Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz

Fatores de bioconcentração e disponibilidade de bário, cádmio, cobre, níquel e zinco em solos e em culturas de interesse agronômico

Flávio Araújo Pinto

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2016

Flávio Araújo Pinto
Engenheiro Agrônomo

Fatores de bioconcentração e disponibilidade de bário, cádmio, cobre, níquel e zinco em solos e em culturas de interesse agronômico

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP

Pinto, Flávio Araújo
Fatores de bioconcentração e disponibilidade de bário, cádmio, cobre, níquel e zinco em solos e em culturas de interesse agronômico / Flávio Araújo Pinto. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.
131 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Elementos potencialmente tóxicos 2. Solos tropicais 3. Valor de prevenção 4. Poluição do solo 5. Risco à saúde humana I. Título

CDD 631.41
A433f

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

A Deus,

pela concessão deste momento.

Aos meus pais, Ana-Beatriz e Rubens, ao meu irmão, Lázaro,

e a minha avó, Beatriz,

por toda compreensão, amor, carinho, atenção e dedicação.

A todos os familiares,

pelo incentivo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela orientação, confiança, amizade e pelos ensinamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas e ao Departamento de Ciência do Solo (ESALQ/USP), por meio dos seus professores e funcionários, pela oportunidade de crescimento profissional e pelo apoio em todas as fases do curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Prof. Dr. José Lavres Junior (CENA-USP), pela contribuição e disponibilização de equipamentos, à técnica Mariana Belloti e ao doutorando Elcio Ferreira dos Santos, pelo auxílio nas medidas fotossintéticas.

Ao Prof. Dr. Ricardo Ferraz de Oliveira, pelo auxílio e disponibilização da estrutura para realização de medições das taxas fotossintéticas, e aos doutorandos Gabriel Silva Daneluzzi e Diogo Capelin, pelo auxílio nas determinações.

Ao Pesquisador Dr. Fernando Cesar Bachiega Zambrosi (IAC), pela atenção, contribuição e disponibilização da estrutura.

Ao Prof. Dr. Geraldo José Aparecido Dario (ESALQ-USP) e ao Eng. Agr. Alexandre Barros, pelo apoio nas culturas do arroz e girassol.

Aos professores Dr. Edicarlos Damacena de Souza (UFMT), Dr. Helder Barbosa Paulino (UFG) e Dr. Marco Aurélio Carbone Carneiro (UFLA), pelo apoio e incentivo no início dessa caminhada profissional.

Aos funcionários Dorival Grisotto e Marcos Camargo e aos técnicos Claudinei de Lara, Luiz Silva e Marina Colzato, do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, por toda atenção e assistência prestada.

Aos familiares pelo apoio, incentivo e pelas orações.

Aos mais que amigos Anderson Martins de Souza Braz, Cintia Masuco Lopes, João Arthur Antonangelo e Murilo de Campos, por todo auxílio para a realização do presente trabalho, conselhos e auxílio nos momentos difíceis.

Aos amigos Adijailton Souza, Alexys Boim, Altina Lacerda, Caio Fongaro, Dorotéia Ferreira, Edson Mota, Eloá Moura, Érica Monteiro, Evandro Barbosa, Fábio Satoshi, Frederico Gomes, Gustavo Camargo, Larissa Faria, Letícia de Pierri, Luan Freitas, Mateus Vicente, Matheus Barreto, Ruan Firmano, Sabrina Novaes, Simone Vicente, Sheila Santos, que, em diferentes momentos e maneiras, contribuíram para realização deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para concretização deste projeto e na minha formação profissional.

Muito Obrigado!

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade,
porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade.
É necessário que adquira um sentimento,
um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido,
daquilo que é belo, do que é moralmente correto”.

Albert Einstein

SUMÁRIO

RESUMO....11
ABSTRACT....13
1 INTRODUÇÃO....15
Referências....17
2 EXTRATORES DE BÁRIO, CÁDMIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO EM SOLOS CULTIVADOS....21
Resumo....21
Abstract....21
2.1 Introdução....22
2.2 Material e Métodos....24
2.2.1 Coleta e caracterização dos solos....24
2.2.2 Implantação, condução das culturas e preparo das amostras....26
2.2.3 Determinação dos teores de EPTs nos solos e vegetais....29
2.2.4 Análises estatísticas....32
2.3 Resultados e Discussão....32
2.3.1 Bário....40
2.3.2 Cádmio....42
2.3.3 Cobre....44
2.3.4 Níquel....46
2.3.5 Zinco....48
2.4 Conclusões....50
Referências....51
3 TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA DE BÁRIO, CÁDMIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO EM CULTURAS DA DIETA ALIMENTAR HUMANA....55
Resumo....55
Abstract....55
3.1 Introdução....55
3.2 Material e Métodos....58
3.2.1 Fatores de bioconcentração e de transferência....58
3.2.2 Análises estatísticas....59
3.3 Resultados e Discussão....59
3.3.1 Alface....61
3.3.2 Arroz....64

3.3.3 Girassol 67
3.3.4 Tomate 70
3.4 Conclusões 72
Referências 73
4 ÍNDICE SPAD E TAXA FOTOSSINTÉTICA DE ARROZ, ALFACE E GIRASSOL EM SOLOS CONTAMINADOS COM BÁRIO, CÁDMIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO 77
Resumo 77
Abstract 77
4.1 Introdução 77
4.2 Material e Métodos 78
4.2.1 Análises do conteúdo de clorofila e da taxa de fotossíntese 79
4.2.2 Análises estatísticas 79
4.3 Resultados e Discussão 80
4.4 Conclusões 93
Referências 93
APÊNDICES 99

RESUMO

Fatores de bioconcentração e disponibilidade de bário, cádmio, cobre, níquel e zinco em solos e em culturas de interesse agronômico

