantas de feijoeiro por vaso, sendo que após germinadas foi feito o desbaste restando apenas 3 plantas até o final do ciclo onde foram avaliadas a produção de matéria seca, produção de grãos e comparação das relações solo:extrator nos quelatizantes ácido cítrico e DTPA, onde na comparação das relações solo:soluções extratoras foram analisados somente Cd e Pb . De maneira geral a produção de matéria seca da parte aérea do feijoeiro foi negativamente afetada pelos metais estudados, ocorrendo o inverso com a produção de grãos. Em relação ao ácido cítrico, para o Cd nenhuma relação solo:extrator apresentou comportamento semelhante ao da planta no LV_d e no LVA_h , a relação 1:15 pode ser usada para determinação dos teores de Cd neste

¹ Comitê de Orientação: Ruy Carvalho – UFLA (Orientador) e Celeste Maria Patto de Abreu – UFLA (co-orientadora)

tipo de solo. Para o Pb a relação solo:extrator 1:5 foi a que mais se assemelhou ao comportamento extrativo das plantas no LV_d, no LVA_h, foi a relação 1:15. Para o DTPA, as relações solo:extrator 1: 5 e 1:10 apresentaram comportamento semelhante ao da planta, podendo assim ser consideradas boas relações determinação de Cd nesses dois tipos de solo. Para o Pb a relação solo:extrator 1:15 foi a que mais se aproximou ao comportamento extrativo das plantas.

GENERAL ABSTRACT

CARVALHO, Alexandre Vitor Santana. **Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) productivity and comparison of the soil relations-extractor solution on Latosol infected by heavy metals.** 2009. 105p. Thesis (Doctor in Agrochemistry) Federal University of Lavras, Lavras, MG.²

The soil contamination by heavy metals has become a constant concern in the last decade. Several studies have been performed about the effects of these metals in plants and methods of analysis of these metals on the soil. The purpose of this greenhouse study was to estimate the content of Cd, Pb, Zn and Cu solubles in citric acid extractor solution and correlate them to the production of dry material and grain by bean plants and compare the efficiency of the citric acid extractors 2% and DTPA in three different soil:extractor relations, 1:5, 1:10 and 1:15 on two types of infected soil. It has been used: red-dystrophic Latosol and red-yellow-humic Latosol infected with Cd, Pb, Cu and Zn. It were applied four doses increasing and single for each metal: 0, 5, 10 and 20 for Cd; 0, 125, 250 and 500 for Pb; 0, 1,5; 4,5 and 13,5 for Cu and 0, 6, 18 and 54 for Zn with four repetitions, in a total of 128 experimental units. The samples were collected, prepared and incubated in plastic bags for a total period of 60 days, being 30 days with the metal doses only and keeping the humidity equivalent to 60% of the pore total volume and for 30 days after the basic fertilization. After this, it has been assessed the content of heavy metals for single extractions by DTPA method and 5 bean plants were growth in each vessel. Once they germinated, it has been thinned out remaining only 3 plants up to the end of the cycle where were evaluated the production of dry material and grain production and the comparison of the soil:extractor relations in the citric acid chelating and DTPA. In the comparison of the soil relations:extractor solutions only Cd and Pb were assessed. Generally, the production of dry material of the upper part of the bean plant was negatively affected by the studied metals, occurring the oposite with the grain production. About the citric acid, to the Cd in the soil:extractor relation has shown similar result to the plant in the LV_d and LVA_h, the relation 1:15 may be used to determinate the content of Cd in this kind of soil. To the Pb, the 1:5 soil:extractor relation was the most similar to the extractive conduct of the plants in the LV_d and LVA_h, the relation 1:15. To the DTPA, the soil:extractor relations 1:5 and 1:10 has shown similar conduct to the plant, thus

² Guidance Committee: Dr. Ruy Carvalho – UFLA (Adviser) and Celeste Maria Patto de Abreu – UFLA (co-adviser)

may be considered good relations of Cd determination in this two type of soil. To the Pb, the soil:extractor relation 1:15 was the nearest to the extractive conduct of the plants.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

A utilização indiscriminada de metais pesados por meio de fertilizantes, corretivos agrícolas, das mais diversas atividades industriais e a ação antropogênica, causam grandes impactos ambientais diretamente sobre os organismos vivos do solo, principalmente as plantas cultivadas, ao tornarem-se disponíveis em níveis tóxicos (Carvalho, 2008). Esses metais pesados no solo originam-se também do intemperismo das rochas de origem, principalmente aquelas ricas em sulfetos, óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos e como resultado da deposição atmosférica (Campos et al., 2005). Outros exemplos da ação antropogênica englobam a aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos e inorgânicos urbanos industriais, lodo de esgoto (Bastos et al., 2007; Nascimento et al., 2004) e, principalmente, a atividade mineradora (Silva, 2004; Paim et al., 2006). Como depósitos residuais das mineradoras os sedimentos são acumuladores e transportadores de metais pesados, já que são formados sobre o solos (Jesus et al., 2004; Cotta et al., 2006) .

A mobilidade desses elementos depende, fundamentalmente, das reações químicas de adsorção e dessorção que ocorrem entre os metais e os componentes sólidos do sistema mineral. As reações são influenciadas por vários fatores, merecendo destaque a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos e a CTC (capacidade de troca de cátions) dos solos (McBride, 1994). A disponibilidade de micronutrientes em pequenas concentrações: Mn, Fe, Zn e Cu para as plantas, incluindo a de metais pesados, é influenciada por muitos fatores, particularmente pelo pH.

O chumbo é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, possui efeitos tóxicos sobre os homens e animais, e nenhuma função fisiológica ou essencial ao organismo. Por isso, o seu uso tende a ser restringido como forma de minimizar os riscos decorrentes do seu acúmulo em solos, água e ar (Kabata-Pendias, 2002).

O cobre e zinco são considerados micronutrientes e, portanto, em baixas concentrações são minerais essenciais ao bom desenvolvimento dos vegetais e organismos vivos em geral.

Os metais pesados, quando aplicados aos solos, podem acumular-se e persistir por longos períodos de tempo e podem, além de fitotóxicos, ser prejudiciais a processos microbianos vitais na ciclagem de nutrientes. A entrada na cadeia alimentar desses elementos tem sido, motivo de grande preocupação (Mesquita, 2002).

O teor de metais pesados presentes em solos e disponíveis às plantas é fundamental na avaliação do risco de entrada desses elementos, potencialmente tóxicos, na cadeia alimentar. Entretanto, ainda não foi estabelecido um método que estime eficientemente teores fitodisponíveis de metais pesados em solos e toleráveis por espécies vegetais diferentes. Os estudos da disponibilidade desses metais no solo são feitos tratando amostras de solo com soluções extratoras, mas, a principal dificuldade na escolha do extrator é a variação de sua eficiência conforme a quantidade e tipo de metal, o tipo de solo, a presença de outras espécies químicas e a espécie vegetal em questão (Pires et al., 2004)

Têm sido utilizados métodos de extrações simples, tais como: sais neutros, ácidos, bases e agentes quelantes ou complexantes (Abreu et al., 2002). No entanto, como a quantidade do elemento solúvel no extrator varia com o próprio extrator, essas operações têm apresentado graus variados de sucesso, para diagnose de deficiência no caso de micronutrientes ou toxidez para as plantas em se tratando de elevados teores no solo. (Nascimento et al.; 2002).

Independente da solução extratora utilizada ainda não há consenso quanto a mais eficiente relação solo:extrator e que melhor represente uma contaminação real; valores muito elevados ou muito baixos podem falsear as estimativas de poluição de solos por metais pesados. Na ausência de pesquisas mais consistentes sobre o tema, vem sendo muito utilizada a relação solo:extrator 1:5, um padrão em estudos da fertilidade de solos.

Assim, este trabalho teve como objetivo: a) avaliar a produção de matéria seca da parte aérea e de grãos em plantas de feijoeiro comum cultivados em casa de vegetação, em dois tipos de Latossolos contaminados com doses crescentes de zinco, cobre, chumbo e cádmio; b) estudar a eficácia de três diferentes relações solo:extrator empregando, como extratores, soluções dos quelatizantes DTPA (ácido dietilenotriaminopentácético) e ácido cítrico.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A elevada quantidade de metais pesados presentes nos organismos vivos ou em solos ou plantas pode danificar toda e qualquer atividade biológica. Por isso há, teoricamente, tantos tipos de respostas biológicas a esses metais quantos forem os tipos de atividade biológica. Todavia, o acesso variado aos componentes biológicos faz com que certos tipos de respostas predominem. Por exemplo, todos os sistemas enzimáticos são potencialmente suscetíveis aos metais pesados. Por outro lado, nos organismos vivos, o acesso dos metais pesados pode ser limitado pelas estruturas anatômicas; além disso, os sítios ligantes inertes podem competir pelo íon metálico (McBride, 1994).

Metais presentes em baixas concentrações tendem a ser retidos no solo via adsorção, principalmente na forma não-trocável. As reações de adsorção entre íons metálicos e superfícies envolvem tanto a formação de complexos de esfera externa, através de troca de cátions, cujas ligações são relativamente fracas, quanto a formação de complexos de esfera interna, através de troca de ligantes ou ligações covalentes com ligações extremamente fortes (McBride, 1994).

Em algumas situações em que os metais se encontram disponíveis no solo, a absorção e a translocação do elemento por meio dos tecidos das plantas podem ocorrer de forma reduzida ou mesmo não ocorrer. Isso se explica por meio de mecanismos de proteção das plantas, os quais bloqueiam o elemento quando esse ainda se encontra no solo (complexos formados com os exsudatos das raízes) ou mesmo quando o elemento já se encontra no interior das raízes onde são barrados por camadas de células que compõem a endoderme (Marques et al., 2002).

2.1 Cádmio

O cádmio poder ser adicionado ao solo por meio de resíduos de pneus, óleos, pela deposição de lixo urbano, lodo de esgoto, resíduos de mineração e fertilizantes fosfatados. Embora não seja essencial ao desenvolvimento vegetal, ele é facilmente absorvido e translocado nas plantas e tem efeito cumulativo no organismo humano, podendo causar sérios problemas à saúde. A persistência e a mobilidade de cádmio no solo são amplamente determinadas pelo grau de adsorção pelas suas partículas. A influência dos atributos do solo, tais como: matéria orgânica, óxidos de Fe e Al, capacidade de troca de cátions, pH, força iônica da solução, superfície específica e mineralogia, na capacidade de adsorção de Cd e metais pelos solos tem sido estudada por diversos autores (Kabala & Singh, 2001; Sastre et al., 2001).

O pH da solução do solo tem marcante influência na adsorção de cádmio em solos altamente intemperizados e manifesta-se pela mudança na densidade de carga elétrica da superfície dos minerais de carga variável. A elevação do pH provoca um aumento das cargas negativas das superfícies minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico.

A maioria dos estudos com metais pesados, como o cádmio, restringe-se à camada arável dos solos.

Plantas cultivadas em solos poluídos podem acumular Cd em níveis subfitotóxicos, aumentando os riscos para os consumidores, uma vez que mesmo concentrações não tão elevadas nos alimentos representam um significativo efeito adverso para a saúde humana e animal. Em vista do perigo da acumulação crônica de Cd no corpo humano, os fatores que influenciam sua concentração nos componentes da dieta humana são de grande importância, principalmente o enriquecimento antrópico em solos, uma vez que a concentração natural de Cd em solos é muito baixa (Pierangeli et al., 2007).

Em calcários, Amaral Sobrinho et al. (1992) citam teores médios de Cd entre 2,3 e 3,4 mg kg⁻¹, tendo sido detectados teores médios de até 39,02 mg kg⁻¹ em um resíduo corretivo de Paracatu-MG (Lima, 2001).

A geoquímica do Cd é intimamente relacionada com a do Zn, sendo ambos elementos fortemente sulfofílicos (com forte afinidade pelo enxofre) e com estruturas iônicas e eletronegatividade similares (Alloway, 1990). Isso explica porque o elemento encontra-se associado ao Zn, Pb e Cu nos minérios de Zn (carbonatos e sulfetos).

O Cd tende a ser mais móvel nos solos e, portanto, mais disponível para plantas que muitos outros metais pesados, incluindo Pb e Cu (Kabata-Pendias 2002). Embora vários atributos dos solos possam afetar a biodisponibilidade de Cd, a quantidade total do elemento presente nos solos é um dos principais fatores que afetam o teor de Cd nas plantas. Teores críticos de Cd nos solos considerados potencialmente tóxicos são aqueles superiores a 3 mg kg⁻¹.

O Cd é prontamente translocado para a parte aérea das plantas após a absorção pelas raízes (Carvalho et al., 2008). As reações que controlam a disponibilidade de Cd em solos compreendem absorção/dessorção, precipitação e complexação (Kabata-Pendias, 2002). Metais pesados como o Cd, presentes em baixas concentrações tendem a ser retidos no solo via adsorção, principalmente na forma não-trocável (McBride, 1989). Entretanto, o trabalho de Costa et al. (2007) demonstrou que, com o fracionamento de metais pesados em solos contaminados, têm mostrado que o Cd, comparado a outros metais, está mais presente na forma trocável. A adsorção de Cd em solos, via óxidos de Fe e de Al, complexação com a matéria orgânica e a precipitação na forma de carbonatos, hidróxidos ou fosfatos é bastante favorecida em condições de pH elevado. Em contraste, a dessorção de Cd é favorecida em condições de pH mais baixo, pois íons H⁺, pode deslocar uma significativa fração do elemento adsorvidos em forma não-trocável (McBride, 1989). Assim, solos brasileiros,

onde são comuns pHs na faixa 4 - 4,5, se contaminados por Cd, disponibilizam facilmente o elemento para as plantas.

2.2 Chumbo

O chumbo, como outros elementos catiônicos, é retido primeiramente nas cargas negativas das superfícies dos colóides do solo, formando, posteriormente, ligações internas mais estáveis. Neste último caso, ele passa a fazer parte da superfície dos colóides tornando-se pouco disponível para as plantas. Apesar de não ser um elemento essencial, o Pb, é facilmente absorvido e acumulado em diferentes partes da planta. A absorção de Pb é regulada pelo pH, tamanho das partículas e capacidade de troca de cátions dos solos (CTC), assim como pela exsudação de ácidos orgânicos e outras características físico-químicas. A absorção do Pb presente na solução do solo para as raízes se dá através da membrana plasmática, provavelmente, por canais catiônicos, como os canais de cálcio. As raízes são capazes de acumular quantidades significativas desse metal e, simultaneamente, restringir sua translocação para a parte aérea (Sharma & Dubey, 2005). Em baixas concentrações, o Pb move-se na raiz, predominantemente, via apoplasto através do córtex e acumula-se perto da endoderme. A endoderme age como uma barreira parcial para a translocação do Pb das raízes para a parte aérea. Essa pode ser uma das razões para o grande acúmulo de Pb nas raízes em relação a parte aérea (Verma & Dubey, 2003). Romeiro (2005) analisando plantas de mamona que foram desenvolvidas em hidroponia com a presença de Pb na solução nutritiva, verificou um grande acúmulo de Pb nas raízes, demonstrando um alto nível de absorção e de acúmulo desse metal nesse órgão. Em altas concentrações a parede celular é danificada e grande quantidade do metal pesado entra nas células. Estudos das ultraestruturas revelaram o Pb presente, principalmente, nos espaços intercelulares, parede celular e vacúolos, e pouco depósito no retículo endoplasmático, dictiosomas e

vesículas derivadas dos dictiossomas. A parede e o vacúolo juntos correspondem a 96 % do Pb absorvido (Wierzbica & Antosiewicz, 1993).

Excesso de Pb causa vários sintomas de toxicidade em plantas, como redução de crescimento, clorose e escurecimento do sistema radicular. A inibição do crescimento radicular parece ser resultado de uma inibição induzida pelo Pb na divisão celular do meristema da raiz (Eun et al., 2000). O Pb inibe a fotossíntese, altera a nutrição mineral e o balanço hídrico, modifica o estado hormonal e afeta a estrutura e permeabilidade da membrana (Sharma & Dubey, 2005).

2.3 Cobre

O cobre, em virtude de suas propriedades de condutividade, maleabilidade e ductibilidade pode ser encontrado na composição de vários pigmentos, fungicidas e corantes, entre outros. É indispensável para o desenvolvimento de plantas superiores, sendo classificado como micronutriente que atua em praticamente todas as suas vias metabólicas. Em concentrações elevadas na fase trocável do solo, observam-se efeitos tóxicos nos tecidos vegetais das plantas. (Kabata-Pendias, 1992). Tanto a deficiência (Marschner, 1995) quanto a toxidez de cobre (Bertoni et al., 2000) ocasionam redução da taxa fotossintética. A dinâmica do cobre no solo é complexa, sendo reconhecido por ter baixa mobilidade e conseqüentemente, baixa disponibilidade, ambas afetadas por inúmeros fatores entre os quais a composição química, física e mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH do solo ou pela competição entre íons pelas superfícies adsorventes (McBride et al., 1997). As plantas absorvem o cobre que está dissolvido na solução do solo, principalmente na forma iônica Cu^{2+} . O cobre é também o elemento que formam complexos mais fortes com os materiais húmicos do solo (McBride, 1994) como pode ser

observado em estudos de determinação de metais pesados da matéria orgânica por extrações seqüenciais (Melo et al., 2006).

O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do cobre no solo (Martinez & Motto, 2000). Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de 6 favorecem a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, dependentes de pH (oxi-hidróxidos de ferro e alumínio).

Segundo Martinez & Motto (2000) o valor de pH 5,5 é limiar à sua toxidez em solos; abaixo do referido valor, torna-se mais móvel (solúvel) e disponível biologicamente.

Ainda que fertilizantes e corretivos possam ser fontes potenciais de contaminação no solo, a análise de amostras de 10 solos representativos do Estado do Paraná em condições naturais e sob exploração agrícola, mostrou que os teores de metais pesados nos horizontes A e B dos diferentes ambientes não apresentaram diferenças (Souza et al., 1996); mas quando foram avaliados os teores num solo que recebeu dejetos da mineração de zinco a concentração aumentou. (Paim et al., 2006; Silva, 2004).

2.4 Zinco

O Zn é o quarto elemento mais utilizado na natureza perdendo apenas para Fe, Al e Cu. Predomina para o metal o estado de oxidação +2 (Shriver & Atkins, 2003).

A crescente atividade humana em todo o mundo, notadamente a mineração, tem aumentado muito a concentração de Zn nos solos, principalmente em países industrializados.

O teor natural de Zn presente em solos depende diretamente da concentração de Zn na rocha de origem, mas também é muito dependente de

fatores como pH e teor de matéria orgânica. As interações químicas de Zn nos solos dependem de parâmetros como: concentrações do cátion Zn^{2+} e de outros íons na solução do solo, quantidade de sítios de adsorção da fase sólida do solo, concentração de todos os ligantes em potencial capazes de formarem complexos com o metal, pH e potencial redox do solo (Alloway, 1990).

A concentração de Zn na solução do solo é muito baixa quando comparada ao teor médio total de Zn nos solos ($\sim 50 \text{ mg kg}^{-1}$), variando de 4 a $240 \mu\text{g L}^{-1}$, dependendo do solo. (Kabata-Pendias, 2002).

O pH tem forte influência na adsorção do Zn, já que, junto com o potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas iônicas hidrolisadas dos metais (Lindsay, 1979).

O Zn pode ser adsorvido em argilas e matéria orgânica comandado por dois mecanismos: quando em condições ácidas, relaciona-se a sítios de troca catiônica; a quimiossorção prevalece em condições alcalinas, sendo afetada pelos ligantes orgânicos (Kabata-Pendias, 2002). Os grupos funcionais OH, COOH, SH e CO, presentes nas substâncias húmicas, possuem grande afinidade com os cátions Zn^{2+} . Os aminoácidos com grupos carboxilatos e nitrogenados doadores de elétrons são complexantes (agentes quelantes) especiais para Zn contribuindo ainda mais para a solubilidade e a mobilidade do elemento nos solos.

Como micronutriente para as plantas o Zn é ativador enzimático de diversos processos metabólicos, como a produção do triptofano, precursor das auxinas responsáveis pelo crescimento de tecidos vegetais.

Solos com teores de Zn abaixo de $10 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$ são considerados deficientes, enquanto aqueles com níveis entre $25 - 150 \text{ mg kg}^{-1}$ apresentam o metal em quantidades ideais à nutrição das plantas. Quando a concentração atinge patamares maiores que 400 mg kg^{-1} passa a ser tóxico às plantas (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

De maneira geral, os sintomas de toxidez de Zn em plantas são caracterizados por redução no crescimento e clorose de folhas, semelhantes à deficiência de Fe. Não se sabe a causa da deficiência induzida de Fe provocada pelo excesso de Zn, mas a similaridade entre os raios iônicos desses elementos tem sido apontada como mecanismo deste fenômeno (Fontes & Cox, 1998).