Os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) estão presentes nos solos em concentrações dependentes do material de origem e das ações antrópicas. A adição de EPTs ao solo pelas atividades antrópicas pode ocasionar risco à saúde humana, já que estes elementos podem ser acumulados no organismo por meio do contato dérmico com o solo, da inalação de partículas em suspensão, de ingestão de solo e de alimentos contaminados. A contaminação dos alimentos ocorre pelo cultivo em áreas com alta biodisponibilidade de EPTs, e nessa condição ocorre absorção e translocação para a parte aérea, com possível acúmulo dos metais nas porções comestíveis, como raízes, frutos e grãos. A biodisponibilidade dos EPTs é regulada pelas características químicas dos elementos e por atributos do solo, como a CTC, o pH e a matéria orgânica (MO). Sintomas de toxicidade e alterações morfológicas e fisiológicas podem aparecer dependendo da absorção e da movimentação dos EPTs nas plantas. Objetivou-se neste trabalho avaliar o efeito da adição de bário (Ba), de cádmio (Cd), de cobre (Cu), de níquel (Ni) e de zinco (Zn) em amostras de um Neossolo Quartzarênico e um Latossolo Vermelho distrófico, sob duas condições de saturação por bases (30% e 50 ou 70%, dependendo da cultura), no cultivo de arroz (*Oryza sativa*), alface (*Lactuca sativa*), girassol (*Helianthus annuus*) e tomate (*Solanum lycopersicum*). Os EPTs nos solos foram extraídos com EPA 3051a, Água Régia, DTPA, Mehlich 1, Mehlich 3, HNO_3 (0,43 mol L^{-1}) e $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}), e seus teores correlacionados com os presentes nas raízes, na parte aérea, nos frutos e com a quantidade acumulada pelas plantas. Os fatores de bioconcentração (FBC) e de transferência (FT) foram calculados para as culturas. O índice SPAD (*Soil Plant Analysis Development - Chlorophyll Meter*) foi determinado na fase vegetativa da alface, do arroz e do girassol, enquanto a atividade fotossintética foi determinada pelo IRGA (*Infrared gas analyzer*). Os maiores teores de EPTs foram observados nas plantas cultivadas no Neossolo. As quantidades de Cu, Ni e Zn acumuladas nas plantas apresentaram correlação positiva com os teores extraídos pelo EPA 3051a e pela Água Régia. Os teores extraídos com HNO_3 (0,43 mol L^{-1}) apresentaram elevada correlação positiva com os teores reativos extraídos com DTPA e com Mehlich 3, e também com as quantidades de EPTs acumuladas pelas plantas. Os FBCs foram mais altos nos solos com baixa CTC, baixos teores de MO e baixos valores de pH. O arroz apresentou a menor translocação de Cd do sistema radicular para os grãos. O Cu, o Ni e o Zn causaram alterações no desenvolvimento da alface e do girassol, e diminuíram a transpiração e a condutância estomática da alface. O arroz apresentou a menor absorção de EPTs e a maior tolerância ao Ba, ao Cd, ao Ni e ao Zn, no entanto, as plantas apresentaram maiores condutividade estomática e transpiração.

Palavras-chave: Elementos potencialmente tóxicos; Solos tropicais; Valor de prevenção; Poluição do solo; Risco à saúde humana

ABSTRACT

Bioconcentration factors and availability of barium, cadmium, copper, nickel and zinc in soils and crops of agronomic interest

The concentration of potentially toxic elements (PTEs) in the soil depends on the parent material and human actions. The addition of PTEs to the soil through human activities may pose a risk to human health, as these metals can accumulate in the body when the skin is exposed to contact with soil, or particulate matter is inhaled; or soil and contaminated food are ingested. Food contamination occurs in areas where there is high bioavailability of PTEs, which can be absorbed by plants and translocated to the shoot, with possible metal accumulation in edible portions, such as roots, fruits and grains. The bioavailability of PTEs is governed by the chemical characteristics of the elements and by certain soil attributes, such as CEC, pH and organic matter (OM). Symptoms of toxicity and morphological and physiological changes may appear depending on the absorption and movement of PTEs in plants. The aim of this study was to evaluate the effect of barium (Ba), cadmium (Cd), copper (Cu), nickel (Ni) and zinc (Zn) in samples of an Entisol and an Oxisol under two conditions of base saturation (30% and 50% or 70%, depending on the culture) in the cultivation of rice (*Oryza sativa*), lettuce (*Lactuca sativa*), sunflower (*Helianthus annuus*) and tomato (*Solanum lycopersicum*). Contents of PTEs in soils were extracted with EPA 3051a, Aqua Regia, DTPA, Mehlich 1, Mehlich 3, 0.43 M HNO_3 and 0.01 M $CaCl_2$, and their levels were correlated with the PTEs levels in roots, in shoots, in fruits and with the amount accumulated by plants. The bioconcentration factor (BCF) and the transfer factor (TF) were calculated for the cultures. The SPAD index (Soil Plant Analysis Development - Chlorophyll Meter) was determined at the vegetative stage of lettuce, rice and sunflower, while photosynthetic activity was determined by IRGA (Infrared gas analyzer). The highest PTEs contents were observed in plants grown in the Entisol. Amounts of Cu, Ni and Zn accumulated in plants were positively correlated with the contents extracted by EPA 3051a and the Aqua Regia. The contents extracted with 0.43 M HNO_3 had high positive correlation with the concentration extracted with DTPA and Mehlich 3, and with the amount of PTEs accumulated by plants. The BCFs were highest in soils with low CEC, low OM content and low pH values. Rice had the least translocation of Cd from the root to the grain. Cu, Ni and Zn caused changes in the development of lettuce and sunflower, and decreased transpiration and stomatal conductance of lettuce. Rice had the lowest PTEs absorption and the highest tolerance to Ba, Cd, Ni and Zn, however, the plants had greater stomatal conductance and transpiration.

Keywords: Potentially toxic elements; Tropical soils; Prevention value; Soil pollution; Risk to human health

1 INTRODUÇÃO

Elementos presentes na crosta terrestre com número atômico maior que 20 e densidade atômica acima de 6 kg dm^{-3} foram inicialmente classificados como “metais pesados”. Atualmente, em estudos ambientais, são agrupados com outros elementos que não possuem essas características, mas são também elementos potencialmente tóxicos (EPTs), pois se considera a toxicidade aos humanos (McBRIDE, 1994).

A formação dos solos na crosta terrestre é dependente do intemperismo das rochas, que apresentam a concentração de EPTs dependente de sua origem. Goldschimidt (1937) classificou as rochas segundo suas origens, sendo as ultramáficas compostas por maiores quantidades de elementos siderófilos, enquanto as basálticas são compostas por elementos calcófilos. Essa diferente composição dos materiais de origem dos solos permite que os EPTs apresentem variações de seus teores nos solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000). Nas condições naturais (origem litogênica), normalmente, os EPTs apresentam baixas concentrações e baixa disponibilidade às plantas e aos animais, com pouco ou nenhum risco à saúde humana (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2004). No entanto, as atividades humanas (origem antropogênica) podem incrementar os teores e a disponibilidade dos EPTs nos solos e nos sistemas aquáticos (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; WUANA; OKIEIMEN, 2011).

A origem e as características de cada EPT fazem com que estes apresentem variações entre o teor total e o disponível (PEIJNENBURG; ZABLOTSKAJA; VIJVER, 2007; RÖMKENS et al., 2009). Em função do risco que os EPTs podem apresentar ao ambiente, seus teores no solo foram divididos em três classes, que são: i) valor de referência de qualidade (VRQ), representado pela concentração dos EPTs em solos que não sofreram influências antrópicas, esse valor é variável em função do material de origem dos solos; ii) valor de prevenção (VP) é a menor concentração que apresenta efeitos prejudiciais para a biota do solo ou para os recursos hídricos; e iii) valor de intervenção (VI) é a menor concentração com risco potencial à saúde humana, de forma direta ou indireta, respeitando os cenários de exposição (agrícola, residencial e industrial) (CONAMA, 2009).

No Brasil, os VRQs são estabelecidos pelos órgãos ambientais de cada estado, enquanto os VPs e VIs foram estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio

Ambiente (CONAMA, 2009). O estado de São Paulo foi pioneiro nessas definições e atualizou seus valores de prevenção e de intervenção em 2014, tornando alguns valores de prevenção mais rígidos do que os estabelecidos pelo CONAMA (CETESB, 2014).

Os valores orientadores são representados pelo teor pseudototal dos EPTs, e a cinética desses metais é variável em função das condições à que estão submetidos e da disponibilidade de suas fontes. Essas variações fazem com que diversos autores testem extratores para representar os teores dos EPTs extraídos pelas plantas (TIPPING et al., 2003; ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005; PEIJNENBURG; ZABLOTSKAJA; VIJVER, 2007; SILVA; TREVIZAM; VITTI, 2008; RÖMKENS et al., 2009).

Os solos regulam a disponibilidade dos EPTs em função de seus atributos, como o pH, a capacidade de troca de cátions (CTC), a matéria orgânica (MO) e o teor e o tipo dos óxidos e hidróxidos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000; RÖMKENS et al., 2004; ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005; RÖMKENS et al., 2009; SOARES, CASAGRANDE; MOUTA, 2011). A disponibilidade dos EPTs no solo e a sua mobilidade nos vegetais condicionam as taxas de acúmulo nos tecidos vegetais e nas porções comestíveis, como raízes, folhas, frutos ou grãos.

A movimentação dos EPTs pode ser quantificada por dois fatores: (i) o fator de bioconcentração (FBC), que correlaciona as concentrações das porções dos vegetais com o teor pseudototal no solo (SWARTJES et al., 2007), e (ii) o fator de transferência (FT), que correlaciona os teores da parte aérea com os teores do sistema radicular (GHOSH; SINGH, 2005). O FBC e o FT representam a capacidade de os vegetais extraírem os EPTs do solo ou das raízes e transportá-los para a parte aérea. O FBC é utilizado nos modelos matemáticos para predição de riscos por ingestão de vegetais (SWARTJES et al., 2007), mas esses valores são influenciados pela cultura, pelo clima, pelo solo e pela concentração dos EPTs (MELO; ALLEONI; SWARTJES, 2011; SONG et al., 2015).

Os EPTs podem ser ingeridos nos alimentos da dieta humana e causar sérios danos à saúde, principalmente pelos elementos que não são essenciais ao nosso desenvolvimento (GODT et al., 2006; OSKARSSON; REEVES, 2007). No entanto, os EPTs, inclusive os não essenciais, podem causar alterações nos vegetais com interferência na absorção dos nutrientes, na taxa fotossintética, na condutância estomática, na respiração, na concentração intracelular de CO_2 e no

desenvolvimento, sendo a intensidade dos danos dependente do EPT, de sua disponibilidade no solo e da tolerância da planta (BARYLA et al., 2001; YRUELA, 2005; SEREGIN; KOZHEVNIKOVA, 2006; BROADLEY et al., 2007; SUWA et al., 2008; ROUT; DAS, 2009; ANDRESEN; KÜPPER, 2013; HUSSAIN et al., 2013).

As seguintes hipóteses foram testadas neste estudo: (i) os atributos químicos e físicos dos solos controlam a absorção dos EPTs pelas plantas, (ii) Os EPTs causam alterações nas características fisiológicas dos vegetais, (iii) Os FBCs e FTs são influenciados por características das plantas e dos solos, (iv) o HNO_3 (0,43 mol L^{-1}) é eficiente para extração dos teores disponíveis de EPTs em solos de clima tropical.

Os objetivos foram:

(i) Verificar o efeito da adição de Ba, Cd, Cu, Ni e Zn no desenvolvimento da alface, arroz, girassol e tomate em dois solos contrastantes;

(ii) Avaliar as alterações nos parâmetros fotossintéticos das plantas cultivadas em solos após adição de EPTs;

(iii) Calcular os FBCs e os FTs dos EPTs na alface, arroz, girassol e tomate cultivados nos dois solos em duas condições de saturação por bases;

(iv) Correlacionar os teores de EPTs na alface, no arroz, no girassol e no tomate com os teores dos EPTs dos solos, extraídos com diversas soluções.

Referências

ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. **Metais pesados:** da Cosmogênese aos Solos Brasileiros. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P.; CARDOSO, E.J. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v.4, p.1-42.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils.** 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.

ANDRESEN, E.; KÜPPER, H. Cadmium Toxicity in Plants. In: Eds. SIGEL, A.; SIGEL, H.; SIGEL, R.K.O. **Cadmium:** From Toxicity to Essentiality, Dordrecht: Springer, v.11, 2013. 560p.

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,** Viçosa, v.29, n.6, p.655-660, 2005.

BARYLA, A.; CARRIER, P.; FRANCK, F.; COULOMB, C.; SAHUT, C.; HAVAUX, M. Leaf chlorosis in oilseed rape plants (*Brassica napus*) grown on cadmium-polluted soil: Causes and consequences for photosynthesis and growth. **Planta,** New York, v.212, n.5/6, p.696-709, 2001.

BROADLEY, M.R.; WHITE, P.J.; HAMMOND, J.P.; ZELKO, I.; LUX, A. Zinc in plants. **New Phytologist,** Hoboken, v.173, n.4, p.677-702, 2007.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. **Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo.** In: FERREIRA, M.E. (Ed.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p.89-124.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo,** São Paulo, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 420/2009 de 28 de Dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.** Brasília, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 25 nov. 2015.

GHOSH, M.; SINGH, S.P. A comparative study of cadmium phytoextraction by accumulator and weed species. **Environmental Pollution,** Oxford, v.133, p.365-371, 2005.

GODT, J.; SCHEIDIG, F.; GROSSE-SIESTRUP, C.; ESCHE, V.; BRANDENBURG, P.; REICH, A.; GRONEBERG, D.A. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology,** London, v.1, n.22, p.1-6, 2006.

GOLDSCHMIDT, V.M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. **Journal of the Chemical Society,** London, p.655-673, 1937.

HUSSAIN, M.B.; ALI, S.; AZAM, A.; HINA, S.; FAROOQ, M.A.; ALI, B.; BHARWANA, S.A.; GILL, M.B. Morphological, physiological and biochemical responses of plants to nickel stress: A review. **African Journal of Agricultural Research,** Lagos, v.8, n.17, p.1596-1602, 2013.

KABATA-PENDIAS, A. Soil–plant transfer of trace elements-an environmental issue. **Geoderma,** Amsterdam, v.122, n.2/4, p.143-149, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils.** 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 413p.