Silva et al. (2007) demonstraram, com o emprego de espectrometria no infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas, análise elementar e cálculos teóricos a forte interação de Cu, Zn, Cd e Pb com aminoácidos. Infere-se daí que uma das formas de intoxicação de plantas, principalmente, por Pb e Cd, pode resultar da sua interação com proteínas. Essa combinação poderia também explicar a baixa mobilidade do Pb em plantas.

Percebe-se da descrição dos quatro metais pesados estudados nesta pesquisa que a ação antropogênica de mineração de Zn é a principal causadora da poluição localizada de solos por esses metais, já que Cd, Cu e Pb ocorrem naturalmente associados aos minérios de Zn. Resíduos industriais empregados como corretivos de acidez, fertilizantes e alguns pesticidas também contribuem para a contaminação ambiental de forma mais lenta, acumulativa, porque são adicionados ao solo em menor escala.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GULHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ, V.; V.H. **Tópicos em ciências do solo**. Viçosa, MG: UFV, 2002. p.645-629.
- ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: J. Wiley, 1990. p.100-121.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, n.2, p.271-276, jun. 1992.
- BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; LOPES, A.S.; ALCARDE, J.C. Métodos de extração para quantificação de cobre disponível em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.31, n.2, p.229-236, mar./abr. 2007.
- BERTONI, J.C.; HOLANDA, F.S.R.; CARVALHO, J.G.; FURTINI NETO, A.E.; ASSIS, M.P. de. Efeito do cobre no crescimento do arroz irrigado por inundação e eficiência do extrator DTPA na predição da disponibilidade de cobre. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.24, n.1, p.62-73, jan./mar. 2000.
- CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.4, p.361-367, abr. 2005.
- CARVALHO, A.V.S.; CARVALHO, R.; FURTINI NETO, A.E.; ABREU, C.M.P. Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas e solos tratados com metais pesados. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.5, p.949-955, ago. 2008.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.37, n.5, p.1323-1328, set./out. 2007.

COTTA, J.A.; RESENDE, M.O.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, p.40-45, jan./fev. 2006.

EUN, S.O.; YOUN, H.S.; LEE, Y. Lead disturbs microtubule organization in the root meristem of *Zea mays*. **Physiology Plantarum**, Copenhagen, v.110, n.5, p.357-365, May 2000.

FONTES, R.L.F.; COX, R. Iron deficiency and zinc toxicity in soybean grown in nutrient solution with different levels of sulfur. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.21, n.8, p.1715-1722, Aug. 1998.

GRAY, C.W.; MCLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON, L.M. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.50, n.2 p.127-137, Feb.1999.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.3, p.378-386, maio/jun. 2004.

KABALA, C.; SINGH, B.R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.30, n.2, p.485-492, Mar. 2001.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and Plants**. Boca Raton: CRC, 1992.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC, 2002. 331p.

LIMA, G.J.E.O. **Biodisponibilidade de cádmio, zinco e chumbo presentes em calcário mineral comercial para o feijoeiro cultivado em três solos do Noroeste de Minas Gerais**. 2001. 184p. Dissertação (Mestrado em solos e nutrição de plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York: J. Wiley, 1979. 449p.

MARQUES, M.O.; MELO, W.J.; MARQUES, T.A. Metais pesados e o uso de biossólido na agricultura. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALÉM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. **Biossólidos na agricultura**. 2. ed. São Paulo: ABES, 2002. p.365-403.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. San Diego: Academic, 1995. 889p.

MARTINEZ, C.E.; MOTTO, H.L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Pollution**, London, v.107, n.1, p.153-158, 2000. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 10 nov. 2008.

MATTIAZO-PREZZOTO, M.E. **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197p. Tese (Livres Docência) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: University Press, 1994, 406p.

MCBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metals in soils. **Advances in Soil Science**, New York, v.10, n.8, p.1-56, May 1989.

MCBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.48, n.2, p.337-346, June 1997.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.30, n.6, p.1051-1060, nov./dez. 2006.

MESQUITA, A.A. **Remediação de áreas contaminadas por metais pesados provenientes de lodo de esgoto**. 2002. 68p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NASCIMENTO, C.W.A.; BARROS, D.A.S.; MELO, E.E.C.; OLIVEIRA, A.B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.28, n.2, p.385-392, abr. 2004.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.; NEVES, J.C.L.; MELÍCIO, A.C.F.C. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.26, n.3, p.599-606, ago. 2002.

PAIM, L.A.; CARVALHO, R.; ABREU, C.M.P.; GUERREIRO, M.C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de contaminação. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, p.28-33, jan./fev. 2006.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M.; FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.31, n.4, p.819-826, jul./ago. 2007.

PIRES, A.M.M.; MATIAZZAO, M.E.; BERTON, R.S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.39, n.7, p.671-676, jul. 2004.

ROMEIRO, S. **Potencial de *Ricinus communis* L. *Helianthus annuus* L.e *Canavalia ensiformes* L. como extratoras de chumbo em solução nutritiva.** 2005. 84p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas.

SARYAN, L.A.; ZENS, C. Lead and its compounds. In: ZENS, O.C.; DICKERSON, B.; HORVATH, E.P. **Occupational medicine**. 3. ed. Sant Loius: Mosby-Year, 1994. p.127-134.

SASTRE, L.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C. Behavior of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. **Land Degradation & Development**, Chichester, v.12, n.1, p.27-33, Jan./Feb. 2001.

SHARMA, P.; DUBEY, R.S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal Plant Physiology**, Taipei, v.17, n.1, p.35-52, Jan./Mar. 2005.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816p.

SILVA, J.G. **Complexos-DTPA-metais pesados**: uso de espectrofotometria no infravermelho. 2004. 49p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SILVA, V.L.; CARVALHO, R.; FREITAS, M.P.; TORMENA, C.F.; MELO, W.C. Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. **Structural Chemistry**, Deerfield Beach, v.18, n.5, p.605-609, Oct. 2007.

SILVA, V.L.; CARVALHO, R.; FREITAS, M.P.; TORMENA, C.F.; MELO, W.C. Structural determination of Zn and Cd-DTPA complexes: MS, infrared, ¹³C NMR and theoretical investigation. **Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v.68, n.5, p.1197-1200, Dec. 2007.

SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAL, M.B.; DOMASZAK, S.C. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Sanare : Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v.5, n.5, p.68-75, maio 1996.

VERMA, S.; DUBEY, R.S. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. **Plants Science**, Amsterdam, v.164, n.4, p.645-655, Apr. 2003.

WIERZBICKA, M.; ANTOSIEWICZ, D. How lead can easily enter the food chain: a study of plant roots. **Science of the total environment**, Amsterdam, v.1, p.423-429, 1993. Supplement.

CAPÍTULO 2

PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DA PARTE AÉREA E DE GRÃOS PELO FEIJOEIRO (*PHASEOLUS VULGARIS L.*) RELACIONADOS COM OS TEORES DE Cd, Pb, Cu E Zn NO SOLO EXTRAÍDOS POR ÁCIDO CÍTRICO

1 RESUMO

Metais pesados podem persistir no solo por causa da baixa mobilidade, ou serem absorvidos pelas plantas e serem incorporados na cadeia trófica. Os teores de metais pesados presentes em solos e disponíveis às plantas presentes em solos são fundamentais na avaliação do risco de entrada desses elementos potencialmente tóxicos, na cadeia alimentar. Para avaliar a disponibilidade de metais pesados às plantas, têm sido utilizados métodos químicos de extrações simples, tais como: sais neutros, ácidos, bases e agentes quelantes ou complexantes. Assim, este trabalho objetivou: avaliar os teores de Cd, Pb, Cu e Zn, solúveis em solução do quelatizante Ácido cítrico 2 % em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico – LV_d e de um Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico – LVA_h, e relacionar os teores de Cd, Pb, Cu e Zn à produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro cultivadas em casa de vegetação. Teores extraídos pelo ácido cítrico dos solos aumentam com o incremento das doses, principalmente no LV_d, de maneira geral a produção de matéria seca da parte aérea do feijoeiro foi negativamente afetada pelo metais estudados, ocorrendo o inverso com a produção de grãos.

**DRY MATERIAL PRODUCTION OF THE UPPER PART AND GRAIN
BY THE BEAN PLANT (*PHASEOLUS VULGARIS L.*) CORRELATED
WITH THE CONTENT OF Cd, Pb, Cu AND Zn ON SOIL EXTRACTED
BY CITRIC ACID**

2 ABSTRACT

Heavy metals can remain on soil due to low mobility or be absorbed by plants and incorporated to the food chain. The heavy metal contents present on soils and available to the plants are fundamental to the assessment of the incoming risk of these elements potentially toxic on food chain. To assess the availability of heavy metals to the plants, it has been used chemical methods of single extractions such as: neutral salt, acids, bases and chelating or complexing agents. Therefore, this paper aimed: assess Cd, Pb, Cu and Zn contents, soluble in chelating solution of Citric acid 2% in samples of red dystrophic Latosol – LV_d and red-yellow-humic Latosol – LVA_h, and correlate Cd, Pb, Cu and Zn contents to the production of dry material and grain by bean plants growth in greenhouse. The content extracted by citric acid of soils increase with the increment of doses, primarily on LV_d. In general, the dry material production of the bean plant upper part was negatively affected by the studied metals, occurring the opposite with the grain production.

3 INTRODUÇÃO

Os teores de metais pesados presentes na solução do solo e, portanto, disponíveis às plantas são fundamentais na avaliação do risco de entrada desses elementos potencialmente tóxicos na cadeia alimentar.

Vários trabalhos estudaram a produção de matéria seca e de grãos em solos contaminados com metais pesados. Nascimento et al. (2004) estudaram os efeitos deletérios da aplicação de doses de lodo de esgoto, sobre as características químicas de dois solos, inclusive quantidades de metais pesados adicionados e adsorvidos pelo solo, e produção de matéria seca de plantas de milho e de feijoeiro cultivadas em casa de vegetação.

Para avaliar essa disponibilidade, têm sido utilizados métodos de extrações simples, tais como: soluções de sais neutros, ácidos, bases ou de agentes quelantes ou complexantes em contato direto com amostras de solo, sob agitação (Curi et al., 2002). Vários outros extratores vêm sendo utilizados, com destaque para o Mehlich-1, uma solução duplo-ácida de HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ e a solução DTPA-TEA (ácido dietilenotriaminopentacético-trietanolamina), um agente quelatizante (Lindsay & Norwell, 1978).

Ao contrário dos demais, a solução com ácido cítrico 2 % é utilizada para extrair predominantemente as formas lábeis de macro e micronutrientes em fertilizantes, principalmente o Mn, usando a relação 1:150 entre fertilizante e extrator (Vale & Alcarde, 1999).

Carvalho et al. (2008) também estudaram a produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro em solos tratados com metais pesados e verificaram que nas doses usadas de Cu, Zn, Cd e Pb e o teores disponíveis desses metais às plantas quantificadas no solo por DTPA houve redução da

produção de matéria seca da parte aérea sendo que o Pb e Zn pouco afetaram a produção de grãos.

Alguns metais, como o **Cu**, **Zn**, Mn, e Fe são considerados essenciais aos seres vivos quando em pequenas concentrações e como tais denominados micronutrientes (Malavolta, 1994). Com relação aos elementos Bi, **Cd**, Cr, Hg, Ni, **Pb** e Sb, são considerados não-essenciais e até mesmo tóxicos, dependendo da concentração, merecendo destaque os metais Cd, Pb, Cu e Zn, que podem representar toxicidade e ser bioacumulados (Kabata-Pendias, 2002).

Os metais pesados como Hg, **Pb** e **Cd**, são perigosos nas suas formas catiônicas se ligados a cadeias curtas de átomos de carbono (Baird, 2003). Percebe-se que o termo “metais pesados” engloba elementos não metálicos em que se incluem As, At, e Sb, pela elevada densidade e o potencial de toxidez (Alloway, 1993). Esses metais pesados no solo provêm naturalmente do intemperismo das rochas de origem do solo, principalmente aquelas ricas em sulfetos, óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos, (Campos et al., 2005) de ações antropogênicas, com destaque para as atividades mineradoras por deposição atmosférica ou resultantes da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos ou inorgânicos urbanos industriais, lodo de esgoto, fertilizantes ou corretivos (Alcarde & Vale, 2003; Nascimento et al., 2004).

A solução de ácido cítrico é mais diluída, com acidez elevada, isto é pH 2,3, surgida em 1989. Desse modo, já utilizada para a análise de fósforo e de macro e micronutrientes em fertilizantes, essa solução extratora se mostra com potencial para a extração de metais pesados, principalmente em solos muito intemperizados como os Latossolos, ecossistemas naturalmente ácidos.

Alcarde & Vale (2002), demonstraram, com base nas constatações de estabilidade do ânion citrato, a habilidade que o mesmo, em condições de acidez, têm de formar complexos com cátions presentes e disponíveis, entre eles

o Ca^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Na^{+1} e Zn^{+2} . Isso indica a capacidade do extrator em solubilizar os micronutrientes metálicos.

Há necessidade de se ampliar pesquisas sobre a produção vegetal, principalmente de grãos, por plantas cultivadas em solos contaminados por metais pesados, especialmente o Cd e o Pb. Neste contexto, o teste do ácido cítrico como extrator eficiente sob acidez elevada apresenta-se como alternativa potencial a outros extratores comumente empregados. Assim, este trabalho objetivou: avaliar os teores de Cd, Pb, Cu e Zn, solúveis em solução de Ácido cítrico 2 % em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico – LV_d e de um Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico – LVA_h , e relacionar os teores de Cd, Pb, Cu e Zn à produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro cultivadas em casa de vegetação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem e preparação das amostras de solo

Foram utilizados materiais de dois solos: 1) Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d) da região de Jaguará, município de São João del Rey, MG e 2) Latossolo Vermelho Amarelo Húmico (LVA_h) do município de Barroso, MG. As amostras foram coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade. No laboratório, foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de diâmetro. Os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos materiais dos solos são mostrados na Tabela 1. O pH foi determinado na relação 1: 2,5 (solo:água) por leituras potenciométricas; Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e analisados por titulometria; H₂PO₄⁻ e K⁺ disponíveis foram obtidos com extrator Mehlich-1 e determinados, respectivamente, por colorimetria e fotometria de chama (EMBRAPA, 1997). A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) foi determinada de forma indireta, por meio de solução Shomacker-McClean-Pratt (SMP) (CaCl₂ · H₂O + K₂CrO₄ + CaC₂O₄ + trietanolamina, corrigido a pH 7,5) (Raij & Quaggio, 1983).

TABELA 1 Atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos utilizados nos experimentos

Atributos	LV _d	LVA _h
pH em água	6,1	5,4
P _{Mehlich-1} (mg dm ⁻³)	0,4	2,3
P _{rem} (mg dm ⁻³)	1,3	6,5
K (mg dm ⁻³)	11,0	19,0
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,5	1,2
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,2	0,2
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,0	1,2
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	1,7	7,9
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,7	1,5
S- SO ₄ ⁻² (mg dm ⁻³)	6,2	16,6
t (cmol _c dm ⁻³)	0,7	2,7
T (cmol _c dm ⁻³)	2,4	9,4
M %	0,0	45,0
V %	30,0	15,5
MO (dag kg ⁻¹)	2,5	3,1
B (mg L ⁻¹)	0,1	0,2
Cd _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,01	0,01
Pb _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,5	1,8
Zn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,12	0,33
Cu _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,13	0,12
Mn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,5	1,0
Fe _{DTPA} (mg dm ⁻³)	11,5	36,1
Areia (g kg ⁻¹)	13,0	44,0
Silte (g kg ⁻¹)	20,0	7,0
Argila (g kg ⁻¹)	67,0	49,0

pH em água-relação 1:2,5; t = capacidade de troca catiônica efetiva; T = capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V = índice de saturação de bases; m = índice de saturação de alumínio; MO = matéria orgânica; H + Al = extrator SMP(Schomacker MClean Pratt); S-SO₄ = extrator fosfato monocálcico acético, SB = soma de bases trocáveis; Ca-Mg-Al = extrator KCl; P e K = extrator mehlich-1; B = extrator água quente; P = fósforo remanescente.

Os experimentos foram conduzidos nos laboratórios dos Departamentos de Ciência do Solo e de Química e em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Cada unidade

experimental constou de um vaso com capacidade para 4 dm³ de solo passado em peneira de 2 mm de diâmetro. Todos os frascos contendo os materiais foram submetidos a duas incubações com soluções contendo os metais em estudo, por um período total de sessenta dias, sob condição de umidade equivalente a 60 % do volume total de poros (VTP) (Freire et al., 1980). Na primeira incubação, as doses dos metais pesados utilizados neste experimento foram as seguintes: Cd: 0; 5; 10 e 20 mg dm⁻³; Pb: 0; 125; 250 e 500 mg dm⁻³; Cu: 0; 1,5; 4,5 e 13,5 mg dm⁻³; Zn: 0; 6; 18 e 54 mg dm⁻³. As doses de Cd e Pb foram escolhidas levando-se em conta valores capazes de “intoxicar sem eliminar” as plantas durante o cultivo (Malavolta, 1980). Quanto ao Cu e ao Zn, elementos essenciais à nutrição das plantas, os valores das doses utilizadas foram múltiplos dos teores que devem existir nos solos em geral para garantir uma adequada nutrição: 1,5 mg dm⁻³ de Cu e 5 mg dm⁻³ de Zn (Malavolta, 1980). Foram utilizados sais p.a como fontes dos elementos contaminadores: Cd(NO₃)₂.4H₂O ; Pb(NO₃)₂ ; Cu(NO₃)₂.3H₂O e Zn(NO₃)₂.4H₂O. Após a aplicação dos metais, as amostras foram incubadas em sacos de polietileno por um período de 30 dias, com o solo mantido sob nível de umidade equivalente a 60 % do VTP (volume total de poros). Decorridos trinta dias da primeira incubação, foi feita a fertilização básica das unidades experimentais diferencialmente para cada tipo de solo, de acordo com o teor individual de argila (Tabela 1). Para o LV_d foram aplicados: 80 mg dm⁻³ de N; 100 mg dm⁻³ de K; 350 mg dm⁻³ de P; 40 mg dm⁻³ de S; 0,81 mg dm⁻³ de B; 3,6 mg dm⁻³ de Mn; e 0,15 mg dm⁻³ de Mo. Para o LVA_h, foram aplicados: 80 mg dm⁻³ de N; 100 mg dm⁻³ de K; 250 mg dm⁻³ de P; 40 mg dm⁻³ de S; 0,81 mg dm⁻³ de B; 3,6 mg dm⁻³ de Mn e 0,15 mg dm⁻³ de Mo. Em ambos os solos foi aplicado calcário dolomítico suficiente para manter em 4:1 a relação Ca:Mg. Os sais p.a. usados nessa etapa foram: NH₄NO₃; H₃PO₄; K₂SO₄; H₃BO₃; MnSO₄.H₂O; (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O e calcário dolomítico calcinado e micropulverizado {CaO = 35 % MgO = 14 %, PRNT (poder relativo de

neutralização total) = 100 %}. Os cálculos referentes à fertilização básica foram feitos considerando-se 3,7 dm³ de amostras de solo. Em seguida foi iniciada a segunda incubação sob condição de umidade equivalente a 60 % do VTP. Os resultados analíticos das amostras compostas dos solos obtidos após a segunda incubação são apresentados na Tabela 2. Para avaliar a biodisponibilidade dos metais realizou-se o cultivo com o feijão (*Phaseolus vulgaris* L, cultivar ESAL 693), foram colocados 5 sementes por vaso. Após a germinação das sementes realizou-se o desbaste deixando 3 plantas por vaso.