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

MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; SWARTJES, F.A. Derivation of Critical Soil Cadmium Concentrations for the State of São Paulo, Brazil, Based on Human Health Risks. **Human and Ecological Risk Assessment,** Philadelphia, v.17, p.1124-1141, 2011.

OSKARSSON, A.; REEVES, A.L. Barium. In: NORDBERG, G.; FOWLER, B.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Ed.). **Handbook on the toxicology of metals.** 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. p.407-414.

PEIJNENBURG, W.J.G.M.; ZABLOTSKAJA, M.; VIJVER, M.G. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. **Ecotoxicology and Environmental Safety,** San Diego, v.67, p.163-179, 2007.

RÖMKENS, P.F.; GUO, H.Y.; CHU, C.L.; LIU, T.S.; CHIANG, C.F.; KOOPMANS, G.F. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. **Journal of Soils and Sediments,** Heidelberg, v.9, n.3, p.216-228, 2009.

RÖMKENS, P.F.A.M.; GROENENBERG, J.E.; BONTEN, L.T.C.; VRIES, W; BRIL, J. **Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions.** Alterra, 2004, 75p. (Wageningen Report, 305).

ROUT, G.R.; DAS, P. **Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism: I. Zinc.** In: LICHTFOUSE, E.; NAVARRETE, M.; DEBAEKE, P.; VÉRONIQUE, S.; ALBEROLA, C. Sustainable Agriculture, Dordrecht: Springer Netherlands, v.27, 2009. 873-884p.

SEREGIN, I.V.; KOZHEVNIKOVA, A.D. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. **Russian Journal of Plant Physiology,** New York, v.53, n.2, p.257-277, 2006.

SILVA, M.L.D.; TREVIZAM, A.R.; VITTI, G.C. Copper and zinc quantification in contaminated soil as evaluated by chemical extractants. **Scientia Agricola,** Piracicaba, v.65, n.6, p.665-673, 2008.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C.; MOUTA, E.R. Nickel Adsorption by Variable Charge Soils: Effect of pH and Ionic Strength. **Brazilian Archives of Biology and Technology,** Curitiba, v.54, n.1, p.207-220, 2011.

SONG, W.; CHEN, S.; LIU, J.; CHEN, L.; SONG, N.; LI, N.; LIU, B. Variation of Cd concentration in various rice cultivars and derivation of cadmium toxicity thresholds for paddy soil by species-sensitivity distribution. **Journal of Integrative Agriculture,** Oxford, v.14, p.1845-1854, 2015.

SUWA, R.; JAYACHANDRAN, K.; NGUYEN, N.T.; BOULENOUAR, A.; FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium toxicity effects in soybean plants. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology,** New York, v.55, n.3, p.397-403, 2008.

SWARTJES, F.A.; DIRVEN-VAN BREEMEN, E.M.; OTTE, P.F.; VAN BEELEN, P.; RIKKEN, M.G.J.; TUINSTRA, J.; SPIJKER, J.; LIJZEN, J.P.A**. Human health risks due to consumption of vegetables from contaminated sites.** RIVM, Bilthoven, The Netherlands, 2007. 130p. (RIVM report 711701040).

TIPPING, E.; RIEUWERTS, J.; PAN, G.; ASHMORE, M.R.; LOFTS, S.; HILL, M.T. R.; FARAGO, M.E.; THORNTON, I. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. **Environmental Pollution,** Oxford, v.125, n.2, p.213-225, 2003.

WUANA, R.A.; OKIEIMEN, F.E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **ISRN Ecology,** Philadelphia, v.2011, p.1-20, 2011.

YRUELA, I. Copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology,** Campos dos Goytacazes, v.17, n.1, p.145-156, 2005.

2 EXTRATORES DE BÁRIO, CÁDMIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO EM SOLOS CULTIVADOS

Resumo

O acúmulo de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no solo pode causar riscos à saúde humana. Sendo assim, são necessárias ações eficazes para avaliação do risco associado à produção e ao consumo de vegetais e/ou animais provenientes dessas áreas. Neste trabalho objetivou-se avaliar extratores de EPTs no solo e correlacionar esses teores no solo com os absorvidos por arroz (*Oryza sativa*), alface (*Lactuca sativa*), girassol (*Helianthus annuus*) e tomate (*Solanum lycopersicum*) cultivados num Neossolo e num Latossolo, sob duas condições de saturação por bases (30% e 50/70%). Nesses solos foram adicionados de forma isolada soluções contendo Ba, Cd, Cu, Ni e Zn nas doses referentes ao valor de prevenção da CETESB. Após a colheita das culturas, os solos foram analisados para determinação dos teores desses elementos pelos métodos do EPA 3051a, Água Régia, DTPA, Mehlich 1 e 3, HNO_3 (0,43 mol L^{-1}) e $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}), os quais foram correlacionados aos teores presentes nas raízes, na parte aérea e nos frutos, e a quantidade acumulada nos vegetais. Os Teores de Cu, Ni e Zn extraídos por EPA 3051a e pela Água Régia correlacionaram com as quantidades acumuladas nas plantas. O Mehlich 3 apresentou as melhores correlações com os teores de Ni e Zn extraídos pelas plantas. Teores extraídos com HNO_3 (0,43 mol L^{-1}) apresentaram elevada correlação positiva com os teores reativos extraídos com DTPA e com Mehlich 3, e com as quantidades de EPTs acumuladas pelas plantas.

Palavras-chave: Elementos potencialmente tóxicos; EPA 3051a; Água Régia; DTPA; Mehlich 1; Mehlich 3; HNO_3 (0,43 mol L^{-1}); $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1})

Abstract

The accumulation of potentially toxic elements (PTEs) in the soil may pose a risk to human health. Thus, effective action is required to evaluate the risk associated with the production and consumption of plants and/or animals from these areas. This study aimed to evaluate extractors of PTEs in the soil and correlate their content levels with amounts absorbed by rice (*Oryza sativa*), lettuce (*Lactuca sativa*), sunflower (*Helianthus annuus*) and tomato (*Solanum lycopersicum*) cultivated in an Entisol and an Oxisol, under two conditions of base saturation (30% and 50/70%). These soils received additions of solutions containing, one at a time in turn, Ba, Cd, Cu, Ni or Zn in rates based on prevention values established by CETESB. After crop harvesting, the soils were analyzed to determine the metal levels extracted by 3051a, Aqua Regia, DTPA, Mehlich 1 and 3, 0.43 M HNO_3 and 0.01 M $CaCl_2$, and these contents were correlated with the PTEs levels in roots, shoots and fruits, and the accumulated amount in vegetables. The levels of Cu, Ni and Zn extracted by EPA 3051a and by Aqua Regia correlated with the accumulated amount in the plants. Mehlich 3 had the highest correlations with the Ni and Zn contents extracted by the plants. Contents extracted with 0.43 M HNO_3 had high positive correlation with the amounts extracted by DTPA and Mehlich 3, as well as with the amounts of PTEs accumulated by plants.