TABELA 2 Atributos químicos e físicos dos solos após a aplicação dos tratamentos e fertilização básica

Características	Doses de Cd aplicadas (mg dm^{-3})							
	LV _d				LVA _h			
	0	5	10	20	0	5	10	20
pH em água	7,2	7,0	6,9	7,2	6,1	6,2	6,3	6,3
P _{mehlich-1} (mg dm^{-3})	13,6	15,4	14,5	14,5	55,5	54,0	57,0	55,5
Prem (mg dm^{-3})	2,2	2,7	2,6	2,2	13,6	12,9	13,2	12,9
Ca (cmolc dm^{-3})	3,2	3,2	3,4	3,2	2,2	1,9	2,0	2,0
K (mg dm^{-3})	106,0	100,0	98,0	72,0	89,0	90,0	90,0	92,0
Mg (cmolc dm^{-3})	0,9	0,7	0,7	0,9	0,5	0,6	0,6	0,5
Al ³⁺ (cmolc dm^{-3})	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm^{-3})	1,0	1,1	1,2	1,1	6,3	6,3	6,5	6,3
SB (cmolc dm^{-3})	3,2	3,0	2,7	2,8	2,1	2,0	2,1	2,1
t (cmolc dm^{-3})	3,2	3,0	2,7	2,8	3,0	3,0	3,1	3,0
T (cmolc dm^{-3})	4,2	4,1	3,9	3,9	8,4	8,3	7,7	8,4
V %	76,0	72,9	68,8	71,6	25,3	24,4	27,6	25,4
M%	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	4,0	3,0	3,0
MO (g kg^{-1})	1,9	2,0	1,8	1,8	2,6	3,0	2,9	3,0
Cd _{DTPA} (mg dm^{-3})	0,01	0,36	1,26	3,73	0,01	1,1	3,2	8,1

Características	Doses de Pb aplicadas (mg dm^{-3})							
	LV _d				LVA _h			
	0	125	250	500	0	125	250	500
pH em água	7,2	7,2	7,1	6,6	6,4	6,1	6,3	6,0
P _{mehlich-1} (mg dm^{-3})	13,6	14,1	14,1	15,0	55,5	57,0	65,4	60,2
Prem (mg dm^{-3})	2,2	2,4	2,2	2,6	13,6	13,6	14,0	11,8
Ca (cmolc dm^{-3})	3,2	3,2	3,0	3,2	2,1	1,9	2,0	2,0
K (mg dm^{-3})	106,0	103,0	106,0	108,0	89,0	84,0	97,0	105,0
Mg (cmolc dm^{-3})	0,9	0,7	0,7	0,9	0,5	0,5	0,4	0,5
Al ³⁺ (cmolc dm^{-3})	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm^{-3})	1,0	1,1	1,1	1,1	6,3	6,3	6,3	6,3
SB (cmolc dm^{-3})	3,0	3,0	3,0	3,2	2,1	2,2	2,3	2,5
t (cmolc dm^{-3})	3,2	3,0	3,0	3,2	3,0	3,2	3,2	3,5
T (cmolc dm^{-3})	4,2	4,1	4,1	4,2	8,4	8,5	8,6	8,8
V %	76,0	72,9	73,0	76,0	25,3	26,2	26,3	28,2
M%	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	3,0	4,0
MO (g kg^{-1})	1,9	2,0	1,8	2,1	2,6	3,0	3,0	2,9
Pb _{DTPA} (mg dm^{-3})	0,43	63,94	184,46	311,67	2,81	58,31	222,69	322,5

...continua...

“TABELA 2, Cont.”

Características	Doses de Cu aplicadas (mg dm ⁻³)							
	LV _d				LVA _h			
	0	1,5	4,5	13,5	0	1,5	4,5	13,5
pH em água	7,2	7,3	7,3	7,2	6,2	6,1	6,3	6,2
P _{mehlich-1} (mg dm ⁻³)	13,6	13,6	15,4	14,1	55,5	51,1	51,1	57,0
Prem (mg dm ⁻³)	2,2	2,0	2,0	2,0	13,6	13,2	12,9	14,3
Ca (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,4	3,5	3,4	2,1	2,0	2,2	2,0
K (mg dm ⁻³)	106,0	95,0	105,0	106,0	89,0	94,0	92,0	83,0
Mg (cmolc dm ⁻³)	0,9	0,8	0,9	1,0	0,5	0,5	0,6	0,6
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm ⁻³)	1,0	1,1	1,1	1,1	6,3	6,3	6,3	6,3
SB (cmolc dm ⁻³)	3,0	2,9	3,2	3,2	2,1	2,1	2,1	2,1
t (cmolc dm ⁻³)	3,2	2,9	3,2	3,2	3,0	3,1	3,0	3,1
T (cmolc dm ⁻³)	4,2	4,0	4,3	4,3	8,4	8,4	8,4	8,4
V %	76,0	72,8	74,2	74,2	25,3	25,4	25,4	25,1
M%	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	4,0	4,0	3,0
MO (g kg ⁻¹)	1,9	2,2	2,1	2,2	3,0	2,9	3,0	3,0
Cu _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,12	0,25	0,47	1,61	0,15	0,26	0,54	2,38

Características	Doses de Zn aplicadas (mg dm ⁻³)							
	LV _d				LVA _h			
	0	6	18	54	0	6	18	54
pH em água	7,2	7,4	7,4	7,2	6,1	6,2	6,2	6,3
P _{mehlich-1} (mg dm ⁻³)	13,6	13,6	13,6	16,4	55,5	58,6	63,6	58,6
Prem (mg dm ⁻³)	2,2	2,2	2,0	2,2	13,6	14,3	15,6	13,2
Ca (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,0	3,2	3,5	2,2	2,0	2,1	2,0
K (mg dm ⁻³)	106,0	95,0	103,0	108,0	89,0	103,0	97,0	98,0
Mg (cmolc dm ⁻³)	0,9	0,8	0,8	1,0	0,6	0,6	0,5	0,5
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,5	0,5
H + Al (cmolc dm ⁻³)	1,0	1,0	1,1	1,1	6,3	6,3	6,3	6,3
SB (cmolc dm ⁻³)	3,0	2,9	3,0	3,2	2,1	2,2	2,2	2,3
t (cmolc dm ⁻³)	3,2	2,9	3,0	3,2	3,0	3,1	3,1	3,2
T (cmolc dm ⁻³)	4,2	3,9	4,1	4,3	8,4	8,5	8,4	8,6
V %	76,0	74,6	72,9	74,3	25,3	25,5	25,4	26,3
M%	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	3,0	4,0	3,0
MO (dag kg ⁻¹)	1,9	2,2	2,1	2,0	2,6	3,0	2,9	3,0
Zn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,13	0,67	2,84	9,55	0,33	1,32	4,01	10,18

pH em água-relação 1:2,5; t = capacidade de troca catiônica efetiva; T = capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V = índice de saturação de bases; m = índice de saturação de alumínio; MO = matéria orgânica; H + Al = extrator SMP(Schomacker MClean Pratt); S-SO₄ = extrator fosfato monocalcico acético, SB = soma de bases trocáveis; Ca-Mg-Al = extrator KCl; P e K = extrator mehlich-1; B = extrator água quente; P_{rem} = fósforo remanescente.

4.2 Avaliação do experimento

Ao final do ciclo vegetativo as plantas foram colhidas e separadas em parte aérea, vagens e sistema radicular, secas em estufa (65-70°C), pesadas e moídas, sendo os teores de Cu, Zn, Pb e Cd da matéria seca da parte aérea (MSPA) e dos grãos dosados utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica, Carl Zeiss Jena AAS 4, com chama de gás acetileno e lâmpadas de cátodo oco: Cd (228,8 nm, fenda de 0,5) ; Pb (217 nm, fenda de 1,0) ; Cu (324,8 nm, fenda de 0,5) e Zn (213,9 nm, fenda de 0,5). Nesta pesquisa a produção de MSPA e de grãos foram comparadas com os teores de Cd, Pb, Cu e Zn presentes dos solos após a segunda incubação, extraídos pela solução Ácido cítrico 2 % , utilizando-se uma relação solo:extrator igual a 1:5 (Vale & Alcarde, 1999).

4.3 Extração com ácido cítrico

Após um período de 30 e 60 dias da aplicação das doses, foram transferidos de cada tratamento, 10 cm³ de terra fina seca ao ar (TFSA) para frascos de vidro, juntamente com 50 mL da solução extratora de ácido cítrico. A solução de ácido cítrico a 2 % (AC) foi preparada dissolvendo-se 20,0 g de ácido cítrico cristalizado em água destilada. Transferiu-se para balão volumétrico de 1 L e completou-se o volume com água destilada (Vale & Alcarde, 1999).

Após agitação mecânica (velocidade de 240 rpm) por uma hora, filtrou-se a solução e procedeu-se à análise de Cd, Pb, Cu e Zn, por espectrofotometria de absorção atômica.

4.4 Delineamento experimental e estatístico

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), arranjado em um esquema fatorial (2 x 4), sendo dois solos (Latosolo Vermelho Distrófico e Latossolo Vermelho-Amarelo-Húmico) e quatro doses para cada metal: Cd: 0; 5; 10 e 20 mg dm⁻³ ; Pb: 0, 125; 250 e 500 mg dm⁻³ ; Cu:

0; 1,5 ; 4,5 e 13,5 mg dm⁻³ e Zn: 0; 6; 18 e 54 mg dm⁻³, com quatro repetições para cada tratamento. Os resultados de valores médios de quatro repetições foram submetidos ao teste de Tukey utilizando-se o programa SANEST (Zonta & Machado, 1991).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos da Figura 1 relacionam de Cd extraídos no LV_d e no LVA_h (a) com a produção de MSPA (b) e de grãos (c) pelo feijoeiro.

5.1 Cádmi

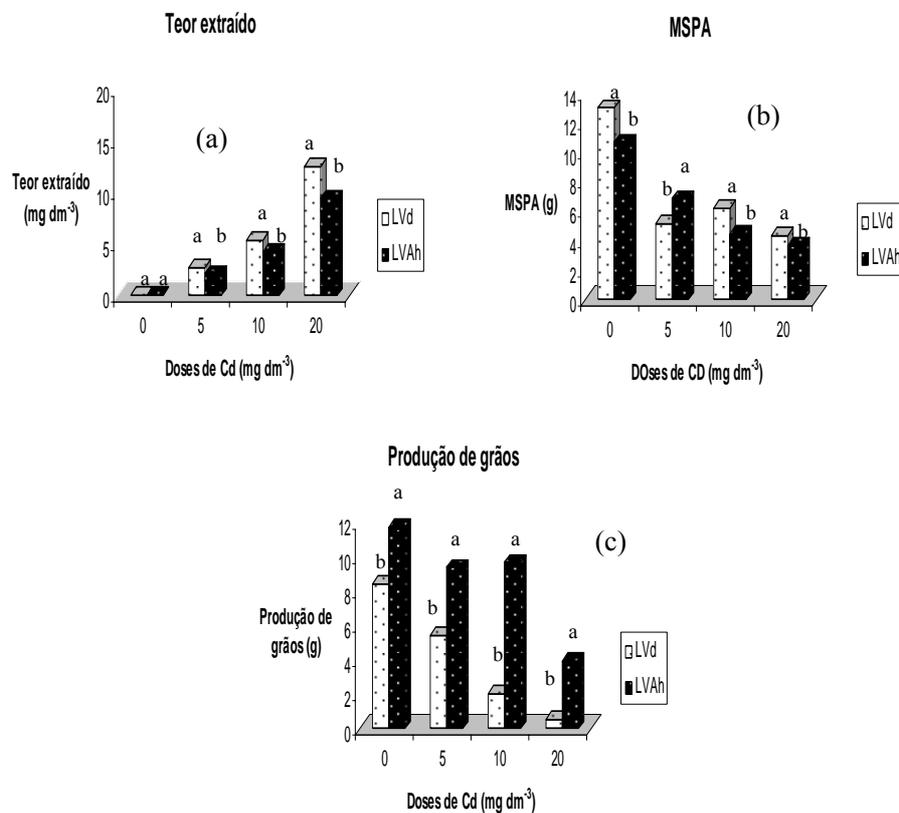


FIGURA 1 Teores de Cd solúveis no extrator Ácido cítrico 2 % (a), produção de matéria seca (b) e de grãos (c) pelo feijoeiro cultivado em dois solos, em função das doses de Cd aplicadas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Em relação aos teores de Cd extraídos com ácido cítrico (Figura 1a) ocorreu maior extração no LV_d que foi de 12,55 mg dm⁻³ (62,7 %) e do LVA_h foi de 9,52 mg dm⁻³ (47,6 %), considerando a maior dose aplicada que foi de 20 mg dm⁻³. Carvalho et al. (2008) encontraram comportamento semelhante em relação ao pH quando comparam a produção de MSPA e de grãos de plantas de feijoeiro com os teores de metais pesados solúveis em outro complexante, o DTPA. Verifica-se que os valores de pH da Tabela 2, estão entre 7 e 7,2 para o LV_d, que coincidem com os maiores teores extraídos (Figura 1a), enquanto para o LVA_h, com pH entre 6,1 e 6,3 (Tabela 2), ocorre uma menor extração. Esse fato pode também ser observado em relação ao pH das amostras de solo nativo, sem qualquer tratamento químico (Tabela 1) que foi de 6,1 para LV_d e 5,4 para LVA_h.

O Cd é fracamente adsorvido à matéria orgânica, argilominerais e óxidos de Fe e Al em pH inferior a 6,0 (McBride, 1994). Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato das superfícies de troca, notadamente aquelas contendo grupamentos carboxilatos, no caso da matéria orgânica e hidroxilas nos óxidos de Fe e Al, sofrerem desprotonação com a conseqüente geração de cargas negativas (Krishnamurti & Naidu, 2003). Essa é a dinâmica dos Latossolos, um material cujas superfícies de troca são dependentes de pH. Para o LVA_h, pH entre 6,1 e 6,3 (Tabela 2), parece que a matéria orgânica (MO) influenciou a retenção do Cd, já que no mesmo houve uma menor extração conforme os dados da Figura 1a.

Com relação à influência da MO na retenção de metais, de um modo geral, cabe ressaltar a dificuldade de comparação entre os vários trabalhos existentes na literatura. Isso porque, a MO apresenta diversos grupamentos funcionais reativos, isto é, com diferentes capacidades de doar elétrons e como tais, responsáveis pela retenção diferenciada de metais, como é o caso das aminas, iminas, carboxilas, fenóis, álcoois e sulfidrilas. Assim, é razoável

admitir que o comportamento da MO na adsorção de metais será distinto quando for estudado em diferentes tipos de solo, com diferentes tipos de MO, como é o caso da presente pesquisa.

Em relação à produção de matéria seca da parte aérea pela plantas cultivadas (Figura 1b), observa-se que esse parâmetro foi fortemente afetado a partir da dose 5 mg dm^{-3} .

Comparando-se o tratamento-controle (0 mg dm^{-3} de Cd) e a dose máxima aplicada do metal, Figura 1b observou-se o seguinte: para LV_d , no tratamento-controle houve uma produção de 13,1 g, caindo para 4,4 g no tratamento que recebeu a dose máxima, ou seja, 20 mg dm^{-3} , variando portanto em torno de 66,5 % a queda na produção de MSPA. Para o LVA_h , o tratamento-controle apresentou uma produção de 10,7 g, enquanto aquele que recebeu a maior dose (20 mg dm^{-3}) caiu para 3,7 g, variando em 65,5 % a queda de produção (Figura 1b).

Consultando a Figura 1c, encontra-se a relação das doses aplicadas e a produção de grãos. Observa-se que há queda na produção de grãos à medida que se aumentam as doses aplicadas. No LV_d , considerando as dose 5, 10 e 20 mg dm^{-3} , o decréscimo de produção foi de 35,0 % , 75,0 % e 93,0 %, respectivamente, sendo que neste solo houve maior extração do metal pelo AC 2%. Já no LVA_h , comparando-se o teor extraído de Cd pelo ácido cítrico 2% (Figura 1a) que foi menor do que no LV_d , a produção de grãos decresceu linearmente do tratamento-controle para a dose de 20 mg dm^{-3} , tendo uma redução de 66,0 %. No LV_d , a queda da produção de grãos, comparando os dois extremos das doses, foi de 93,0 %. Percebe-se que embora altamente nocivo às plantas nos dois solos, os efeitos do Cd foram mais evidentes nas plantas cultivadas no material de solo mais pobre em matéria orgânica e mais rico em argila, ou seja, no LV_d .

A redução de MSPA e de grãos nas plantas contaminadas com Cd ocorre provavelmente em função da exposição de vegetais ao Cd provocar severas mudanças, por exemplo, na taxa fotossintética (Seregin & Ivanov, 2001).

5.2 Chumbo

Os gráficos da Figura 2 relacionam de Pb extraídos no LV_d e no LVA_h (a) com a produção de MSPA (b) e de grãos (c) pelo feijoeiro.

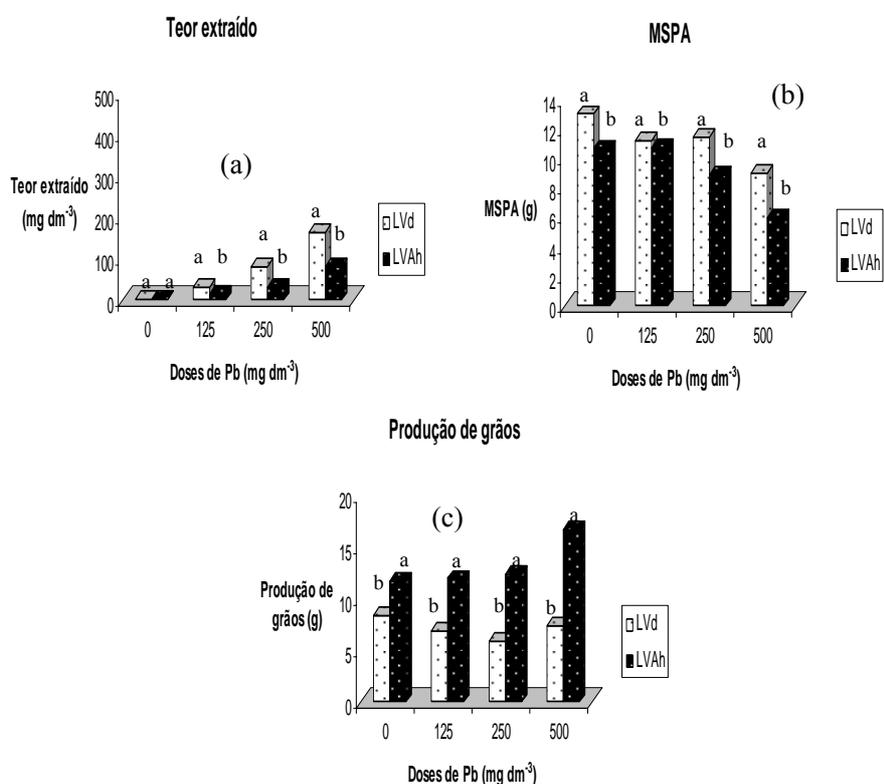


FIGURA 2 Teores de Pb solúvel no extrator ácido cítrico 2 % (a), produção de matéria seca da parte aérea (b) e de grãos (c) pelo feijoeiro cultivado em dois solos, em função das doses de Pb aplicadas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Os teores de Pb extraídos pela solução de ácido cítrico apresentaram acréscimos significativos com o aumento da dose de chumbo aplicada (Figura 2a), com pequenas diferenças estatísticas nos dois solos, sendo que para a maior dose aplicada o ácido cítrico 2 % extraiu cerca de 25,0 % a 33,0 % do Pb aplicado no LV_d e 12,0 % a 16 % no LVA_h. Esses resultados também demonstram que o Pb pode ser considerado um dos metais pesados menos móveis no solo tal como observado por Pierangeli et al., 2001.

Em geral, o pH deve exceder 6,5 a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade de metais pesados (Pierangeli et al., 2005).

Tanto no LVA_h amostrado no campo (Tabela 1) quanto naquele que recebeu fertilização básica (Tabela 2) o pH oscilou de 5,4 a 6,4, tendendo à neutralidade ou baixa acidez. Nesse contexto, o pH parece justificar a menor mobilidade (ou menor disponibilidade) do Pb em solução no LVA_h que no LV_d.

No LV_d a maior quantidade de Pb extraído pode ser devido ao fato deste solo apresentar incremento de CTC. Afinal, em “condições de vaso”, onde não existem as perdas por percolação, não só o Pb, mas qualquer elemento permanece mais na solução do solo, estando desse modo, mais disponível às plantas (Naidu et al, 1994).

Para a produção de MSPA no LV_d, (Figura 2b), houve queda à medida que se aumentou a dose do metal, tendo uma variação de 31,0 % entre o tratamento-controle e a maior dose aplicada (500 mg dm⁻³). Para o LVA_h a dose 125 mg dm⁻³ parece ter afetado pouco a produção de MSPA, enquanto a dose de 500 mg dm⁻³ provocou decréscimo de 44,0 % na produção.

Conforme a Figura 2c, que mostra o comportamento da produção de grãos, o efeito do Pb; na dose 125 mg dm⁻³ houve uma queda de 18,5 % na produção para LV_d e um acréscimo de 2,5 % para LVA_h; na dose 250 mg dm⁻³, o LV_d apresentou uma queda de aproximadamente 30,0 %, enquanto no LVA_h a mesma dose aplicada não afetou a produção de grãos, ocorrendo um aumento de

cerca 6,0 % em relação ao tratamento-controle. Pode-se notar que, entre as doses 250 mg dm⁻³ e 500 mg dm⁻³, houve um aumento da produção de grãos para os dois tipos de solos.

Apesar dos teores de Pb extraídos pelo ácido cítrico 2 % serem elevados, parece razoável admitir que o metal estivesse pouco disponível às plantas ou que suas raízes atuaram como um filtro natural, limitando a translocação deste elemento para a parte aérea, fato constatado por Oliveira et al. (2005), em estudos semelhantes realizados em plantas de arroz cultivadas em solos que receberam lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco. Nesses estudos os teores de metais pesados nas folhas e nas raízes foram superiores aos dos grãos.