Keywords: Potentially toxic elements; EPA 3051a; Aqua regia; DTPA; Mehlich 1; Mehlich 3; 0.43 M HNO_3; 0.01 M $CaCl_2$

2.1 Introdução

Os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) estão presentes naturalmente nos solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000). Em condições naturais, os EPTs estão presentes em baixas concentrações e em formas pouco disponíveis às plantas e aos animais, com baixo risco à saúde humana (ALLOWAY, 1995; STEVENSON; COLE, 1999; KABATA-PENDIAS, 2004).

O aumento das concentrações dos EPTs pode ocorrer em razão de processos naturais (litogênicos), ou seja, quando os materiais de origem apresentam alguns desses elementos na sua composição (Tabela 2.1). Por outro lado, constituindo as fontes antropogênicas, as atividades humanas se caracterizam pela deposição de resíduos industriais ou agrícolas e práticas de mineração (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001) além do uso prolongado de fertilizantes, pesticidas, resíduos urbanos e as emissões de EPTs para atmosfera, que são dissipadas pelo ar (WUANA; OKIEIMEN, 2011).

No solo os elementos possuem diferentes dinâmicas, apresentando variações nas relações entre os teores diretamente disponíveis e os teores totais (RÖMKENS et al., 2009; PEIJNENBURG; ZABLOTSKAJA; VIJVER, 2007). Isso ocorre devido à alteração da energia de ligação dos elementos ao solo. Diversos extratores têm sido avaliados, buscando correlações mais representativas entre a fração reativa dos EPTs no solo e os teores biodisponíveis desses elementos. Assim, de modo simplificado, isso permite a determinação dos teores assimiláveis pelas plantas e, de forma mais precisa, a avaliação do risco dos EPTs nas áreas contaminadas.

Dentre os extratores utilizados, podem-se citar o EDTA 0,05 e 0,1 mol L^{-1} e o HNO_3 0,43 mol L^{-1} (TIPPING et al., 2003), Mehlich 3 (CH_3COOH, NH_4NO_3, NH_4F, HNO_3 e EDTA nas respectivas concentrações 0,2, 0,25, 0,015, 0,013 e 0,001 mol L^{-1}) (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005), Mehlich 1 (H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} + HCl 0,05 mol L^{-1}), DTPA e HCl 0,01 mol L^{-1} (SILVA; TREVIZAM; VITTI, 2008), HNO_3 0,43 mol L^{-1} e HCl 0,1 mol L^{-1} (RÖMKENS et al., 2009). Embora alguns apresentem o mesmo princípio de ação, variações nos teores dos EPTs extraídos em um mesmo solo podem ocorrer, e estão diretamente relacionadas com as espécies dos EPTs

presentes no solo, bem como a sua afinidade por esses extratores.

Tabela 2.1 - Fontes litogênicas de elementos potencialmente tóxicos (mg kg^{-1})

Elementos	Crosta terrestre	Granito/ granodiorito	Gabro/ basalto	Ultramáficas	Arenitos	Folhelhos	Folhelho betuminoso	Calcários	Carvão
As	2	3	0,7	0,7	0,5	13	<500	1,5	10
Ba	668	600	330	5	300	550	67	90	250
Cd	0,1	0,1	0,2	0,05	<0,04	0,25	<240	0,1	1
Co	12	4	45	110	0,3	20	67	0,1	10
Cr	35	10	250	2300	35	100	<700	5	20
Cu	14	12	90	40	2	45	<300	6	20
Mn	527	400	1500	1200	100	850	-	15	40
Mo	1,4	1,5	1,2	0,3	0,3	2	<570	0,3	3
Ni	19	5	130	2000	2	70	<300	5	20
Pb	17	20	4	0,05	10	22	<100	5	20
Sb	0,3	0,3	0,2	0,1	0,05	1	<10	0,15	2
Sn	2,5	3,6	0,9	0,3	0,6	5	<10	0,3	8
Zn	52	50	100	60	20	100	<2314	40	50

Fonte: adaptada de Alloway, B.J. (Environmental pollution, v. 22, 3ª *ed*., 2013)

A diversidade de extratores e dos modos de atuação existentes permite classificá-los segundo a disponibilidade dos metais no solo. Assim o $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} extrai os “teores disponíveis” (fração diretamente disponível); o HNO_3 0,43 mol L^{-1}, HCl 0,1 mol L^{-1}, Mehlich 1 (M1), Mehlich 3 (M3), DTPA e EDTA 0,05 mol L^{-1}, os “teores reativos” (fração reativa); a Água Régia (1 HNO_3 : 3 HCl) e o US-EPA 3051a (3 HNO_3: 1 HCl), os teores “pseudototais” (fração não-reativa ou inerte) e o US-EPA 3052 (3 HNO_3 : 1 HF), os “teores totais” (PEIJNENBURG; ZABLOTSKAJA; VIJVER, 2007).

Tipping et al. (2003) utilizaram EDTA 0,05 e 0,1 mol L^{-1} e HNO_3 0,43 mol L^{-1} para avaliar a fração reativa dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em solos de clima temperado, da Inglaterra e do Reino Unido. Já Römkens et al. (2009) avaliaram a fração reativa de Cr, Ni, Zn, Cu, Cd e Pb em regiões de clima tropical, da ilha de Taiwan, utilizando HNO_3 0,43 mol L^{-1}, HCl 0,1 mol L^{-1} e EDTA 0,05 mol L^{-1}, e verificaram que a extração com HNO_3 0,43 mol L^{-1} correlacionou-se positivamente com os teores disponíveis de Cd, Ni e Zn. Römkens et al. (2009) obtiveram as melhores estimativas da fração disponível dos EPTs quando associaram os teores obtidos com o HNO_3 (0,43 mol L^{-1}) a outros atributos do solo, como a CTC e o pH, do que quando utilizaram outros extratores para predição dos teores de EPTs. A importância do pH nos modelos matemáticos pode ser vista pela sua influência nos

teores da fração disponível da maioria dos cátions, pois os menores teores dos EPTs são observados com as menores atividades de H^+ na solução do solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000).

Atualmente, diversos pesquisadores consideram $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} e HNO_3 0,43 mol L^{-1} como os extratores mais adequados para as frações disponíveis e reativas dos solos, respectivamente (BRAND et al., 2009). A importância de um método para relacionar a solubilidade dos EPTs nos solos e a capacidade das plantas em absorvê-los torna possível a predição de quanto será acumulado nos vegetais, inclusive nas porções comestíveis, permitindo a avaliação do risco aos consumidores.