Síntese e caracterização recentes de quelatos de Cu, Zn, Cd e Pb com o quelatizante octadentado DTPA mostraram tratar-se de estruturas com elevado impedimento estérico (Silva et al., 2007a). Considerando que o DTPA assemelha-se muito aos aminoácidos presentes na seiva das plantas, parece razoável atribuir a baixa translocação de metais pesados, notadamente o Pb à formação de estruturas semelhantes nas plantas. Embora tratando-se de um ligante tridentado, aparentemente menos potente que o DTPA como doador de elétrons aos metais, os dados discutidos nesta pesquisa mostram que os quelatos do ácido cítrico também mobilizam-se com dificuldade nas plantas. Diferentemente do DTPA, que exige pHs mais elevados para desprotonar suas carboxilas, o ácido cítrico complexa-se facilmente em condições de maior acidez, sendo essa uma aparente vantagem do mesmo em relação ao DTPA.

5.3 Cobre

Os gráficos da Figura 3 relacionam de Cu extraídos no LV_d e no LVA_h (a) com a produção de MSPA (b) e de grãos (c) pelo feijoeiro.

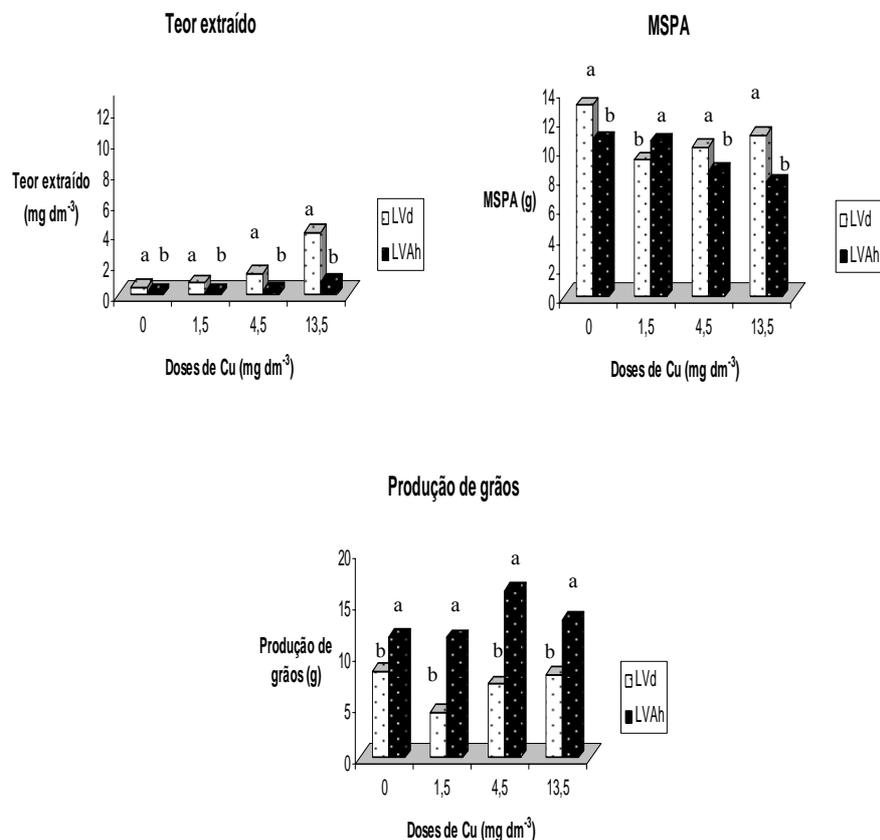


FIGURA 3 Teores de Cu solúvel no extrator ácido cítrico 2 % (a), produção de matéria seca da parte aérea (b) e de grãos (c) pelo feijoeiro cultivadas em dois solos, em função das doses de Cu aplicado. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Para o cobre (Figura 3a), observa-se que ocorre um aumento dos teores extraídos pelo AC 2 % em função do aumento das doses aplicadas nos dois tipos de solos amostrados. Entre o tratamento-controle e todas as doses aplicadas a extração foi maior no LV_d, estando disponível para as plantas 52,6 % do metal na dose 1,5 mg dm⁻³, 31,5 % para a dose 4,5 mg dm⁻³ e 30,6 % na dose 13,5 mg

dm^{-3} . No LVA_h , a disponibilidade do metal ficou em torno de 12,6 % para dose $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$, 6,4 % para dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$ e 6,1 % para a dose $13,5 \text{ mg dm}^{-3}$ permanecendo o restante do Cu aplicado retido no solo. Como acontece com a maioria dos metais pesados, pH, CTC, MO, além da composição física, outros atributos químicos e mineralógicos do solo parecem ter contribuído decididamente para a dinâmica desse metal no solo. Conforme a Tabela 1 (amostra de campo) o pH era de 6,1 para LV_d e 5,4 para LVA_h ; após fertilização básica (Tabela 2), o pH teve um acréscimo alcançando um patamar ligeiramente básico de 7,3 para o LV_d e de 6,3 para o LVA_h .

O comportamento do pH parece concordar com as observações de Martinez e Motto (2000), segundo os quais o pH em torno de 5,3 é um indicador de limiar de toxidez do Cu para as plantas. Abaixo desse valor, o Cu torna-se muito móvel e bastante disponível à absorção na solução do solo. Os pHs mais elevados decorrentes da fertilização básica (Tabela 2) podem ter contribuído para imobilizar o Cu por quelatização, fato que, aparentemente explica os baixos teores extraídos pelo ácido cítrico 2%, principalmente no LVA_h (Figura 3a).

A afinidade do Cu por solos, de um modo geral pode ser atribuída à sua forte tendência à hidrólise que gera complexos carregados, fortemente atraídos por superfícies de troca ou por ligantes solúveis na fase líquida dos solos (McBride, 1994).

A CTC efetiva do LV_d aumentou consideravelmente quando o solo nativo (Tabela 1) recebeu a fertilização básica (Tabela 2), passando de $0,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para valores em torno de $3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. A mesma comparação (Tabelas 1 e 2) feita para o LVA_h mostra que a fertilização básica pouco alterou o referido parâmetro. Portanto, parte do baixo poder extrativo do ácido cítrico em ambos os solos parece estar ligado às suas elevadas CTCs verificadas após a fertilização básica.

A complexação do cobre pela MO do solo é mais forte entre os metais de transição divalentes, como é o caso do Cu^{2+} . A imobilidade do Cu normalmente é atribuída à formação de complexos orgânico-metálicos estáveis e de baixa solubilidade (McBride, 1994) e além da complexação por substâncias orgânicas podendo a imobilidade do Cu também ser devida a sua ligação com frações não-trocáveis do solo (Matos et al., 1996).

Na Figura 3b observa-se o comportamento da MSPA em função das doses de Cu aplicadas. No LVA_h a partir da dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$ houve um decréscimo na produção de MSPA, que pode ter ocorrido por estar o elemento pouco disponível em solução para as plantas em relação às doses aplicadas. Infere-se daí que a baixa disponibilidade, ou teor extraído pelo ácido cítrico 2 % (Figura 2a), foi suficiente para suprir as necessidades de Cu das plantas. Para o LV_d , em todas as doses aplicadas observou-se uma queda na produção de MSPA, ocorrendo uma variação de 15,5 % comparando o tratamento-controle com a maior dose aplicada.

O que se observa também no LV_d é que a medida que se aumenta a dose de Cu aplicado no solo, não diminui a produção de MSPA; parece que com o aumento da dose aplicada, foi incrementando o teor de Cu disponível às plantas, sendo assim suficiente para nutrir as plantas sem provocar intoxicação.

No LVA_h a partir do tratamento-controle houve um aumento da produção de grãos em todas as doses aplicadas, variando de 11,7 g no tratamento-controle, para 16,2 g na dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$, sendo maior incremento observado na produção, cerca de 45,0 %. O aumento de 14,2 % verificado para a dose $13,5 \text{ mg dm}^{-3}$ em comparação ao tratamento-controle, foi menor quando comparado com a produção na dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$. Com relação ao LV_d houve variações distintas para as doses aplicadas, sendo que somente na dose $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$, ocorreu uma queda mais brusca, cerca de 48,0 %. A partir da dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$ houve uma menor queda produção de grãos, quando comparados com a

dose 1,5 mg dm⁻³, sendo que a produção foi bem próxima aos valores observados no tratamento-controle.

5.4 Zinco

Os gráficos da Figura 4 relacionam de Zn extraídos no LV_d e no LVA_h (a) com a produção de MSPA (b) e de grãos (c) pelo feijoeiro.

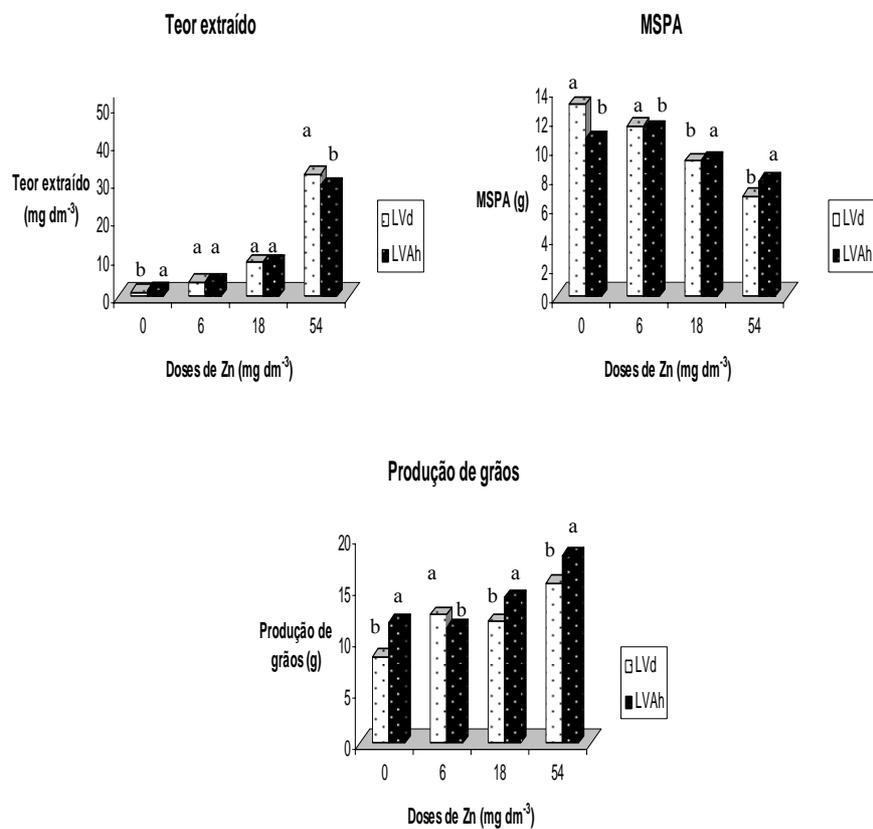


FIGURA 4 Teores de metais solúveis no extrator ácido cítrico 2 % (a), produção de matéria seca da parte aérea (b) e de grãos (c) pelo feijoeiro cultivado em dois solos, em função das doses de Zn aplicadas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Os teores de Zn solúveis no AC (Figura 4a) em função das doses foram semelhantes nos dois solos. Embora próximos, demonstram uma considerável capacidade de retenção do metal pelos dois solos já que foram estimados a partir da dose máxima aplicada, de 54 mg dm^{-3} . Esses números indicam que cerca de 54,0 % a 59,0 % da maior dose foram extraídos pelo ácido cítrico 2 % sendo a maior parte do Zn aplicado nos dois solos disponíveis às plantas.

A retenção do Zn parece estar associada à matéria orgânica e à natureza da fração argila dos solos (Tabela 1). Os valores $3,1$ e $2,5 \text{ g kg}^{-1}$ de MO para o LVA_h e o LV_d, respectivamente, parecem indicar, não importando o estágio de decomposição do material vegetal de origem, a presença de radicais orgânicos carboxilados, sulfurados e nitrogenados, potenciais doadores de elétrons ao Zn em reações ácido-base de Lewis de formação de quelatos. Estes, devido à estabilidade, permanecem adsorvidos às superfícies sólidas dos solos utilizados neste trabalho, tanto nas amostras naturais de campo (Tabela 1), quanto no material que recebeu os tratamentos experimentais e a fertilização básica para plantio (Tabela 2). Há um predomínio de espécie Zn^{2+} no solo desde que o pH seja menor que 8, enquanto que em valores maiores prevalecem íons do tipo $[\text{ZnOH}]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ e $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ (McBride, 1994). Quando o pH do solo aumenta, o Zn é mais adsorvido pelos óxidos e oxi-hidróxidos de Fe e de Al (McBride, 1994).

Esperava-se uma maior retenção de Zn no LVA_h devido ao maior teor de MO (tabela1); entretanto é razoável admitir ter havido nesse solo uma preferência maior do Zn pelo ácido cítrico como ligante do que pelos radicais complexantes do material orgânico. A preferência parece ser; devido do fato da molécula do complexante ser melhor doadora de elétrons que quaisquer outros grupos funcionais da matéria orgânica, provavelmente por possuir três carboxilas em cada molécula.

A redução da produção de MSPA pelas plantas cultivadas no LVA_h, correspondeu a uma variação de 20,8 %. Quanto ao LV_d, o percentual de redução da MSPA, foi de 36,5 % comparando-se as doses máximas e mínima de Zn aplicadas (Figura 4b). Desses números parece lógico deduzir prejuízos às plantas provocados por um excesso de Zn no solo, entretanto, pode-se considerar insignificante a perda de MSPA no LVA_h e LV_d com a dose de 6 mg dm⁻³ de Zn, valor próximo do teor ideal no solo desse elemento essencial às plantas (Figura 4b) (Malavolta, 1980).

Os dados da Figura 4c relacionando as doses crescentes de Zn nos solos com a produção de grãos pelo feijoeiro, confirmam que a redução da MSPA das plantas pelo incremento das doses do metal não correspondeu a uma diminuição da produção de grãos como era esperado. Pelo contrário, os ajustes matemáticos para os dois solos, muito semelhantes entre si, mostram aumento da produção de grãos, apesar da diminuição da MSPA.

6 CONCLUSÕES

Os teores Zn, Cu, Cd e Pb extraídos pelo AC 2 % aumentaram com o incremento das doses aplicadas nos solos, sendo que no LV_d ocorreu maior teor extraído desses metais.

De maneira geral com a elevação das doses de Cd, Pb, Cu e Zn houve redução na produção de matéria seca da parte aérea. O que não foi refletido na produção de grãos de feijoeiro, exceto para o Cd, em ambos os solos.

Solução de ácido cítrico 2% complexa facilmente Cd, Pb Cu e Zn em solos sob condições mais severas de acidez (pH < 5,5).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCARDE, J.C.; VALE, F. Extratores para avaliar a disponibilidade de zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.26, n.3, p.655-662, ago. 2002.
- ALCARDE, J.C., VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.27, n.2, p.363-372, mar./abr. 2003.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: J. Wiley, 1990.
- ALLOWAY, B.J. **Soil processes and the behaviour of metals**. Glasgow: Black Academic e Professional, 1993.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.
- CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.4, p.361-367, abr. 2005.
- CARVALHO, A.V.S.; CARVALHO, R.; FURTINI NETO, A.E.; ABREU, C.M.P. Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas e solos tratados com metais pesados. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.5, p.949-955, ago. 2008.
- COTTA, J.A.; RESENDE, M.O.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, p.40-45, jan./fev. 2006.
- CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ, V. **Tópicos em ciência do solo**. Lavras: UFLA, 2002.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997.

FREIRE, J.C.; RIBEIRO, M.A.V.; BAHIA, V.G.; LOPES, A.S.; AQUINI, L.H. Resposta do milho cultivado em casa de vegetação a níveis de água em solos da região de Lavras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.4, n.1, p.5-8, fev. 1980.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.3, p.378-386, maio/jun. 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC, 2002. 331p.

KRISHNAMURTI, G.S.R.; NAIDU, R. Solid solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.113, n.1, p.17-30, Apr. 2003.

LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M.B.; SUPP, V.; ROBERGE, F.D.; BARRERA, P.B. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método tessier. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.6, p.734-742, nov./dez. 2001.

LINDSAY, W.L.; NORWELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America**, Madison, v.42, n.3, p.421-428, May 1978.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental, metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994.

MARTINEZ, C.E.; MOTTO, H.L. Solubility of lead zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Polluent**, Barking, v.107, n.1, p.153-158, Jan. 2000.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.20, n.3, p.379-386, out. 1996.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994, 406p.

MILLER, J.E.; HASSETT, J.J.; KOEPPE, D.E. Uptake of cadmium by soybeans as influenced by soil cation exchange capacity, pH, and available phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, New York, v.5, n.2, p-157-160, Feb. 1976.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006.

NASCIMENTO, C.W.A.; BARROS D.A.S.; MELO, E.E.C.; OLIVEIRA, A.B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.28, n.2, p.385-392, abr. 2004.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.do; MARQUES, V.S., MAZUR, N. Efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.29, n.1, p.17-25, jan./fev. 2005.

PAIM, L.A.; CARVALHO, R.; ABREU, C.M.P.; GUERREIRO, M.C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de contaminação. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, p.28-33, jan./fev. 2006.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.29, n.4, p.523-532, jul./ago. 2005.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.25, n.2, p.279-288, maio. 2001.

RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agronomico, 1983. 16p. (Circular Técnica).

SEREGIN, L.V.; IVANOV, V.B. Physiological aspects of cadmium and lead toxic effects on higher plants. **Russian Journal of Plant Physiology**, New York, v.48, n.4, p- 523-531, July 2001.

SILVA, V.L.; CARVALHO, R.; FREITAS, M.P.; TORMENA, C.F.; MELO, W.C. Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. **Structural Chemistry**, Deerfield Beach, v.18, n.5, p.605-609, Oct. 2007a.

SILVA, V.L.; CARVALHO, R.; FREITAS, M.P.; TORMENA, C.F.; MELO, W.C. Structural determination of Zn and Cd-DTPA complexes: MS, infrared, ¹³C NMR and theoretical investigation. **Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v.68, n.5, p.1197-1200, Dec. 2007b.

TATE, R.L. **Mineral availability and soil organic matter**. Malabar: Krieger, 1992.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.23, n.2, p.441-451, maio 1999.

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A. **Manual do SANEST: Sistema de Análise Estatística para microcomputadores**. Pelotas: UFPEL, 1991. 102p.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DAS RELAÇÕES SOLO:EXTRATOR (ÁCIDO CÍTRICO) EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS COM Cd E Pb

1 RESUMO

Extratores químicos específicos são usados para a avaliação do grau de contaminação do solo por metais pesados. São soluções salinas, ácidas ou de agentes quelantes cuja capacidade extratora, quando em contato com amostras do solo, deve-se relacionar com a extração feita naturalmente pelas plantas cultivadas nesses ambientes. Os vários métodos existentes para a análise de metais pesados no solo são bastante questionáveis, pois não apresentam resultados idênticos para o mesmo solo ou solos diferentes, dificultando comparações e calibrações analíticas. A solução com ácido cítrico 2 % é utilizada para extrair predominantemente as formas lábeis de macro e micronutrientes em fertilizantes, principalmente o Mn, usando a relação 1:150 entre fertilizante e extrator. A solução de ácido cítrico é mais diluída, com acidez elevada, isto é pH 2,3. Assim, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência do extrator ácido cítrico 2 % em três diferentes relações solo:extrator, 1:5 , 1:10 e 1:15 na avaliação de metais pesados disponíveis para o feijoeiro cultivado em casa de vegetação em dois solos, Latossolo vermelho distrófico e Latossolo vermelho-amarelo-húmico submetidos a doses crescentes de Cd e Pb. A solução 1:5 é a comumente empregada nas determinações de micronutrientes em solos agrícolas enquanto as demais visam comparar os efeitos da diluição no processo extrativo. O teor de Cd e Pb extraído é maior em todas as relações solo:extrator no LV_d, O teor de Cd, por apresentar maiores valores de pH. E o teor de Pb devido a menor quantidade de matéria orgânica. Para o Cd nenhuma relação solo:extrator apresentou comportamento semelhante ao da planta no LV_d. No LVA_h a relação 1:15 pode ser usada para determinação dos teores de Cd neste tipo de solo. Para o Pb a relação solo:extrator 1:5 foi a que mais se assemelhou ao comportamento extrativo das plantas no LV_d, no LVA_h, foi a relação solo:extrator 1:15.

**STUDY OF THE SOIL:EXTRACTOR RELATIONS (CITRIC ACID) ON
LATOSOL INFECTED WITH Cd AND Pb**

2 ABSTRACT

Specific chemical extractors are used to assess the rate of soil infection by heavy metals. They are saline solutions, acid or chelant agents whose extractor capacity, when in contact with soil samples, should correlate themselves with the natural extraction made by growth plants in this environment. The different methods to the assessment of the heavy metals on soil are quite questionable, whereas they don't show identical results to the same soil or different soils, thus it makes difficult to do comparisons and analytical calibrations. The citric acid solution 2% is used to extract mainly label forms of macro and micronutrients in fertilizers, especially the Mn, with the relation 1:150 between fertilizer and extract. The citric acid solution is more diluted, with high acidity, i.e., pH 2,3. In this manner, the purpose of this paper was to compare the efficiency of the citric acid extractor 2% in three different soil:extractor relations, 1:5, 1:10 and 1:15 on the assessment of heavy metals available to the bean plant grown in greenhouse on two soils, red dystrophic Latosol e red yellow humic Latosol submitted to increasing doses of Cd and Pb. The solution 1:5 is commonly used in the micronutrients determination on agricultural soils while others aim to compare the effects of dilution on extractive process. The content of Cd and Pb extracted is largest in all soil:extractor relations on LV_d. The Cd content has shown better values of pH, and the Pb content lesser amount of organic material. To the Cd, no soil:extractor relation has shown similar conduct to the plant on LV_d. On LVA_h, the relation 1:15 may be used to state the content of Cd in this soil. To the Pb, the soil:extractor relation 1:5 was the most similar to the extractive conduct of the plants on LV_d. On LVA_h, it was the soil:extractor relation 1:15.