Neste trabalho objetivou-se avaliar o desempenho de algumas soluções ($CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}, HNO_3 0,43 mol L^{-1}, M1, DTPA, M3, EPA 3051a e Água Régia "AR") na extração dos teores de EPTs no solo, correlacionando-os com os teores extraídos pelas culturas da alface, arroz, girassol e tomate, cultivadas em dois solos sob duas condições de fertilidade.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Coleta e caracterização dos solos

Foram selecionados dois solos com atributos físicos e químicos contrastantes, nos quais foram realizadas correções da saturação por bases: *i)* para equalizar a saturação por bases entre os dois solos, mantendo-os próximos ao pH do momento da coleta (30%) e, *ii)* para elevar esse valor ao nível adequado para cada cultura (50% - arroz e 70% - alface, girassol e tomate) (RAIJ et al., 1996). A escolha das culturas baseou-se nas porções consumidas (folhas, frutos e grãos/óleo) e na localização dessas partes nos vegetais, existindo diferentes distâncias de deslocamento dos EPTs nas plantas.

Os solos foram coletados em áreas pouco antropizadas, na profundidade de 0 a 0,2 m, excluindo-se a serapilheira. Os locais selecionados para as coletas situam-se nos municípios de São Pedro/SP (S 22° 31,721'; W 47° 54,399'), onde foi coletado o Neossolo Quartzarênico, e de Piracicaba/SP (S 22° 37,309'; W 47° 36,761'), local de coleta do Latossolo Vermelho distrófico. Após a coleta, os solos foram secos ao ar e tamisados em malha de 2 mm (terra fina seca ao ar - TFSA). A caracterização química dos solos (Tabela 2.2) foi realizada segundo os

métodos de análises descritos pela EMBRAPA (2011) (pH, alumínio trocável (Al) e carbono orgânico) e pelo IAC (RAIJ et al., 2001) (acidez potencial ($H+Al_{(SMP)}$) e resina trocadora de íons - Ca, Mg, K e P). A caracterização granulométrica foi realizada com uso do densímetro (GEE; BAUDER, 1986) (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Resultados dos atributos químicos e físicos dos solos utilizados

Solo	Ca	Mg	K	Al	H +Al	P	pH $_{(CaCl_2)}$
	---------- mmol$_c$ kg^{-1} ----------					mg kg^{-1}	
Neossolo	2,3	1,0	0,3	4,8	21,0	5,6	4,2
Latossolo	13,1	6,6	0,8	9,6	72,0	10,1	4,1

	Carbono Orgânico	CTC_e	$CTC_{7,0}$	V	m	Ki	Kr
	g kg^{-1}	------mmol$_c$ kg^{-1}------		----------%---------			
Neossolo	5,4	8,4	24,6	14,7	56,9	3,2	2,1
Latossolo	20,5	30,1	92,5	22,1	31,9	1,7	1,3

	Granulometria (g kg^{-1})		
	Argila	Silte	Areia
Neossolo	63	31	906
Latossolo	593	123	284

pH, Al e Carbono Orgânico (EMBRAPA, 2011); Ca, Mg, K e P: método da resina trocadora de íons e H + Al: acidez potencial pelo método do pH SMP (RAIJ et al., 2001); Ki e Kr (CAMARGO et al., 1986); V: Saturação por bases; m: saturação por alumínio; CTC_e: Capacidade de Troca de Cátions no pH do solo; $CTC_{7,0}$: Capacidade de Troca de Cátions em pH 7,0, determinada pelo método indireto; Granulometria, determinada pelo método do densímetro (GEE; BAUDER, 1986)

Além das análises de solo, foram determinados os teores dos óxidos de ferro, alumínio, manganês e titânio por meio do ataque sulfúrico e o silício pelo ataque alcalino (CAMARGO et al., 1986). Os teores foram convertidos para as formas de óxidos, totalizando: Fe_2O_3 (22 e 78 g kg^{-1}), Al_2O_3 (29 e 195 g kg^{-1}), MnO (0,1 e 0,1 g kg^{-1}), TiO_2 (12 e 28 g kg^{-1}) e de SiO_2 (53 e 191 g kg^{-1}) para o Neossolo e para o Latossolo, respectivamente. Os valores de Ki e Kr foram obtidos pelas equações 2.1 e 2.2.

$$Ki = 1,7 * \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \tag{2.1}$$

$$Kr = 1,7 * \frac{SiO_2}{[Al_2O_3 + (Fe_2O_3 * 0,64)]} \tag{2.2}$$

em que: SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 (g kg^{-1}) representam os teores de óxidos no solo.

2.2.2 Implantação, condução das culturas e preparo das amostras

Para definir a quantidade de corretivos de acidez avaliou-se a saturação por bases (V%) dos solos após a aplicação da quantidade de corretivo, calculada pelo método de recomendação de calagem baseado na elevação da saturação por bases. Os corretivos utilizados foram carbonatos de cálcio e de magnésio, ambos puros para análise (P.A.), buscando obter relação Ca:Mg de 3:1, considerada mais adequada às culturas utilizadas neste trabalho (RAIJ et al., 1996). Com isso, foi realizada a incubação com uma sequência crescente de valores pretendidos (V = 30 a 80%) para os dois solos e, posteriormente, os solos foram avaliados para obtenção dos valores de saturação alcançados.

Para cada solo foram feitas calibrações da quantidade de corretivo a ser aplicada, evitando assim que estes ficassem com diferentes valores de saturação por bases (Figura 2.1). Após isso, os solos foram corrigidos com $CaCO_3$ e $MgCO_3$, ambos P.A., para dois níveis de saturação por bases. O primeiro, com V de 30%, menor valor para os dois solos, e o segundo, com saturação por base nos valores recomendados para as culturas, sendo 50% para o arroz e 70% para alface, girassol e tomate. Posteriormente, utilizando três repetições por tratamento, os solos corrigidos foram acondicionados em sacos plásticos (para evitar a perda de lixiviados) em quantidades de 6 kg de TFSA para as culturas da alface e do arroz e de 10 kg de TFSA para o girassol e o tomate. Esses sacos foram colocados dentro de vasos de plástico rígido de 8 e 12 L.

Os vasos foram acondicionados em casa de vegetação (temperatura máxima de 31°C) e mantidos no delineamento experimental de blocos casualizados, onde permaneceram por 21 dias a 95% da capacidade máxima de retenção de água, mantida com água deionizada. Após isso, os metais foram adicionados na forma de soluções contendo, individualmente, bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn). As concentrações aplicadas correspondem aos valores de prevenção definidos pela CETESB (2014), valores que equivalem ao teor que apresenta risco de alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea.

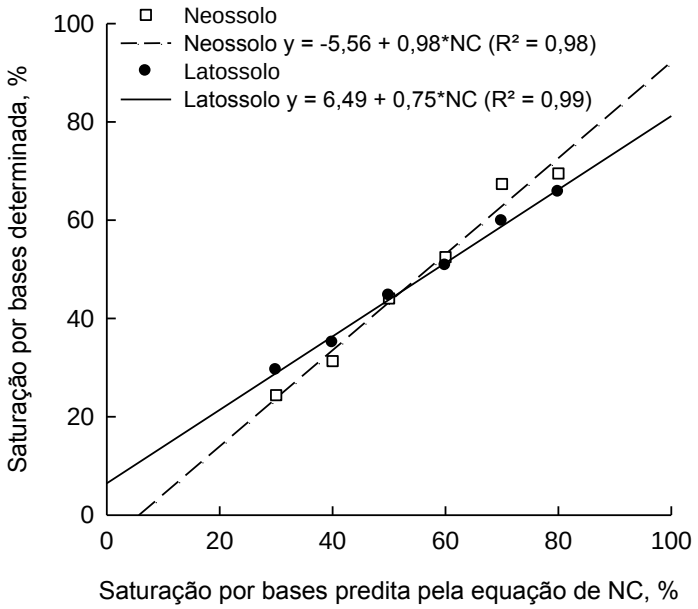


Figura 2.1 - Valores de saturação por bases recomendados pela equação de necessidade de calagem (NC) em função dos valores de saturação obtidos após a incubação com os corretivos para os dois solos utilizados

As concentrações correspondentes para cada elemento encontram-se descritas na Tabela 2.3. O tratamento controle recebeu apenas água deionizada. Os solos permaneceram por mais sete dias a 95% da capacidade máxima de retenção de água. Após esse período, os solos foram revolvidos para receber as culturas. A alface e o tomate foram transplantados, já o arroz e o girassol foram semeados. Durante a condução das culturas o grau de umidade do solo foi mantido em 70% da capacidade máxima de retenção de água.

Tabela 2.3 - Doses aplicadas de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) nos dois solos (Neossolo e Latossolo) com as respectivas fórmulas químicas utilizadas

Tratamento	Fórmula química	Dose do elemento (mg kg^{-1})	Nitrogênio* (mg kg^{-1})
Ba	$Ba(NO_3)_2$	120,0	24,47
Cd	$Cd(NO_3)_2\,4H_2O$	1,3	0,32
Cu	$Cu(NO_3)_2\,3H_2O$	60,0	26,44
Ni	$Ni(NO_3)_2\,6H_2O$	30,0	14,31
Zn	$Zn(NO_3)_2\,6H_2O$	86,0	36,83

*: Nitrogênio resultante do nitrato presente na fórmula dos metais, valor corrigido para 36,83 mg kg^{-1} com NH_4NO_3

O tomate, cultivar Santa Clara VF 5600, foi semeado no dia 29/10/2014 e transplantado para os vasos no dia 2/12/2014 (três mudas por vaso), as quais foram desbastadas no dia 17/12/2014, mantendo uma planta por vaso. A alface crespa,

cultivar Amanda, foi semeada no dia 04/11/2014 e transplantada (três mudas por vaso) no dia 3/12/2014. Já as culturas do girassol (cultivar Aguará 4) e do arroz de sequeiro (cultivar IAC - 202) foram semeadas nos dias 3 e 4/12/2014, respectivamente, sendo colocadas 12 sementes para o arroz e quatro para o girassol em cada vaso. Após o desbaste no dia 19/12/2014, restaram cinco plantas de arroz e uma de girassol para cada tratamento.

A adubação de implantação foi realizada após o plantio/semeadura das culturas, com aplicação de solução nutritiva (Tabela 2.4). A dose de nitrogênio (N) aplicada foi a mesma para todos os tratamentos, pois a diferença gerada pela composição da fórmula química dos metais (Tabela 2.3) foi equalizada após a aplicação dos contaminantes.

Tabela 2.4 - Composição da solução nutritiva e concentrações dos elementos

Elemento	Fórmulas químicas	Dose do elemento (mg kg^{-1})
N	$NH_4H_2PO_4$	90,0
P	$NH_4H_2PO_4$	200,0
K	KH_2PO_4; K_2SO_4; KCl	50,0
S	K_2SO_4; $CuSO_4.5H_2O$; $MnSO_4.H_2O$; $ZnSO_4.7H_2O$	23,2
B	H_3BO_3	1,0
Cl	KCl	5,0
Cu	$CuSO_4.5H_2O$	1,0
Mn	$MnSO_4.H_2O$	5,0
Zn	$ZnSO_4.7H_2O$	3,0

N: nitrogênio; P: fósforo; K: potássio; S: enxofre; B: boro; Cl: cloro; Cu: cobre; Mn: manganês; Zn: zinco

Aos 15 dias após o plantio/semeadura, foi realizada a adubação de cobertura de potássio (K) nas culturas da alface, tomate e girassol, na concentração de 50 mg kg^{-1}, utilizando solução de K_2SO_4, que também proporcionou a adição de 20,5 mg kg^{-1} de enxofre (S). Já para a cultura do arroz, a mesma adubação foi realizada aos 20 dias após a emergência. Com 48 dias após o plantio/semeadura, foi realizada nova adubação de cobertura nas culturas do arroz, girassol e tomate, com a aplicação de solução nutritiva contendo 50 mg kg^{-1} de N e K, obtidos com uréia (P.A.) e cloreto de potássio (P.A.), respectivamente.

Durante a condução das culturas foi observada a presença da lagarta “falsa medideira” (*Trichoplusia ni*), necessitando realizar uma aplicação de inseticida. A aplicação foliar foi realizada utilizando os ingredientes ativos tiametoxam e lambda-cialotrina, com 28,2 e 21,2 mL ha^{-1}, respectivamente. Para as culturas do arroz e

girassol foram realizadas duas aplicações foliares para o controle do oídio (*Microsphaera diffusa*), utilizando em cada aplicação 250 g ha^{-1} do ingrediente ativo carbendazim.

A colheita da alface e do tomate foi realizada aos 42 (final da fase vegetativa) e 68 dias (após a colheita de frutos maduros) após o transplantio, respectivamente. Já o girassol e o arroz foram colhidos com 82 (R9 - SCHNEITER; MILLER, 1981) e 98 dias (estádios 8 e 9 - IRRI, 2007) após a semeadura, respectivamente. A colheita das culturas consistiu da remoção dos frutos/sementes (arroz, girassol e tomate), seguida pelo corte da parte aérea. Essas porções foram acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa até completa desidratação (45°C). A separação do solo das raízes foi feita sobre peneira com malha de 2 mm, evitando perdas de material vegetal e possibilitando a homogeneização das amostras. Na sequência, os solos foram secos em estufa a 45°C. Posteriormente, as raízes foram lavadas em água corrente até a completa remoção da terra, finalizando com enxágue em água deionizada. Quando limpas, as raízes foram previamente secas em casa de vegetação e conduzidas para estufa a 45°C.