3 INTRODUÇÃO

Extratores químicos específicos são usados para a avaliação do grau de contaminação do solo por metais pesados. São soluções salinas, ácidas ou de agentes quelantes cuja capacidade extratora, quando em contato com amostras do solo, deve-se relacionar com a extração feita naturalmente pelas plantas cultivadas nesses ambientes. Assim, o melhor extrator químico não é o que extrai os maiores teores de metais das amostras do solo postas em contato com o mesmo, mas aquele que melhor correlaciona com o comportamento extrativo das plantas. Na realidade não existe um extrator específico para metais pesados, mas adaptações de metodologias utilizadas com sucesso na análise de nutrientes para as plantas em solos cultivados.

Os vários métodos existentes para a análise de metais pesados no solo são bastante questionáveis, pois não apresentam resultados idênticos para o mesmo solo ou solos diferentes, dificultando comparações e calibrações analíticas.

No Brasil, o método de extração mais utilizado é o Mehlich-1, (H_2SO_4 0,0125 mol.L⁻¹ + HCl 0,05 mol.L⁻¹), por apresentar como grande vantagem para uso rotineiro em laboratório, o fato de possibilitar extratos límpidos e facilidade de execução das análises, devido a uma maior velocidade de decantação das suspensões, dispensando assim o processo de filtração. A desvantagem deve-se a sua “agressividade química” decorrente da mistura de dois ácidos fortes. Estes extraem teores de metais que naturalmente não estariam disponíveis às plantas.

Outro extrator químico muito utilizado é o DTPA (ácido dietilenotriaminopentácético), um agente quelatizante, que vem sendo testado e adaptado para a determinação dos teores de metais pesados em solo (Silva, 2004; Paim et al., 2006; Carvalho et al., 2008). Até meados dos anos 90 era

apenas utilizado para solubilizar baixos teores de Cu, Mn e Zn que são elementos essenciais as plantas em solo agrícolas, visando auxiliar os programas de adubações para reposição dos referidos nutrientes em áreas com deficiência dos mesmos.

Conforme Abreu et al. (2001), os agentes quelantes são usados com o objetivo de extrair quantidades maiores dos teores lábeis dos micronutrientes, sem dissolver as formas não lábeis adsorvidos ao solo. Combinam-se com os íons metálicos em solução formando complexos solúveis, reduzindo sua atividade. Como resultado os íons desorvem-se da superfície do solo ou dissolvem-se da fase sólida para reabastecer os teores na solução. A quantidade de metais que se acumula na solução durante a extração é função da atividade do íon metálico livre na solução do solo, da habilidade do solo em repor esses íons, da estabilidade do quelato e da capacidade do quelante em competir com a matéria orgânica pelo íon. Conforme esses autores, o método proposto por Lindsay & Norvell (1978), utilizando o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) a pH 7,3 como extrator de Cu, Fe, Mn e Zn dos solos é o mais difundido. Escolheram a solução de DTPA a pH 7,3 por ser a que apresenta a mais favorável combinação de constantes de estabilidade para complexações simultâneas dos micronutrientes metálicos. Neste pH há a maior habilidade do DTPA em complexar Cu, Fe, Mn e Zn com o cálcio e magnésio.

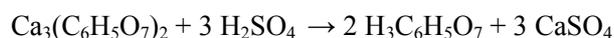
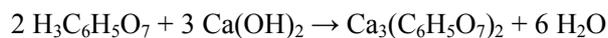
Ao contrário dos demais extratores, a solução com ácido cítrico 2 % é utilizada para extrair predominantemente as formas lábeis de macro e micronutrientes em fertilizantes, principalmente o Mn, usando a relação 1:150 entre fertilizante e extrator (Alcarde & Vale, 2002). A solução de ácido cítrico é mais diluída, com acidez elevada, isto é pH 2,3.

Alcarde & Vale (2003), demonstraram, com base nas constantes de estabilidade do ânion citrato, a habilidade que o mesmo, em condições de elevada acidez, têm de formar complexos com cátions presentes e disponíveis,

entre eles o H_3BO_3 , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Mo^{2+} e Zn^{+2} . Isso indica a capacidade do extrator em solubilizar os micronutrientes metálicos. Desse modo, já utilizada para análise de micronutrientes metálicos em fertilizantes essa solução se mostra com potencial para a extração de metais pesados em solos. Ao contrário do extrator DTPA-TEA, o ácido cítrico mostra-se eficiente numa ampla faixa de acidez, notadamente em baixo pH, condição muito comum em solos tropicais bastante intemperizados como os latossolos.

O ácido cítrico é um ácido orgânico tricarboxílico presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos como o limão e a laranja. A acidez do ácido cítrico é devida aos três grupos carboxilas que podem perder um próton em soluções. Na temperatura ambiente, o ácido cítrico é um pó cristalino branco.

O ácido cítrico é obtido na indústria através da fermentação da sacarose realizada por micro-organismo chamado *Aspergillus niger*. O processo de obtenção apresenta várias fases como a preparação do substrato, a fermentação aeróbica da sacarose pelo *Aspergillus*, a separação do ácido cítrico do substrato por precipitação ao adicionar hidróxido de cálcio, para formar citrato de cálcio e, depois, é adicionado ácido sulfúrico para decompor o citrato de cálcio. A eliminação das impurezas é realizada com carvão ativado ou resinas de troca iônica, continuando com a cristalização do ácido cítrico e desidratação.



Vale & Alcarde (2002) desenvolveram um trabalho cujo objetivo foi o determinar a solubilidade e disponibilidade de zinco em fertilizantes comerciais pelo uso de extratores químicos, correlacionando-os com a disponibilidade das plantas. Todos os produtos foram analisados quanto ao teor total dos micronutrientes, teores solúveis em água, e em soluções de ácido cítrico 2 % ,

citrato neutro de amônio, DTPA e EDTA. As correlações entre os teores do micronutriente solubilizado pelos diferentes extratores e os conteúdos encontrados nas plantas indicaram o ácido cítrico como um extrator promissor para avaliar a disponibilidade de zinco contido nos fertilizantes.

Assim, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência do extrator ácido cítrico 2 % em três diferentes relações solo:extrator, 1:5 , 1:10 e 1:15 na avaliação de metais pesados disponíveis para o feijoeiro cultivado em casa de vegetação em dois solos, Latossolo vermelho distrófico e Latossolo vermelho-amarelo-húmico submetidos a doses crescentes de Cd e Pb. A solução 1:5 é a comumente empregada nas determinações de micronutrientes em solos agrícolas enquanto as demais visam a comparar os efeitos da diluição no processo extrativo.

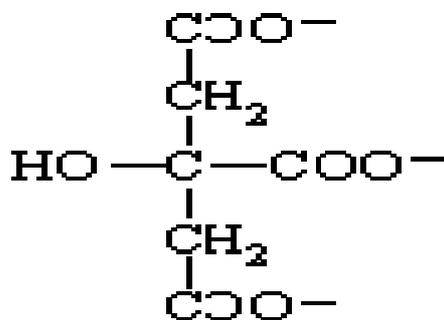


FIGURA 1 Estrutura do ácido cítrico

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem e preparação das amostras de solo e execução de experimento

Foram utilizados materiais de dois solos: 1) Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d) da região de Jaguará, município de São João del Rey, MG e 2) Latossolo Vermelho Amarelo Húmico (LVA_h) do município de Barroso, MG. As amostras foram coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade. No laboratório, foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de diâmetro. Os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos materiais dos solos são apresentados na Tabela 1. O pH foi determinado na relação 1: 2,5 (solo:água) por leituras potenciométricas; Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e analisados por titulometria ; H₂PO₄⁻ e K⁺ disponíveis foram obtidos com extrator Mehlich-1 e determinados, respectivamente, por colorimetria e fotometria de chama (Embrapa, 1997). A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) foi determinada de forma indireta, por meio de solução Shoemaker-Mclean-Pratt (SMP) (CaCl₂ . H₂O + K₂CrO₄ + CaC₂O₄ + trietanolamina, corrigido a pH 7,5) (Raij & Quaggio, 1983).

TABELA 1 Atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos utilizados nos experimentos

Atributos	LV_d	LVA_h
pH em água	6,1	5,4
P _{Mehlich-1} (mg dm ⁻³)	0,4	2,3
P _{rem} (mg dm ⁻³)	1,3	6,5
K (mg dm ⁻³)	11,0	19,0
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,5	1,2
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,2	0,2
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,0	1,2
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	1,7	7,9
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,7	1,5
S- SO ₄ ⁻² (mg dm ⁻³)	6,2	16,6
t (cmol _c dm ⁻³)	0,7	2,7
T (cmol _c dm ⁻³)	2,4	9,4
M %	0,0	45,0
V %	30,0	15,5
MO (dag kg ⁻¹)	2,5	3,1
B (mg L ⁻¹)	0,1	0,2
Cd _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,01	0,01
Pb _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,5	1,8
Zn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,12	0,33
Cu _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,13	0,12
Mn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,5	1,0
Fe _{DTPA} (mg dm ⁻³)	11,5	36,1
Areia (g kg ⁻¹)	13,0	44,0
Silte (g kg ⁻¹)	20,0	7,0
Argila (g kg ⁻¹)	67,0	49,0

pH em água-relação 1:2,5; t = capacidade de troca catiônica efetiva; T = capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V = índice de saturação de bases; m = índice de saturação de alumínio; MO = matéria orgânica; H + Al = extrator SMP(Schomacker MClean Pratt); S-SO₄ = extrator fosfato monocálcico acético, SB = soma de bases trocáveis; Ca-Mg-Al = extrator KCl; P e K = extrator mehlich-1; B = extrator água quente; P = fósforo remanescente.

Os experimentos foram conduzidos nos laboratórios dos Departamentos de Ciência do Solo e de Química e em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Cada unidade experimental constou de um frasco de polietileno com capacidade para 4 dm³ de solo passado em peneira de 2 mm de diâmetro. Todos os frascos contendo os materiais foram submetidos a duas incubações com soluções contendo os metais em estudo, por um período total de sessenta dias, sob condição de umidade equivalente a 60 % do volume total de poros (VTP) (Freire et al., 1980). Na primeira incubação, as doses dos metais pesados utilizados neste experimento foram as seguintes: Cd: 0; 5; 10 e 20 mg dm⁻³; Pb: 0; 125; 250 e 500 mg dm⁻³. As doses de Cd e Pb foram escolhidas levando-se em conta valores capazes de “intoxicar sem eliminar” as plantas durante o cultivo (Malavolta, 1994). Foram utilizados sais p.a. como fontes dos elementos contaminadores: Cd(NO₃)₂.4H₂O; Pb(NO₃)₂. Após a aplicação dos metais, as amostras foram incubadas em sacos de polietileno por um período de 30 dias, com o solo mantido sob nível de umidade equivalente a 60% do VTP (volume total de poros). Decorridos trinta dias da primeira incubação, foi feita a fertilização básica das unidades experimentais diferencialmente para cada tipo de solo, de acordo com o teor individual de argila (tabela 1). Para o LV_d foram aplicados: 80 mg dm⁻³ de N; 100 mg dm⁻³ de K; 350 mg dm⁻³ de P; 40 mg dm⁻³ de S; 0,81 mg dm⁻³ de B; 3,6 mg dm⁻³ de Mn; e 0,15 mg dm⁻³ de Mo. Para o LVA_h, foram aplicados: 80 mg dm⁻³ de N; 100 mg dm⁻³ de K; 250 mg dm⁻³ de P; 40 mg dm⁻³ de S; 0,81 mg dm⁻³ de B; 3,6 mg dm⁻³ de Mn e 0,15 mg dm⁻³ de Mo. Em ambos os solos foi aplicado calcário dolomítico suficiente para manter em 4:1 a relação Ca:Mg. Os sais p.a. usados nessa etapa foram: NH₄NO₃; H₃PO₄; K₂SO₄; H₃BO₃; MnSO₄.H₂O; (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O e calcário dolomítico calcinado e micropulverizado {CaO = 35 % MgO = 14 %, PRNT (poder relativo de neutralização total) = 100 %}. Os cálculos referentes à fertilização básica foram

feitos considerando-se 3,7 dm³ de amostras de solo. Em seguida foi iniciada a segunda incubação sob condição de umidade equivalente a 60 % do VTP. Os resultados analíticos das amostras compostas dos solos obtidos após a segunda incubação são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 Atributos químicos e físicos dos solos após a aplicação dos tratamentos e fertilização básica

Características	Doses de Cd aplicadas (mg dm ⁻³)							
	LV _d				LVA _h			
	0	5	10	20	0	5	10	20
pH em água	7,2	7,0	6,9	7,2	6,1	6,2	6,3	6,3
P _{mehlich-1} (mg dm ⁻³)	13,6	15,4	14,5	14,5	55,5	54,0	57,0	55,5
Prem (mg dm ⁻³)	2,2	2,7	2,6	2,2	13,6	12,9	13,2	12,9
Ca (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,2	3,4	3,2	2,2	1,9	2,0	2,0
K (mg dm ⁻³)	106,0	100,0	98,0	72,0	89,0	90,0	90,0	92,0
Mg (cmolc dm ⁻³)	0,9	0,7	0,7	0,9	0,5	0,6	0,6	0,5
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm ⁻³)	1,0	1,1	1,2	1,1	6,3	6,3	6,5	6,3
SB (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,0	2,7	2,8	2,1	2,0	2,1	2,1
t (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,0	2,7	2,8	3,0	3,0	3,1	3,0
T (cmolc dm ⁻³)	4,2	4,1	3,9	3,9	8,4	8,3	7,7	8,4
V %	76,0	72,9	68,8	71,6	25,3	24,4	27,6	25,4
M%	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	4,0	3,0	3,0
MO (g kg ⁻¹)	1,9	2,0	1,8	1,8	2,6	3,0	2,9	3,0
Cd _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,01	0,36	1,26	3,73	0,01	1,1	3,2	8,1

Características	Doses de Pb aplicadas (mg dm ⁻³)							
	LV _d				LVA _h			
	0	125	250	500	0	125	250	500
pH em água	7,2	7,2	7,1	6,6	6,4	6,1	6,3	6,0
P _{mehlich-1} (mg dm ⁻³)	13,6	14,1	14,1	15,0	55,5	57,0	65,4	60,2
Prem (mg dm ⁻³)	2,2	2,4	2,2	2,6	13,6	13,6	14,0	11,8
Ca (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,2	3,0	3,2	2,1	1,9	2,0	2,0
K (mg dm ⁻³)	106,0	103,0	106,0	108,0	89,0	84,0	97,0	105,0
Mg (cmolc dm ⁻³)	0,9	0,7	0,7	0,9	0,5	0,5	0,4	0,5
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm ⁻³)	1,0	1,1	1,1	1,1	6,3	6,3	6,3	6,3
SB (cmolc dm ⁻³)	3,0	3,0	3,0	3,2	2,1	2,2	2,3	2,5

... continua...

“TABELA 2, Cont.”

t (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,0	3,0	3,2	3,0	3,2	3,2	3,5
T (cmolc dm ⁻³)	4,2	4,1	4,1	4,2	8,4	8,5	8,6	8,8
V %	76,0	72,9	73,0	76,0	25,3	26,2	26,3	28,2
M%	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	3,0	4,0
MO (g kg ⁻¹)	1,9	2,0	1,8	2,1	2,6	3,0	3,0	2,9
Pb _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,43	63,94	184,46	311,67	2,81	58,31	222,69	322,5

pH em água-relação 1:2,5; t = capacidade de troca catiônica efetiva; T = capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V = índice de saturação de bases; m = índice de saturação de alumínio; MO = matéria orgânica; H + Al = extrator SMP(Schomacker MClean Pratt); S-SO₄ = extrator fosfato monocálcico acético, SB = soma de bases trocáveis; Ca-Mg-Al = extrator KCl; P e K = extrator mehlich-1; B = extrator água quente; P = fósforo remanescente.

4.2 Avaliação do experimento

Ao final do ciclo vegetativo as plantas foram colhidas, separadas em parte aérea, vagens e sistema radicular, secas em estufa (65-70°C), pesadas e moídas sendo os teores de Pb e Cd dosados na matéria seca da parte aérea (MSPA), após digestão nitro-perclórica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica, Carl Zeiss Jena AAS 4, com chama de gás acetileno e lâmpadas de cátodo oco: Cd (228,8 nm, fenda de 0,5) e Pb (217 nm, fenda de 1,0). Nesta pesquisa os teores de Cd e Pb na MSPA foram comparados com os teores presentes nos solos após a segunda incubação, extraídos pela solução ácido cítrico 2 %, utilizando-se as relações solo:extrator 1:5, 1:10 e 1:15.

Extração com Ácido cítrico

Após um período de 60 dias (segunda incubação) da aplicação das doses, foram transferidos de cada tratamento, 10 cm³ de terra fina seca ao ar (TFSA) para frascos de vidro, juntamente com 50 mL da solução extratora de ácido cítrico 2 % para a relação 1:5, 100 mL para a 1:10 e 150 mL referente a relação 1:15. Após agitação mecânica (velocidade de 240 rpm) por uma hora,

decantou-se a solução e procedeu-se à análise de Cd e Pb por espectrofotometria de absorção atômica.

Delineamento experimental e estatístico

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), arranjado em um esquema fatorial (2 x 4), sendo dois solos (Latosolo Vermelho Distrófico e Latossolo Vermelho-Amarelo-Húmico) e quatro doses para cada metal: Cd: 0; 5; 10 e 20 mg dm⁻³; Pb: 0, 125; 250 e 500 mg dm⁻³; Cu: 0; 1,5; 4,5 e 13,5 mg dm⁻³ e Zn: 0; 6; 18 e 54 mg dm⁻³, com quatro repetições para cada tratamento. Os resultados foram submetidos ao teste de Tukey, utilizando-se o programa SANEST (Zonta & Machado, 1991).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cádmio

Na Figura 2 têm-se os gráficos das diferentes relações solo:extrator, sendo que (a) corresponde a relação 1:5, (b) relação 1:10, (c) relação 1:15 e (d) o teor de cádmio na matéria seca da parte aérea (MSPA).

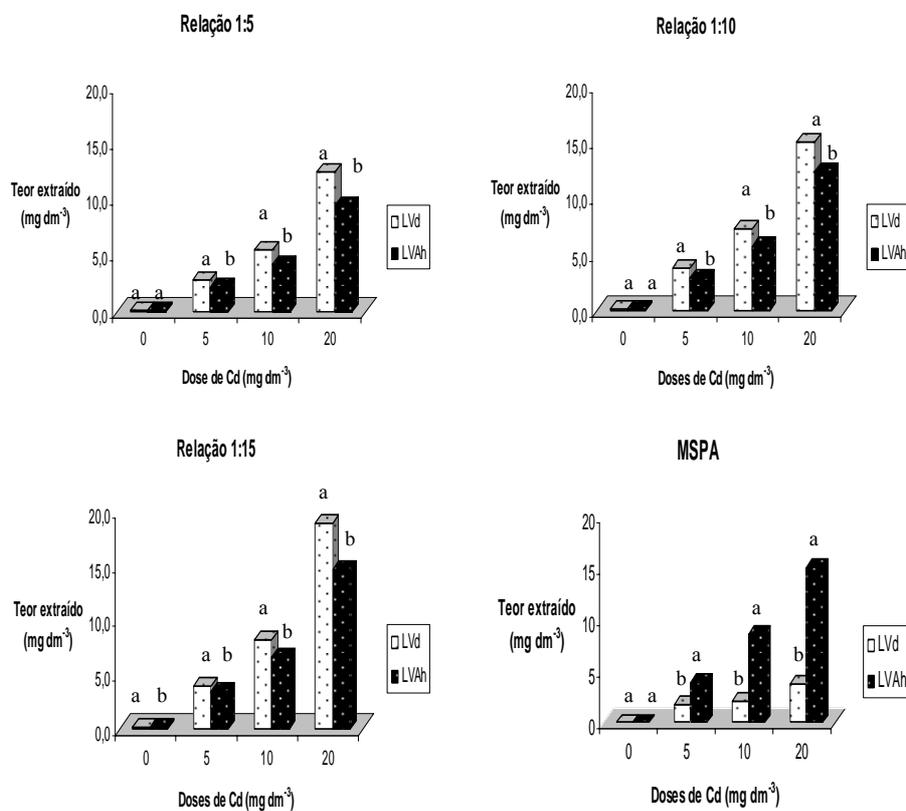


FIGURA 2 Teores de Cd solúveis no extrator ácido cítrico 2 % em função das doses do metal em três relações solo-extrator (a, b e c) e na MSPA (d). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Como pode observar nas Figuras 2a, 2b e 2c, à medida que aumenta a dose de cádmio aplicada nos solos, aumenta o teor de metal extraído pelo ácido cítrico em todas as relações solo:extrator, mesmo comportamento observado na Figura 1d o teor do metal na MSPA.

Nota-se também a diferença de teor do metal extraído pelo ácido cítrico quando são comparados os dois tipos de solo. No LV_d o teor é maior em todas as relações solo:extrator e em todas as doses do metal, comportamento contrário ao observado em relação aos teores de Cd na MSPA. Neste quesito houve uma significativa diferença do teor de Cd extraído pelas plantas entre os dois solos.

Consultando a Tabela 1 pode-se verificar que a quantidade de matéria orgânica no LVA_h é de 3,1 dag kg⁻¹ e no LV_d de 2,5 dag kg⁻¹; essa característica pode explicar a maior extração de Cd no LVA_h, tal como observado no trabalho de Carvalho et al. (2008), quando os teores do metal foram complexados pelo agente quelatizante DTPA, uma molécula semelhante àquelas encontradas na matéria orgânica dos solos. Em latossolos, de um modo geral, o Cd é pouco retido pela matéria orgânica (McBride, 1994). Entretanto, essa diferença na concentração de matéria orgânica entre os dois solos não explica o maior teor de Cd extraído pelo ácido cítrico no LV_d. E esse fato da maior mobilidade do Cd no LVA_h também pode ser explicada quando se observa na Figura 2d onde o teor do metal extraído pelo ácido cítrico é maior nesse tipo de solo.

O pH do solo é um dos fatores que influenciam a disponibilidade e mobilidade de micronutrientes, inclusive a dos metais pesados em solo (Abreu et al., 2001; Pierangeli et al., 2005). Portanto, afeta diretamente a dinâmica do Cd, influenciando em sua solubilidade na solução do solo ou na absorção de formas catiônicas do metal pelas plantas.

Existem trabalhos que apontam a faixa de pH 5 a 7 como de máxima mobilidade de Cd no solo (Pierangeli et al., 2005). De acordo com a Tabela 1 em que os valores de pH do solo de origem, sem qualquer tratamento químico, é de

6,1 para o LV_d e 5,4 para o LVA_h e com a Tabela 2 contendo os valores de pH após a fertilização básica e a aplicação dos tratamentos, também apresenta os valores de pH do LV_d maiores que no LVA_h, sendo este um fator que pode justificar o maior teor de Cd extraído pelo ácido cítrico nesse tipo de solo.

Verifica-se que na relação 1:5 (Figura 2a) ocorre o menor teor extraído do metal nos dois tipos de solo.

Para o LV_d os teores extraídos do metal foram de 62,8 % na relação 1:5, 74,8 % na 1:10 e 94,5 % na 1:15, considerando a dose máxima aplicada, ou seja, 20 mg dm⁻³. Esse mesmo comportamento ocorre nos demais tratamentos, à medida que aumenta a relação solo:extrator, aumenta o teor de Cd extraído no LV_d. Estudos de fracionamento de metais pesados realizados por Costa et al. (2007) indicaram a importância dos óxidos de Fe e Al na retenção de metais, por meio de mecanismos de adsorção específica e/ou co-precipitação.

Portanto, nenhuma relação solo:extrator se aproximou do comportamento extrativo da planta de feijoeiro, já que os teores de Cd na MSPA foram de 34 % na dose 5 mg dm⁻³, 21 % na dose 10 mg dm⁻³ e 18,5 % na dose 20 mg dm⁻³ sendo estes valores distantes dos valores encontrados nas diferentes relações solo:extrator no LV_d.

Em relação ao LVA_h, os teores de Cd extraídos pelo ácido cítrico são menores quando comparados ao LV_d, porém neste solo as relações solo:extrator são as que mais se aproximaram do comportamento extrativo da planta. De acordo com as Figuras 2a, 2b, 2c e 2d observa-se também que à medida que se aumenta a relação solo:extrator o teor de Cd extraído pelo ácido cítrico também aumenta e conseqüentemente se aproxima da extração feita pela planta de feijoeiro.

Conforme as Figuras 2c e 2d, nota-se que a relação solo:extrator 1:15 é a que mais se assemelha ao comportamento da planta. Nesta relação o teor extraído de Cd pelo ácido cítrico é de 67,8 % para a dose 5 mg dm⁻³, 66,7 % na

dose 10 mg dm^{-3} e 73,2 % na dose 20 mg dm^{-3} , valores estes bem próximos aos teores de Cd na MSPA que foram de 78 % na dose 5 mg dm^{-3} , 86 % para a dose 10 mg dm^{-3} e 75,5 % na dose 20 mg dm^{-3} .

Parece, portanto, que a relação solo:extrator 1:15, na qual há uma grande diluição do solo na solução extratora, pode ser usada para a determinação dos teores de Cd no LVA_h e materiais de solo que possuam atributos semelhantes aqueles apresentados na Tabela 1.

5.2 Chumbo

Nas Figuras 3a, 3b, 3c e 3d estão os teores de Pb extraídos pelo ácido cítrico nas relações solo-extrator 1:5 (a), 1:10 (b), 1:15 (c) e o teor do metal na matéria seca da parte aérea nos tipos de solos.

Como acontece no estudo do Cd, observa-se que nas três diferentes relações solo:extrator, à medida que aumentam as doses do metal aplicado, obtêm-se um maior teor de Pb extraído pelo ácido cítrico e esse teor é maior também no LV_d .

Comparando a extração de Pb, nos dois tipos de solo, se nota que a diferença de extração entre os dois solos é acentuada, sendo que nas três relações o teor de Pb extraído no LV_d é sempre maior em todas as doses aplicadas. Além do LVA_h apresentar um maior teor de matéria orgânica, fazendo que o metal se torne menos disponível às plantas, o Pb é um dos metais pesados menos móveis, devido à sua habilidade em deslocar outros elementos, como, K, Ba, S e Ca em minerais e em outros sítios de adsorção, orgânicos e inorgânicos, acumulados naturalmente nos horizontes superficiais dos solos (Kabata-Pendias, 2002).

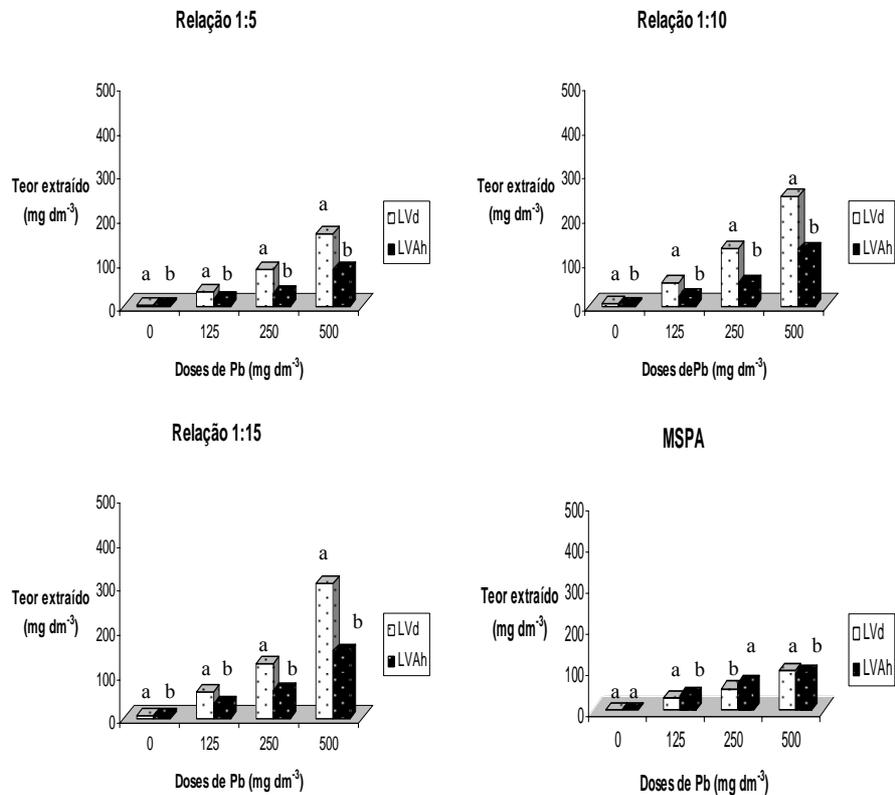


FIGURA 3 Teores de Pb solúveis no extrator ácido cítrico 2 % em função das doses do metal em três relações solo:extrator (a, b e c) e na MSPA (d). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Em geral, o pH deve exceder 6,5 a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade de Pb. Uma análise mais detalhada da Tabela 2 contradiz esse fato: no tratamento em que os valores de pH do LV_d estão acima de 6,5 apresentam maiores extrações de Pb.

Quando se confrontam as três relações solo:extrator, a relação 1:15 é a que mais extrai Pb, mas sabe-se que nem sempre a relação que mais extrai pode ser considerada a melhor se não comparada com o poder extrativo da planta. Na

maior dose de Pb aplicada que foi de 500 mg dm^{-3} os teores de Pb extraídos foram os seguintes: relação 1:5 – 33 % , 1:10 – 49,7 % 1:15 – 61,3 % para o LV_d , já para o LVA_h foi 1:5 – 17 %, 1:10 - 25,8 %, e 1:15 – 30,4 %.

Para o LV_d a maior aproximação entre planta e extrator ocorreu na relação 1:5, principalmente na dose 125 mg dm^{-3} , onde cerca de 25,3 % do metal foi extraído pelo ácido cítrico e 24 % pela planta.

Já para o LVA_h , a maior aproximação com a planta ocorreu na relação 1:15 onde foram extraídos 25 % e 24 % do metal pelo ácido cítrico e 27,5 % e 26 % pela planta nas doses 125 mg dm^{-3} e 250 mg dm^{-3} , respectivamente.

6 CONCLUSÕES

O teor de Cd e Pb extraído é maior em todas as relações solo:extrator no LV_d, O teor de Cd, devido aos maiores valores de pH, o teor de Pb devido a menor quantidade de matéria orgânica.

Para o Cd nenhuma relação solo:extrator apresentou comportamento semelhante ao da planta no LV_d. No LVA_h a relação 1:15 pode ser usada para determinação dos teores de Cd neste tipo de solo.

Para o Pb a relação solo:extrator 1:5 foi a que mais se assemelhou ao comportamento extrativo das plantas no LV_d, no LVA_h foi a relação solo extrator 1:15.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E.; BORKET, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: Zn e Cu. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.V.; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. p.125-141.

ALCARDE, J.C.; VALE, F. Extratores para avaliar a disponibilidade de zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.26, n.3, p.655-662, ago. 2002.

ALCARDE, J.C.; VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.27, n.2, p.363-372, mar./abr. 2003.

CARVALHO, A.V.S.; CARVALHO, R.; FURTINI NETO, A.E.; ABREU, C.M.P. Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas e solos tratados com metais pesados. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.5, p.949-955, ago. 2008.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.37, n.5, p.1323-1328, set./out. 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997.

FREIRE, J.C.; RIBEIRO, M.A.V.; BAHIA, V.G.; LOPES, A.S.; AQUINI, L.H. Resposta do milho cultivado em casa de vegetação a níveis de água em solos da região de Lavras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.4, n.1, p.5-8, fev. 1980.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC, 2002. 331p.

LINDSAY, W.L.; NORWELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America**, Madison, v.42, n.3, p.421-428, May 1978.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental, metais pesados, mitos, mistificação e fatos.** São Paulo: Produquímica, 1994.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxford University, 1994, 406p.

PAIM, L.A.; CARVALHO, R.; ABREU, C.M.P.; GUERREIRO, M.C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de contaminação. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, p.28-33, jan./fev. 2006.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Campinas, v.29, n.4, p.523-532, jul./ago. 2005.

RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade.** Campinas: Instituto Agronomico, 1983. 16p. (Circular Técnica).

SILVA, J.G. **Complexos-DTPA-metais pesados:** uso de espectrofotometria no infravermelho. 2004. 49p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A. **Manual do SANEST:** Sistema de Análise Estatística para microcomputadores. Pelotas: UFPEL, 1991. 102p.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DAS RELAÇÕES SOLO:EXTRATOR (DTPA) EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS COM Cd E Pb

1 RESUMO

A contaminação causada por metais pesados em solos é avaliada, frequentemente, pelos teores totais desses elementos no solo. No entanto, no que se refere aos efeitos sobre as plantas e à cadeia alimentar, é necessário conhecimento das concentrações fitodisponíveis. No Brasil, as determinações dos micronutrientes Fe, Zn, Cu e Mn nas análises de rotina em fertilidade do solo apresentam, basicamente, dois procedimentos de extração. Em um desses procedimentos, utiliza-se o extrator Mehlich-1. Existem grandes dificuldades para a definição de um extrator multielementar que inclua vários métodos e que ao mesmo tempo seja eficiente para diagnosticar a sua disponibilidade às várias espécies vegetais cultivadas em vários tipos de solos. O objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência do extrator DTPA em três diferentes relações solo:extrator, 1:5, 1:10 e 1:15 na avaliação de metais pesados disponíveis para o feijoeiro cultivado em casa de vegetação em dois solos, Latossolo vermelho distrófico e Latossolo vermelho-amarelo-húmico submetidos a doses de Cd, Pb. O teor extraído de Cd e Pb é maior em todas as relações solo-extrator no LVA_h, devido a maior quantidade de matéria orgânica presente. Para o Cd as relações solo:extrator 1:5 e 1:10 apresentaram comportamento semelhante ao da planta, podendo assim ser consideradas boas relações solo:extrator para a determinação de Cd nesses dois tipos de solo. Para o Pb a relação solo:extrator 1:15 foi a que mais se assemelhou ao comportamento extrativo das plantas.

**STUDY OF THE SOIL:EXTRACTOR RELATIONS (DTPA) ON
LATOSOL INFECTED WITH Cd AND Pb**

2 ABSTRACT

The infection caused by heavy metals on soils is assessed, frequently, for the total content of these elements on soil. However, regarding effects to the plants and food chain, it's necessary knowledgements about the fitoavailability concentrations. In Brasil, the micronutrient determinations Fe, Zn, Cu e Mn in soil fertility routine analysis have shown, essentially, two extraction procedures. In one, it's used the extractor Mehlich-1. There are wide difficulties to state a multielementar extractor which includes several methods and, at the same time, be efficient to diagnosticate its availability to the various vegetal species growth in several types of soil. The aim of this paper was to compare the DTPA extractor efficiency in three different soil:extractor relations, 1:5, 1:10 and 1:15 on the assessment of the heavy metal available to the bean plant grown in greenhouse on two soils, red dystrophic Latosol and red-yellow-humic Latosol submitted to doses of Cd and Pb. The Cd and Pb content extracted is largest in all soil-extractor relations on LVA_h, due to larger presence of organic material. To the Cd, the soil:extractor relations have shown similar conduct to the plant, thus may be viewed as good soil:extractor relations to the Cd determination on these soils. To the Pb, the soil:extractor relation 1:15 was the most similar to the extractive conduct of the plants.

3 INTRODUÇÃO

A contaminação causada por metais pesados em solos é avaliada, frequentemente, pelos teores totais desses elementos no solo. No entanto, no que se refere aos efeitos sobre as plantas e a cadeia alimentar, é necessário conhecimento das concentrações fitodisponíveis.

No Brasil, as determinações dos micronutrientes Fe, Zn, Cu e Mn nas análises de rotina em fertilidade do solo apresentam, basicamente, dois procedimentos de extração. Em um desses procedimentos, utiliza-se o extrator Mehlich-1 (Milagres et al., 2007).

Existem grandes dificuldades para a definição de um extrator multielementar que inclua vários métodos e que ao mesmo tempo seja eficiente para diagnosticar a sua disponibilidade às várias espécies vegetais cultivadas em vários tipos de solos.

A determinação do teor de metais pesados em solos pode ser realizada pelo teor total do elemento no solo, fração trocável e solúvel. O conteúdo total do elemento fornece o conhecimento da sua reserva no solo; a fração trocável é uma medida mais direta da probabilidade de eventuais efeitos prejudiciais ao ambiente (Camargo et al., 2000).

Estudos de disponibilidade de cátions e ânions de interesse nutricional às plantas em solos nativos ou naqueles que receberam fertilizantes e corretivos em geral têm utilizado extratores ácidos, principalmente o Mehlich-1, uma mistura duplo-ácida de soluções de HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹. Alguns autores (Araújo & Nascimento, 2005; Milagres et al., 2007) obtiveram também bons resultados com o Mehlich-1 em áreas contaminadas por metais pesados. Embora amplamente utilizado em solos muito intemperizados, como é o caso dos Latossolos, apresenta como desvantagem o fato de também

solubilizar minerais adsorvidos à fase sólida do solo superestimando sua disponibilidade às plantas (Paim, 2002).

A solução do agente quelatizante DTPA-TEA (ácido dietilenotriaminopentácético-trietanolamina) vem sendo adaptada em diversos trabalhos de extração de metais pesados (Silva, 2004; Paim et al., 2006, Carvalho et al., 2008). Até meados dos anos 90 era apenas utilizada para solubilizar baixos teores de Cu, Mn, Zn em solos agrícolas visando a auxiliar os programas de adubações para reposição dos elementos nessas áreas com deficiência dos mesmos. Estudos realizados em solos do Estado de São Paulo, por exemplo, mostraram que os valores de correlação obtidos entre os teores de Zn ou de Cu no solo extraídos pelo DTPA e seus teores na planta foram iguais ou melhores que aqueles obtidos usando métodos comumente empregados no Brasil, tais como Mehlich-1 e HCl (Abreu et al., 1995), ou seja, a extração química de metais pelo DTPA foi a que melhor assemelhou-se com o extrator biológico, a planta. Existe também uma tendência de o DTPA ser mais eficiente que o Mehlich-1 nas situações em que a disponibilidade de Zn e de Cu é alterada pela calagem. O princípio do método utilizando a solução de DTPA pH 7,3 (DTPA 0,005 mol L⁻¹ + trietanolamina 0,1 mol L⁻¹ + cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ + 5mL de HCl, corrigido a pH 7,3), é a complexação dos metais. O agente quelatizante reage com os íons livres de Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb em solução formando complexos solúveis, o que resulta em redução da atividade dos metais livres em solução. Em resposta, íons desses metais desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para reabastecer a solução do solo. A quantidade de metais quelatizados que se acumula na solução durante a extração é função das atividades desses íons livres na solução do solo (fator capacidade), da estabilidade do quelato e da capacidade do quelatizante em competir com a matéria orgânica pelo íon. A capacidade de complexação de metais pelo DTPA é limitada por fatores como pH (Camargo et al., 1982;

Bataglia & Raij, 1989), variações no teor de matéria e mineralogia do solo (Fagbami et al., 1985). Levando em consideração a maioria dos solos que apresenta pH máximo em torno da neutralidade o DTPA necessita de pH um pouco mais elevado para desprotonar os íons H^+ dos grupos carboxílicos e dos grupamentos aminas para formar quelatos estáveis com os metais livres na solução por ser um ligante octadentado, (Blaedel & Meloche, 1963), esta é uma aparente desvantagem do referido extrator.

Alguns trabalhos confirmam a eficiência do método DTPA-TEA na extração de Zn (Ramendra & Moller, 1984) e de Cd, Cu, Pb e Zn em solos contaminados por dejetos de área de mineração de Zn (Silva, 2004; Paim et al., 2006). Comparando os espectros de absorção na região do infravermelho do DTPA puro com aqueles dos complexos DTPA-metais sintetizados em laboratório e dos complexos DTPA-metais extraídos do solo contaminado, Silva (2004) mostrou, através dos deslocamentos das frequências de estiramento das ligações O-H, C=O, C-N e C-H, a alta eficiência quelatizante do DTPA nas cinco carboxilas e nos três grupamentos amínicos presentes na molécula.

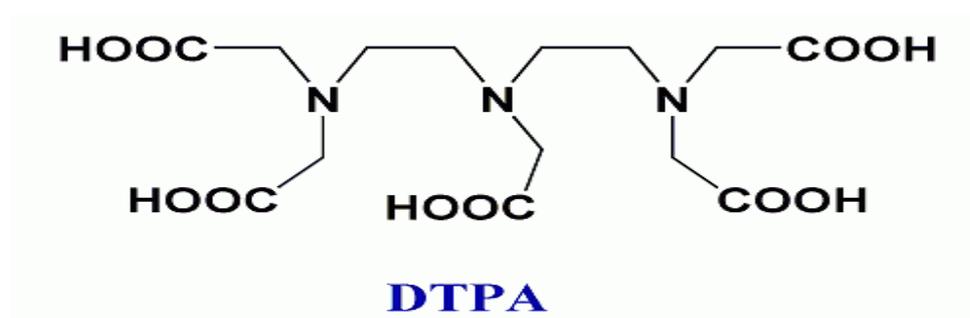


FIGURA 1 Estrutura do ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA)

Assim, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência do extrator DTPA em três diferentes relações solo:extrator, 1:5, 1:10 e 1:15 na avaliação de metais pesados disponíveis para o feijoeiro cultivado em casa de vegetação em dois solos, Latossolo vermelho distrófico e Latossolo vermelho-amarelo-húmico submetidos a doses crescentes de Cd, Pb.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem, preparação das amostras de solo e realização do experimento

Foram utilizadas amostras de dois solos: Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d) da região de Jaguará, município de São João del Rey-MG e Latossolo Vermelho Amarelo Húmico (LVA_h) do município de Barroso-MG, coletadas na camada de 0 - 20 cm de profundidade. As amostras, após secagem ao ar, foram passadas em peneira de 2 mm de diâmetro. Os atributos químicos, físicos e mineralógicos do material dos solos são apresentados na tabela 1. O pH foi determinado na relação 1: 2,5 (solo:água) por leituras potenciométricas; Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e analisados por titulometria²¹; H₂PO₄⁻ e K⁺ disponíveis foram obtidos com extrator Mehlich-1 e determinados, respectivamente, por colorimetria e fotometria de chama (Embrapa, 1997). A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) foi determinada de forma indireta, por meio de solução Shomacker-Mclean-Pratt (SMP) (CaCl₂ . H₂O + K₂CrO₄ + CaC₂O₄ + trietanolamina, corrigido a pH 7,5) (Raij & Quaggio, 1983).

TABELA 1 Atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos utilizados nos experimentos

Atributos	LV_d	LVA_h
pH em água	6,1	5,4
P _{Mehlich-1} (mg dm ⁻³)	0,4	2,3
P _{rem} (mg dm ⁻³)	1,3	6,5
K (mg dm ⁻³)	11,0	19,0
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,5	1,2
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,2	0,2
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,0	1,2
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	1,7	7,9
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,7	1,5
S- SO ₄ ⁻² (mg dm ⁻³)	6,2	16,6
t (cmol _c dm ⁻³)	0,7	2,7
T (cmol _c dm ⁻³)	2,4	9,4
M %	0,0	45,0
V %	30,0	15,5
MO (dag kg ⁻¹)	2,5	3,1
B (mg L ⁻¹)	0,1	0,2
Cd _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,01	0,01
Pb _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,5	1,8
Zn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,12	0,33
Cu _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,13	0,12
Mn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,5	1,0
Fe _{DTPA} (mg dm ⁻³)	11,5	36,1
Areia (g kg ⁻¹)	13,0	44,0
Silte (g kg ⁻¹)	20,0	7,0
Argila (g kg ⁻¹)	67,0	49,0

pH em água-relação 1:2,5; t = capacidade de troca catiônica efetiva; T = capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V = índice de saturação de bases; m = índice de saturação de alumínio; MO = matéria orgânica; H + Al = extrator SMP(Schomacker MClean Pratt); S-SO₄ = extrator fosfato monocálcico acético, SB = soma de bases trocáveis; Ca-Mg-Al = extrator KCl; P e K = extrator mehlich-1; B = extrator água quente; P = fósforo remanescente.

Os experimentos foram conduzidos nos laboratórios dos Departamentos de Ciência do Solo e de Química e em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Na realização da pesquisa cada unidade experimental constou de um frasco de polietileno com capacidade para 4 dm³ de solo passado em peneira de 2 mm de diâmetro. Todos os frascos contendo os tratamentos foram submetidos a duas incubações por um período total de sessenta dias sob condição de umidade equivalente a 60 % do volume total de poros (VTP) (Freire et al., 1980).

Na primeira incubação as doses dos metais pesados utilizados nesse experimento foram as seguintes: Cd: 0 ; 5 ; 10 e 20 mg dm⁻³ e Pb: 0 ; 125 ; 250 e 500 mg dm⁻³ . As doses de Cd e Pb foram escolhidas levando-se em conta valores capazes de “intoxicar sem eliminar” as plantas durante o cultivo (Malavolta, 1994). Foram utilizados sais p.a como fontes contaminadoras dos respectivos metais: Cd (NO₃)₂ . 4H₂O e Pb(NO₃)₂. Após a aplicação dos metais, as amostras foram incubadas em sacos de polietileno por um período de 30 dias, com o solo mantido sob nível de umidade equivalente a 60 % do VTP.

Decorridos trinta dias da primeira incubação, foi feita a fertilização básica das unidades experimentais diferenciada para cada tipo de solo de acordo com o teor individual de argila (tabela 1). Para o LV_d foram aplicados, em mg dm⁻³: 80 de N ; 100 de K ; 350 de P ; 40 de S ; 0,81 de B ; 3,6 de Mn ; 0,15 de Mo. Para o LVA_h foram aplicados em mg dm⁻³ , 80 de N ; 100 de K ; 250 de P ; 40 de S ; 0,81 de B ; 3,6 de Mn ; 0,15 de Mo. Em ambos os solos foi aplicado calcário dolomítico suficiente para manter em 4:1 a relação Ca:Mg. Os sais p.a. usados nessa etapa foram: NH₄NO₃; H₃PO₄; K₂SO₄; H₃BO₃; MnSO₄. H₂O; (NH₄)₆Mo₇O₂₄ . 4H₂O e calcário dolomítico calcinado e micropulverizado {CaO = 35 % ; MgO = 14 %, PRNT (poder relativo de neutralização total) = 100 %}.

Os cálculos referentes à fertilização básica foram feitos considerando 3,7 dm³ dos solos, sendo em seguida iniciada a segunda incubação sob grau de umidade equivalente a 60 % do VTP. Os resultados analíticos das amostras compostas dos solos obtidos após a segunda incubação estão na Tabela 2.

TABELA 2 Atributos químicos e físicos dos solos após a aplicação dos tratamentos e fertilização básica

Características	Doses de Cd aplicadas (mg dm ⁻³)							
	LV _d				LVA _h			
	0	5	10	20	0	5	10	20
pH em água	7,2	7,0	6,9	7,2	6,1	6,2	6,3	6,3
P _{mehlich-1} (mg dm ⁻³)	13,6	15,4	14,5	14,5	55,5	54,0	57,0	55,5
Prem (mg dm ⁻³)	2,2	2,7	2,6	2,2	13,6	12,9	13,2	12,9
Ca (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,2	3,4	3,2	2,2	1,9	2,0	2,0
K (mg dm ⁻³)	106,0	100,0	98,0	72,0	89,0	90,0	90,0	92,0
Mg (cmolc dm ⁻³)	0,9	0,7	0,7	0,9	0,5	0,6	0,6	0,5
Al ⁺³ (cmolc dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm ⁻³)	1,0	1,1	1,2	1,1	6,3	6,3	6,5	6,3
SB (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,0	2,7	2,8	2,1	2,0	2,1	2,1
t (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,0	2,7	2,8	3,0	3,0	3,1	3,0
T (cmolc dm ⁻³)	4,2	4,1	3,9	3,9	8,4	8,3	7,7	8,4
V %	76,0	72,9	68,8	71,6	25,3	24,4	27,6	25,4
M%	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	4,0	3,0	3,0
MO (g kg ⁻¹)	1,9	2,0	1,8	1,8	2,6	3,0	2,9	3,0
Cd _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,01	0,36	1,26	3,73	0,01	1,1	3,2	8,1

Características	Doses de Pb aplicadas (mg dm ⁻³)							
	LV _d				LVA _h			
	0	125	250	500	0	125	250	500
pH em água	7,2	7,2	7,1	6,6	6,4	6,1	6,3	6,0
P _{mehlich-1} (mg dm ⁻³)	13,6	14,1	14,1	15,0	55,5	57,0	65,4	60,2
Prem (mg dm ⁻³)	2,2	2,4	2,2	2,6	13,6	13,6	14,0	11,8
Ca (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,2	3,0	3,2	2,1	1,9	2,0	2,0
K (mg dm ⁻³)	106,0	103,0	106,0	108,0	89,0	84,0	97,0	105,0
Mg (cmolc dm ⁻³)	0,9	0,7	0,7	0,9	0,5	0,5	0,4	0,5
Al ⁺³ (cmolc dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm ⁻³)	1,0	1,1	1,1	1,1	6,3	6,3	6,3	6,3
SB (cmolc dm ⁻³)	3,0	3,0	3,0	3,2	2,1	2,2	2,3	2,5

...continua...

“TABELA 2, Cont.”

t (cmolc dm ⁻³)	3,2	3,0	3,0	3,2	3,0	3,2	3,2	3,5
T (cmolc dm ⁻³)	4,2	4,1	4,1	4,2	8,4	8,5	8,6	8,8
V %	76,0	72,9	73,0	76,0	25,3	26,2	26,3	28,2
M%	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	3,0	4,0
MO (g kg ⁻¹)	1,9	2,0	1,8	2,1	2,6	3,0	3,0	2,9
Pb _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,43	63,94	184,46	311,67	2,81	58,31	222,69	322,5

4.2 Avaliação do experimento

Ao final do ciclo vegetativo as plantas foram colhidas, separadas em parte aérea, vagens e sistema radicular, secas em estufa (65-70°C), pesadas e moídas sendo os teores de Pb e Cd dosados na matéria seca da parte aérea (MSPA), após digestão nitro-perclórica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica, Carl Zeiss Jena AAS 4, com chama de gás acetileno e lâmpadas de cátodo oco: Cd (228,8 nm, fenda de 0,5) e Pb (217 nm, fenda de 1,0). Nesta pesquisa os teores de Cd e Pb na MSPA foram comparados com os teores presentes nos solos após a segunda incubação, extraídos pela solução DTPA-TEA, utilizando-se as relações solo-extrator 1:5, 1:10 e 1:15 (Lindsay & Norwell, 1978).

Extração com DTPA

Após um período de 30 e 60 dias da aplicação das doses, foram transferidos de cada tratamento, 10 cm³ de terra fina seca ao ar (TFSA) para frascos de vidro, juntamente com 50 mL da solução extratora (DTPA 0,005 mol L⁻¹ + trietanolamina 0,1 mol L⁻¹ + cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ + 5 mL de HCl e corrigido a pH 7,3) (Lindsay & Norwell, 1978) para a relação 1:5, 100 mL para a 1:10 e 150 mL referente a relação 1:15. Após agitação mecânica (velocidade de 240 rpm) por duas horas, decantou-se a solução e procedeu-se à análise de Cd e Pb por espectrofotometria de absorção atômica.

Delineamento experimental e estatístico

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), arranjado em um esquema fatorial (2 x 4), sendo dois solos (Latosolo Vermelho distrófico e Latossolo Vermelho-Amarelo-Húmico) e quatro doses para cada metal: Cd: 0; 5; 10 e 20 mg dm⁻³ e Pb: 0, 125; 250 e 500 mg dm⁻³ com quatro repetições para cada tratamento. Os resultados médios de quatro repetições foram submetidos a teste de Tukey utilizando o programa SANEST (Zonta & Machado, 1991).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cádmio

Na Figura 2 tem-se os gráficos das diferentes relações solo:extrator, sendo que (a) corresponde a relação 1:5, (b) relação 1:10 e (c) relação 1:15 e (d) teor de cádmio na matéria seca da parte aérea (MSPA).

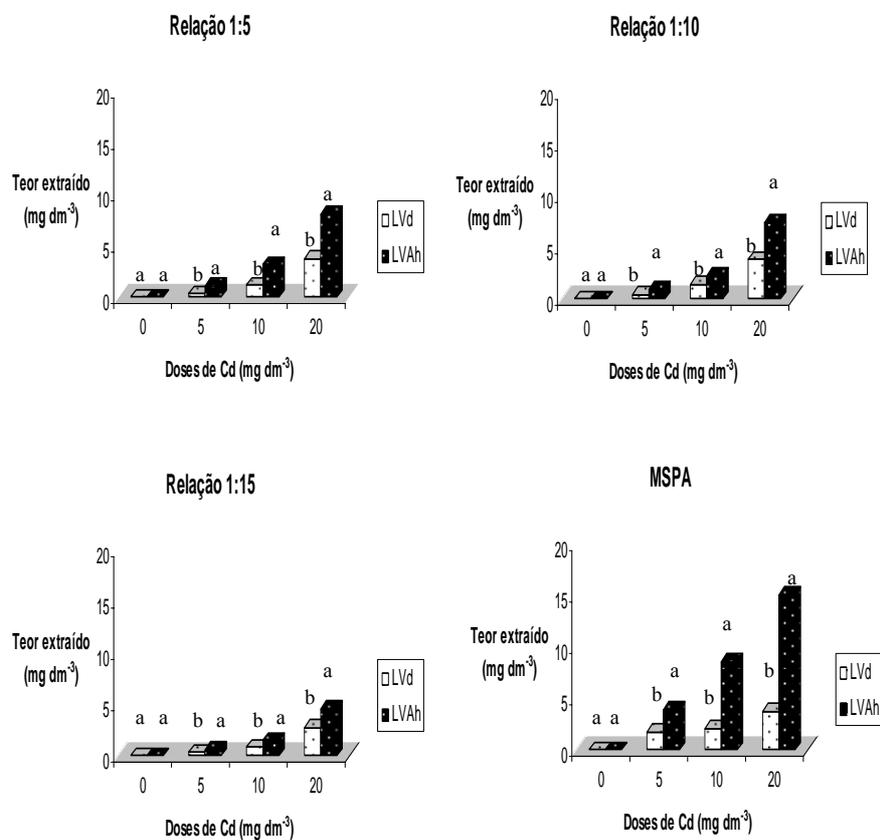


FIGURA 2 Teores de Cd solúveis no extrator DTPA em função das doses do metal em três relações solo:extrator (a, b e c) e na MSPA (d). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

À medida que aumentou a dose de cádmio nos solos estudados, aumentou o teor do metal extraído pelo DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) em todas as relações solo-extrator, o mesmo comportamento é observado na figura 2d em que se relaciona o teor de Cd na MSPA.

Observa-se também a diferença de Cd extraído pelo DTPA quando são comparados os dois tipos de solo. No LVA_h o teor extraído é maior em todas as relações solo-extrator e em todas as doses do metal; isto também acontece em relação a MSPA (Figura 2d). Nesse quesito há uma significativa diferença do teor de Cd extraído pelas plantas entre os dois solos.

Consultando a Tabela 1 pode-se verificar que o teor de matéria orgânica no LVA_h é de 3,1 dag kg⁻¹ e no LV_d é de 2,5 dag kg⁻¹ essa característica parece explicar a maior extração do Cd no LVA_h. Em latossolos, de um modo geral, o Cd é pouco retido pela matéria orgânica (McBride, 1994). Entretanto, o incremento de 0,6 dag kg⁻¹ na matéria orgânica do LVA_h em relação ao LV_d assim como os maiores teores do elemento na MSPA das plantas cultivadas no material de solo mais rico em matéria orgânica explicam a extração diferencial de Cd.

O pH do solo é um dos fatores que influenciam a disponibilidade e mobilidade de micronutrientes e inclusive a dos metais pesados em solos (Abreu et al., 2001; Pierangeli et al., 2005). Portanto, afeta diretamente a dinâmica do Cd influenciando em sua solubilidade na solução do solo ou na absorção de formas catiônicas do metal pelas plantas.

Existem trabalhos que apontam a faixa de pH 5 a 7 como de máxima mobilidade de Cd no solo (Pierangeli et al., 2005). De acordo com a Tabela 1 onde os valores de pH do solo de origem, sem qualquer tratamento químico, é de 6,1 para o LV_d e 5,4 para o LVA_h e com a Tabela 2 contendo os valores de pH após a fertilização básica e a aplicação dos tratamentos, principalmente o LVA_h

apresenta dados de pH dentro da faixa de máxima mobilidade. Este é mais um fator que justifica o maior teor de Cd extraído pelo DTPA e também pela planta neste tipo de solo.

De acordo com as Figuras 2a, 2b e 2c verifica-se que nas relações 1:5 e 1:10 os teores são semelhantes, principalmente no solo LV_d. Neste solo, na dose máxima, ou seja, de 20 mg dm⁻³, cerca de 19 % do metal foram extraídos pelo DTPA. Para o LVA_h, também na dose 20 mg dm⁻³, o teor extraído é bem próximo, 40,5 % e 37,5 % para as relações 1:5 e 1:10, respectivamente. Já na relação 1:15 (Figura 2c) os teores de Cd extraídos pelo DTPA são menores quando comparados com as relações 1:5 e 1:10 (Figuras 1a e 1b): no LV_d, 14 % do metal foram extraídos a partir da maior dose aplicada, enquanto no LVA_h onde somente 22,5 % de Cd foram quelatizados.

Pela simples comparação das três relações observa-se que as relações 1:5 e 1:10 estão mais próximas dos teores de Cd extraídos pelas plantas e portanto presentes na MSPA das mesmas. Assim, é razoável admitir que os teores de Cd solúveis no DTPA nas referidas relações solo:extrator são aqueles que mais se assemelham ao comportamento do extrator biológico, ou seja o feijoeiro.

No LV_d, para a dose 5 mg dm⁻³ as relações 1:5 e 1:10 apresentaram o mesmo teor extraído pelo DTPA, 0,4 mg dm⁻³, correspondendo a 8 % do metal aplicado, sendo este valor mais próximo do teor encontrado na MSPA que foi de 1,7 mg dm⁻³ ou seja, 34 %. Na relação 1:15 para a dose aplicada de 5 mg dm⁻³, o teor extraído (0,3 mg dm⁻³) é bem parecido com aqueles discutidos para as demais relações solo:extrator.

Ainda para o LV_d, comparando as Figuras 2a, 2b, 2c e 2d verifica-se que os teores de Cd recuperados pelo DTPA após a aplicação da dose 10 mg dm⁻³ correspondendo a 12 % na relação 1:5, 14 % na 1:10 e 8 % na 1:15. Para a maior dose presente no solo, 20 mg dm⁻³, a recuperação foi de 18,5 % (1:5), 19%

(1:10) e 14 % (1:15). Por sua vez, as plantas de feijoeiro extraíram 21 % do Cd da dose 10 mg dm⁻³ e 18 % da dose 20 mg dm⁻³. Portanto, os teores de Cd solúveis no DTPA nas relações solo:extrator 1:5 e 1:10 são as que mais se assemelham ao comportamento extrativo das plantas.

Para o LVA_h, os teores de cádmio encontrados na MSPA estão bem superiores aos extraídos pelo DTPA em todas as relações solo:extrator, mas ainda sim as relações 1:5 e 1:10 são as que mais se aproximam do comportamento extrativo da planta (Figuras 2a, 2b, 2c e 2d). Essa grande diferença de teores de cádmio a favor da MSPA, encontrados nos dois tipos de solo, pode também ser explicada pelo fato do LVA_h, apresentar maior quantidade de matéria orgânica e pH próximo a faixa de máxima mobilidade desse metal em Latossolos, conforme já discutido neste trabalho.

Parece, portanto que as relações solo:extrator 1:5 e 1:10 podem ser usadas para determinação dos teores de Cd nos dois tipos de solo estudados e em materiais de solo que possuam atributos semelhantes àqueles apresentados na Tabela 1.

5.2 Chumbo

Observando-se as Figuras 3a, 3b, 3c e 3d têm-se os teores de Pb extraídos pelo DTPA nas relações solo:extrator 1:5 (a), 1:10 (b) e 1:15 (c) e o teor do metal na MSPA (d) nos dois tipos de solo estudados.

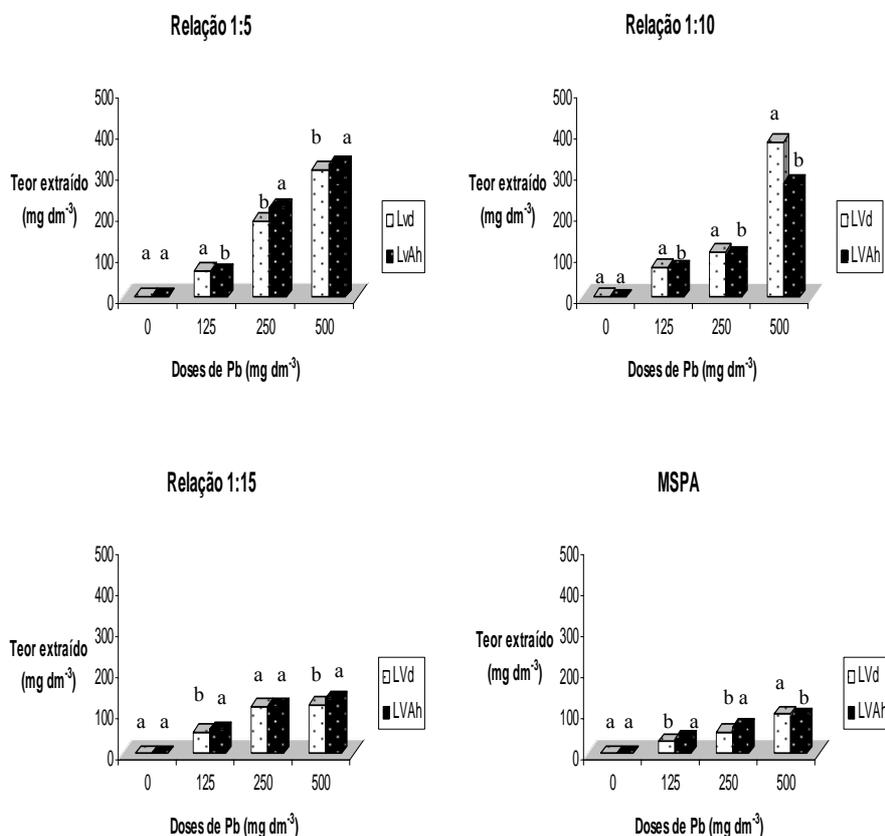


FIGURA 3 Teores de Pb solúveis no extrator DTPA em função das doses do metal em três relações solo:extrator (a, b e c) e na MSPA (d). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Como aconteceu no estudo de Cd, observa-se que nas três diferentes relações solo:extrator, à medida que aumentam as doses do metal aplicado, obtém-se um maior teor de Pb extraído pelo DTPA.

Comparando a extração de Pb com a de Cd pelo DTPA, nos dois tipos de solo, nota-se pelos aspectos da Figura 3 que a diferença de extração entre os

dois solos não é tão acentuada. Embora o LVA_h apresente uma maior quantidade de matéria orgânica fazendo que o metal se torne menos disponível às plantas, o Pb é um dos metais pesados menos móveis, devido a sua habilidade em deslocar outros elementos, como K, Ba, S e Ca em minerais e outros sítios de adsorção orgânicos e inorgânicos acumulados naturalmente nos horizontes superficiais dos solos (Kabata & Pendias, 2002).

Comparadas as três relações solo:extrator (Figuras 3a, 3b, 3c) observa-se que a relação solo-extrator 1:5 foi a que mais extraiu Pb nas doses 250 e 500 mg.dm⁻³ nos dois tipos de solo, seguida da relação 1:10. Na combinação 1:15, dose de 500 mg dm⁻³, verifica-se o menor teor extraído (133,1 mg dm⁻³), dando a entender que o fator diluição do solo no extrator influenciou bastante na dinâmica do metal em solução (Pierangeli et al., 2005).

Em geral, o pH deve exceder 6,5 a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade de Pb.

Uma análise mais detalhada da Tabela 2 confirma este fato: no tratamento em que os valores de pH do LVA_h estão abaixo de 6,5 há maiores extrações de Pb.

Analisando os teores de Pb extraídos na relação 1:5, somente na dose 125 mg dm⁻³, o LV_d apresentou uma maior extração, correspondendo a 51 % do metal aplicado no solo, enquanto que no LVA_h o Pb complexado pelo DTPA foi de 47,1 %. Para as demais doses a extração foi maior no LVA_h; atingiu 89,7 % na dose 250 mg dm⁻³ e 64,5 % na dose de 500 mg dm⁻³.

Na relação 1:10 as extrações de Pb nas doses 125 e 250 mg dm⁻³ foram bem próximas nos dois tipos de solo (Figura 3b). Na dose 125 mg dm⁻³, por exemplo, o teor extraído foi de 72,3 mg dm⁻³ para o LV_d e 70,8 mg dm⁻³ no LVA_h, correspondendo 57,0 % do metal aplicado no solo.

Para a relação 1:15 (Figura 3c) esperava-se em ambos os solos um maior teor de Pb extraído, pela maior quantidade de extrator, maior diluição,

mas ocorreu exatamente o contrário. Essa foi a relação que apresentou os menores teores extraídos, quando comparados com aqueles das relações 1:5 e 1:10.

Quando se confrontam as três relações solo:extrator, a relação 1:5 foi a que mais extraiu Pb, mas, como já é sabido nem sempre a relação que mais extrai pode ser considerada a melhor se não comparada com a planta.

A Figura 3d apresenta os teores de Pb na MSPA, percebe-se que a relação 1:15 (Figura 3c) foi a que mais se aproximou do comportamento extrativo da planta, onde os teores de Pb extraídos pelo DTPA dos dois solos são mais próximos daqueles encontrados na MSPA.

Para a dose de 250 mg dm^{-3} o teor de Pb na MSPA correspondem a 20,7 % da dose aplicada, para o LV_d e 26,5 % para o LVA_h , enquanto que nos dois solos o teor extraído pelo DTPA foi de aproximadamente 46 %.

Para o LV_d a maior aproximação entre planta e extrator ocorreu na dose de 500 mg.dm^{-3} dentro da relação 1:15, onde cerca de 24 % do metal foram extraídos pelo DTPA e 19,3 % pela planta, fato que também procede para o LVA_h , quando 27,0 % do metal foram complexados pelo DTPA e 18,0 % encontrados na planta.

A semelhança extrativa verificada entre as plantas de feijoeiro e o DTPA na relação 1:15, ou seja, aquela na qual há uma maior diluição do solo na solução extrativa, pode ser explicada pelos estudos de Silva et al. (2007a, 2007b). Baseando-se em pesquisas anteriores, segundo a qual metais como Zn e Cu podem ser transportados das raízes para a parte aérea das plantas via xilema complexados a aminoácidos, Silva et al. (2007a, 2007b) determinaram as estruturas dos complexos de Cu, Zn, Cd e Pb com o DTPA, este um poliaminocarboxilato, com estrutura muito parecida com as dos aminoácidos presentes no xilema. Os autores concluíram que: a) os complexos, notadamente os de Cd e Pb apresentam estruturas de alta complexidade, octaédricas, dotadas

de impedimento estérico, característica que dificulta sua mobilidade em plantas; e b) a proporção estequiométrica da combinação DTPA-metais é de 1:1. Assim, embora tenha havido mais Pb solúvel em DTPA na relação solo:extrator 1:5, a diluição verificada e os baixos teores extraídos em 1:15 aproximam-se mais da realidade das plantas de feijoeiro.

6 CONCLUSÕES

O teor extraído de Cd e Pb é maior em todas as relações solo:extrator no LVA_h, devido a maior quantidade de matéria orgânica presente.

Para o Cd as relações solo:extrator 1:5 e 1:10 apresentaram comportamento semelhante ao da planta, podendo assim ser consideradas boas relações solo:extrator para a determinação de Cd nesses dois tipos de solo.

Para o Pb, a relação solo:extrator 1:15 foi a que mais se assemelhou ao comportamento extrativo das plantas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, n.3, p.463-468, set./dez. 1995.
- ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E.; BORKET, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: Zn e Cu. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.V.; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. p.125-141.
- ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.29, n.6, p.977-985, nov./dez. 2005.
- BATAGLIA, O.C.; RAIJ, B. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.13, n.2, p-205-212, maio/jun. 1989.
- BLAEDEL, W.J.; MELOCHE, V.W. **Elementary quantitative analysis**. 2. ed. New York: Harper & Row, 1963. 964p.
- CAMARGO, M.S.; ANJOS, A.N.M.; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. Adubação fosfatada e metais pesados em latossolo cultivado com arroz. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.57, n.3, p.513-518, jul. 2000.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S.; DECHEN, R.A. Efeitos do pH e da incubação na extração de manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.6, n.2, p.83-88, maio/ago. 1982.
- CARVALHO, A.V.S.; CARVALHO, R.; FURTINI NETO, A.E.; ABREU, C.M.P. Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas e solos tratados com metais pesados. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.5, p.949-955, ago. 2008.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997.

FAGBAMI, A.; AJAYI, S.O.; ALI, E.M. Nutrient distribution in the basement complex soils of the tropical, dry rainforest of southwestern Nigeria. **Soil Science**, Baltimore, v.139, n.6, p.531-537, June 1985.

FREIRE, J.C.; RIBEIRO, M.A.V.; BAHIA, V.G.; LOPES, A.S.; AQUINI, L.H. Resposta do milho cultivado em casa de vegetação a níveis de água em solos da região de Lavras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.4, n.1, p.5-8, fev. 1980.

KABATA-PENDIAS, A.H. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC, 2002. 331p.

LINDSAY, W.L.; NORWELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America**, Madison, v.42, n.3, p.421-428, May 1978.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental, metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.

MILAGRES, J.J.M.; ALVAREZ, V.H.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.31, n.2, p.237-245, mar./abr. 2007.

PAIM, L.A. **Contaminação dos solos por metais pesados: silício e fósforo como agentes amenizadores**. 2002. 67p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

PAIM, L.A.; CARVALHO, R.; ABREU, C.M.P.; GUERREIRO, M.C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de contaminação. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, p.28-33, jan./fev. 2006.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.29, n.4, p.523-532, jul./ago. 2005.

RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agronomico, 1983. 16p. (Circular Técnica).

RAMENDRA, S.; MOLLER, M.R.F. Disponibilidade de micronutrientes em classes dominantes de solos do trópico úmido brasileiro. **Boletim de Pesquisa Embrapa**, Rio de Janeiro, v.55, n.194, out. 1984.

SANTOS, G.C.G.; RODELLA, A.A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn, e Pb no cultivo de *Brassica juncea*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.31, n.4, p.793-804, jul./ago. 2007.

SILVA, C.A.; RANGEL, O.J.P.; DYNIA, J.F.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.V. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em latossolo sucessivamente tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.30, n.2, p.359-364, mar./abr. 2006.

SILVA, J.G. **Complexos-DTPA-metais pesados**: uso de espectrofotometria no infravermelho. 2004. 49p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobiotecnologia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SILVA, V.L.; CARVALHO, R.; FREITAS, M.P.; TORMENA, C.F.; MELO, W.C. Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. **Structural Chemistry**, Deerfield Beach, v.18, n.5, p.605-609, Oct. 2007a.

SILVA, V.L.; CARVALHO, R.; FREITAS, M.P.; TORMENA, C.F.; MELO, W.C. Structural determination of Zn and Cd-DTPA complexes: MS, infrared, ¹³C NMR and theoretical investigation. **Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v.68, n.5, p.1197-1200, Dec. 2007b.

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A. **Manual do SANEST**: Sistema de Análise Estatística para microcomputadores. Pelotas: UFPEL, 1991. 102p.

ANEXOS

ANEXO A		Página
TABELA 1A	Resumo da análise de variância dos teores de Cd extraídos(mg dm^{-3}) pelo extrator DTPA, produção de MSPA e produção de grãos no LVd e no LVAh em função das doses de Cd aplicadas.....	93
TABELA 2A	Resumo da análise de variância dos teores de Pb extraídos (mg dm^{-3}) pelo extrator DTPA, produção de MSPA e produção de grãos no LVd e no LVAh em função das doses de Pb aplicadas.....	93
TABELA 3A	Resumo da análise de variância dos teores de Cu extraídos (mg dm^{-3}) pelo extrator DTPA, produção de MSPA e produção de grãos no LVd e no LVAh em função das doses de Cu aplicadas.....	94
TABELA 4A	Resumo da análise de variância dos teores de Zn extraídos (mg dm^{-3}) pelo extrator DTPA, produção de MSPA e produção de grãos no LVd e no LVAh em função das doses de Zn aplicadas.....	94

TABELA 1A Resumo da análise de variância para teor de Cd extraído pelo extrator ácido cítrico, produção de MSPA e produção de grãos no LVd e no LVAh em função das dose Cd aplicadas

Causa da variação	GL	Quadrado médio		
		Teor	MSPA	Prod.Grãos
Solo	1	11,9316**	4,9384**	165,8475**
Doses	3	176,9930**	96,5551**	85,1532**
Solo x Doses	3	3,4251**	6,3658**	8,4579**
Resíduo	24	0,0237	0,133	0,4078
Média Geral		4,62	6,845	6,41
CV%		3,33%	5,33%	9,96%

** significativo a 1% pelo teste de F.

93

TABELA 2A Resumo da análise de variância para teor de Pb extraído pelo extrator ácido cítrico, produção de MSPA e produção de grãos no LVd e no LVAh em função das dose Pb aplicadas.

Causa da variação	GL	Quadrado médio		
		Teor	MSPA	Prod.Grãos
Solo	1	11365,0433**	34,7569**	295,1841**
Doses	3	22312,9675**	28,6512**	13,6925**
Solo x Doses	3	2884,7814**	2,5182**	13,2603**
Resíduo	24	11,0141	0,1328	0,4094
Média Geral		51,49	10,1628	10,19
CV%		6,44%	3,58%	6,28%

** significativo a 1% pelo teste F

TABELA 3A Resumo da análise de variância para teor de Cu extraído pelo extrator ácido cítrico, produção de MSPA e produção de grãos no LVD e no LVAh em função das dose Cu aplicadas

Causa da variação	GL	Quadrado médio		
		Teor	MSPA	Prod.Grãos
Solo	1	14,7546**	17,5378**	305,8484**
Doses	3	7,9224**	11,2734**	19,5923**
Solo x Doses	3	3,6437**	7,7015**	12,2420**
Resíduo	24	0,0035	0,2601	0,2252
Média Geral		1,03	10,174	10,13
CV%		5,74%	5,01%	4,68%

** significativo a 1% pelo teste F

94

TABELA 4A Resumo da análise de variância para teor de Zn extraído pelo extrator ácido cítrico, produção de MSPA e produção de grãos no LVD e no LVAh em função das dose Zn aplicadas

Causa da variação	GL	Quadrado médio		
		Teor	MSPA	Prod.Grãos
Solo	1	3,4421	0,9247NS	23,7015**
Doses	3	1424,0863**	35,9549**	66,3364**
Solo x Doses	3	4,1931**	4,1207**	8,3801**
Resíduo	24	0,0627	0,2424	0,9203
Média Geral		11,20	10,00	12,96
CV%		2,23%	4,92%	7,40%

NS, **: não significativo e significativo a 1 % pelo teste F

ANEXO B	Página
TABELA 1B Resumo da análise de variância dos teores de Cd extraídos (mg dm^{-3}) pelo extrator ácido cítrico, nas relações 1:5, 1:10, 1:15 e na MSPA no LVd e no LVAh em função das doses de Cd aplicadas.....	96
TABELA 2B Resumo da análise de variância dos teores de Pb extraídos (mg dm^{-3}) pelo extrator ácido cítrico, nas relações 1:5, 1:10, 1:15 e na MSPA no LVd e no LVAh em função das doses doses de Pb aplicadas.....	96

TABELA 1B Resumo da análise de variância para teor de Cd extraído pelo extrator ácido cítrico, nas relações solo:extrator 1:5, 1:10, 1:15 e na MSPA no LVd e no LVAh em função das dose Cd aplicadas

Causa da variação	GL	Quadrado médio			
		1.5	1.10	1.15	MSPA
Solo	1	11,9316**	12,3877**	20,8335**	338,650**
Doses	3	176,9930**	266,2415**	408,5585**	136,511**
Solo x Doses	3	3,4251**	2,3437**	6,8839**	58,388**
Resíduo	24	0,0237	0,068	0,0862	0,313
Média Geral		4,62	5,94	7,01	5,134
CV%		3,33%	4,39%	4,18%	10,90%

** significativo a 1% pelo teste de F

96

TABELA 2B Resumo da análise de variância para teor de Pb extraído pelo extrator ácido cítrico nas relações solo:extrator 1:5, 1:10, 1:15 e na MSPA no LVd e no LVAh em função das dose Pb aplicadas.

Causa da variação	GL	Quadrado médio			
		1.5	1.10	1.15	MSPA
Solo	1	11365,0433**	26144,9829**	30841,3529**	69,326**
Doses	3	22312,9675**	51792,5603**	76230,3289**	12532,471**
Solo x Doses	3	2884,7814**	5413,0997**	8883,7473**	156,228**
Resíduo	24	11,0141	50,3512	16,4478	11,092
Média Geral		51,49	80,30	93,31	46,053
CV%		6,44%	8,83%	4,34%	7,23%

** significativo a 1% pelo teste F.

ANEXO C	Página
TABELA 1C Resumo da análise de variância dos teores de Cd extraídos (mg dm^{-3}) pelo extrator DTPA, nas relações 1:5, 1:10, 1:15 e na MSPA no LVd e no LVAh em função das doses de Cd aplicadas.....	98
TABELA 2C Resumo da análise de variância dos teores de Pb extraídos (mg dm^{-3}) pelo extrator DTPA, nas relações 1:5, 1:10, 1:15 e na MSPA no LVd e no LVAh em função das doses de Pb aplicadas.....	98

TABELA 1C Resumo da análise de variância para teor de Cd extraído pelo extrator DTPA, nas relações solo:extrator 1:5, 1:10, 1:15 e na MSPA no LVD e no LVAh em função das dose Cd aplicadas

Causa da variação	GL	Quadrado médio			
		1.5	1.10	1.15	MSPA
Solo	1	25,338**	12,663**	3,712**	338,650**
Doses	3	55,351**	51,133**	21,317**	136,511**
Solo x Doses	3	7,324**	5,254**	1,318**	58,388**
Resíduo	24	0,047	0,052	0,011	0,313
Média Geral		2,205	2,034	1,336	5,134
CV%		9,84%	11,23%	8,10%	10,90%

** significativo a 1% pelo teste de F

86

TABELA 2C Resumo da análise de variância para teor de Pb extraído pelo extrator DTPA, nas relações solo:extrator 1:5, 1:10, 1:15 e na MSPA no LVD e no LVAh em função das dose Pb aplicadas

Causa da variação	GL	Quadrado médio			
		1.5	1.10	1.15	MSPA
Solo	1	920,089**	29997,193**	201,897**	69,326**
Doses	3	161078,770**	211511,208**	26853,429**	12532,471**
Solo x Doses	3	621,841**	17849,864**	103,294**	156,228**
Resíduo	24	5,497	65,324	9,46	11,092
Média Geral		145,625**	142,677	74,152	46,053
CV%		1,61%	5,66%	4,15%	7,23%

** significativo a 1% pelo teste F

ANEXO D	Página
FIGURA 1D Imagem geral do experimento (dia da semeadura).....	100
FIGURA 2D Imagem geral do experimento (30 dias após a semeadura).....	100
FIGURA 3D Latossolo Vermelho distroférico (dia da semeadura).....	101
FIGURA 4D Latossolo Vermelho Amarelo-húmico (dia da semeadura)	101
FIGURA 5D Amostras contaminadas com Cd - LV _d - Dose 10 mg.dm ⁻³ (40 dias após a semeadura).....	102
FIGURA 6D Amostras contaminadas com Cd - LVA _h - Dose 10 mg.dm ⁻³ (40 dias após a semeadura).....	102
FIGURA 7D Amostras contaminadas com Pb - LV _d - Dose 500 mg.dm ⁻³ (40 dias após a semeadura).....	103
FIGURA 8D Amostras contaminadas com Pb - LVA _h - Dose 500 mg.dm ⁻³ (40 dias após a semeadura).....	103
FIGURA 9D Amostras contaminadas com Cu - LV _d - Dose 13,5 mg.dm ⁻³ (40 dias após a semeadura).....	104
FIGURA 10D Amostras contaminadas com Cu - LVA _h - Dose 13,5 mg.dm ⁻³ (40 dias após a semeadura).....	104
FIGURA 11D Amostras contaminadas com Zn - LV _d - Dose 54 mg.dm ⁻³ (40 dias após a semeadura).....	105
FIGURA 12D Amostras contaminadas com Zn - LVA _h - Dose 54 mg.dm ⁻³ (40 dias após a semeadura).....	105

Fotos do experimento



FIGURA 1D Imagem geral do experimento
(dia da sementeira)



FIGURA 2D Imagem geral do experimento
(30 dias após a sementeira)



FIGURA 3D Latossolo Vermelho distroférico
(dia da sementeira)



FIGURA 4D Latossolo Vermelho Amarelo-húmico
(dia da sementeira)



FIGURA 5D Amostras contaminadas com Cd - LV_d - Dose 10 mg.dm⁻³
(40 dias após a semeadura)



FIGURA 6D Amostras contaminadas com Cd - LVA_h - Dose 10 mg.dm⁻³
(40 dias após a semeadura)



FIGURA 7D Amostras contaminadas com Pb - LV_d - Dose 500 mg.dm⁻³
(40 dias após a sementeira)



FIGURA 8D Amostras contaminadas com Pb - LVA_h - Dose 500 mg.dm⁻³
(40 dias após a sementeira)



FIGURA 9D Amostras contaminadas com Cu - LV_d - Dose 13,5 mg.dm⁻³
(40 dias após a semeadura)



FIGURA 10D Amostras contaminadas com Cu - LVA_h - Dose 13,5 mg.dm⁻³
(40 dias após a semeadura)



FIGURA 11D Amostras contaminadas com Zn - LV_d - Dose 54 mg.dm⁻³
(40 dias após a semeadura)



FIGURA 12D Amostras contaminadas com Zn - LVA_h - Dose 54 mg.dm⁻³
(40 dias após a semeadura)