As amostras de plantas secas foram pesadas e moídas, utilizando moinho tipo Willey com rotor e lâminas de aço inoxidável, tornando as partículas menores que 1,0 mm. As amostras de solo também foram secas a 45°C, posteriormente foram moídas e peneiradas em malha de 2 mm.

2.2.3 Determinação dos teores de EPTs nos solos e vegetais

Os teores de EPTs foram determinados por diferentes extratores, os quais atuam por diferentes princípios, sendo os métodos:

- EPA-3051a - digestão de 0,5 g de TFSA com 3 mL de ácido clorídrico (pureza de 30%) e 9 mL de ácido nítrico (pureza de 65%), os quais foram adicionados em tubos de teflon, próprios para forno de micro-ondas. Após a adição dos reagentes esperou-se 1 h para fechar os tubos. O forno micro-ondas foi o MARSXpress (CEM Corporation) ajustado com a sequência de aquecimento para atingir 175°C em 5 min a 90% da potência, seguidos por mais 5 min na mesma potência, mas de forma intermitente, para manter a temperatura constante (175°C). Posteriormente, as amostras permaneceram por mais 10 min na potência zero, permitindo seu resfriamento parcial. Após isso, em capela de exaustão, os tubos atingiram temperatura ambiente, sendo abertos, e o extrato

filtrado em papel filtro quantitativo, faixa azul, e transferido para balões volumétricos de 100 mL, os quais tiveram o volume completado com água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm^{-1}).

- Água Régia (AR) - digestão de 0,5 g de TFSA com 3 mL de ácido nítrico (pureza de 65%) e 9 mL de ácido clorídrico (pureza de 30%), os quais foram adicionados em tubos de teflon, próprios para forno de micro-ondas, e fechados 1 h após a adição dos regentes. Utilizando o forno micro-ondas MARSXpress (CEM Corporation), ajustou-se a sequência de aquecimento para atingir 145°C em 5 min a 70% da potência, seguidos por 5 min na mesma potência, de forma intermitente, para manter a temperatura constante. Ainda, na sequência de aquecimento, foram mais 3 min a 90% da potência para atingir 180°C, seguidos por 10 min na mesma potência, de forma intermitente, para manter a temperatura constante. Posteriormente, as amostras permaneceram por mais 10 min na potência zero, permitindo seu resfriamento parcial. Após isso, em capela de exaustão, os tubos atingiram temperatura ambiente, sendo abertos e o extrato filtrado em papel filtro quantitativo, faixa azul, e transferido para balões volumétricos de 100 mL, os quais tiveram o volume completado com água ultrapura.
- Mehlich 1 - 2,5 g de TFSA adicionadas em frascos plásticos com posterior adição de 25 mL da solução duplo-ácida (H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} + HCl 0,05 mol L^{-1}), preparada com água ultrapura. Em seguida, as amostras foram agitadas em mesa agitadora circular (220 rpm) por 5 min e permaneceram em repouso por 1 h, quando foram filtradas em papel filtro quantitativo, faixa azul.
- Mehlich 3 - 2,5 g de TFSA adicionadas em frascos plásticos com posterior adição de 25 mL da solução Mehlich 3 (CH_3COOH 0,2 mol L^{-1}, NH_4NO_3 0,25 mol L^{-1}, NH_4F 0,015 mol L^{-1}, HNO_3 0,013 mol L^{-1}, EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) 0,001 mol L^{-1}), preparada com água ultrapura. Em seguida, as amostras foram agitadas em mesa agitadora circular (220 rpm) por 5 min e permaneceram em repouso por 1 h, quando foram filtradas em papel filtro quantitativo, faixa azul.
- DTPA - 10 g de TFSA adicionadas em frascos plásticos com posterior adição de 20 mL da solução DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético 0,005 mol L^{-1}, trietanolamina 0,1 mol L^{-1} e $CaCl_2.2H_2O$ 0,01 mol L^{-1}, cujo pH foi ajustado para 7,3 utilizando HCl 4 mol L^{-1}), preparada com água ultrapura. Em seguida, as amostras foram agitadas em mesa agitadora circular (220 rpm) por

2 h e imediatamente filtradas em papel filtro quantitativo, faixa azul.

- HNO_3 0,43 mol L^{-1} - 5,0 g de TFSA adicionadas em frascos plásticos com posterior adição de 50 mL da solução de HNO_3 0,43 mol L^{-1} (HOUBA; Van DER LEE; NOVOZAMSKY, 1997), preparada com água ultrapura. Em seguida, as amostras foram agitadas em mesa agitadora circular (220 rpm) por 1 h e filtradas em papel filtro quantitativo, faixa azul.
- $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} - 4,0 g de TFSA adicionadas em frascos plásticos com posterior adição de 40 mL da solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} (HOUBA et al., 2000), preparada com água ultrapura. Em seguida, as amostras foram agitadas em mesa agitadora circular (220 rpm) por 1 h e filtradas em papel filtro quantitativo, faixa azul.
- Digestão de tecido vegetal - digestão de 0,25 g de material vegetal finamente moído (<1 mm) e depositado no fundo dos tubos de teflon, próprios para forno de micro-ondas, sendo adicionados 2 mL de peróxido de hidrogênio (pureza de 30%) deixando por 2 h em repouso para completar a reação. Em seguida, foram adicionados 2 mL de ácido nítrico (pureza de 65%), permanecendo por uma noite, etapa considerada como pré-digestão. Após isso, foram adicionados 5 mL de água ultrapura e, posteriormente, os tubos foram fechados e submetidos ao micro-ondas. O forno micro-ondas MARSXpress (CEM Corporation) foi utilizado para digestão do material vegetal, sendo realizada uma sequência de aquecimento para atingir 80°C em 3 min a 100% da potência, seguidos por mais 5 min na mesma potência, alcançando 150°C. Posteriormente, as amostras foram aquecidas para atingir 180°C em 10 min a 75% da potência, seguidos por mais 5 min na mesma potência, de forma intermitente, para manter a temperatura constante. Subsequentemente, as amostras permaneceram dentro do aparelho por mais 10 min na potência zero, permitindo seu resfriamento parcial. Após isso, os tubos foram mantidos em capela de exaustão até atingir a temperatura ambiente, sendo aberto, o extrato filtrado em papel filtro quantitativo, faixa azul, e transferido para balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água ultrapura.

Todos os métodos foram conduzidos com uma amostra de referência de qualidade e um branco analítico a cada 20 amostras processadas. Nas digestões de solo assistidas por micro-ondas, foi utilizada a amostra 2709a - “San Joaquin Soil”,

do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST). Para os demais extratores foram utilizadas as amostras IAC-437 e IAC-438, ambas pertencentes ao Ensaio de proficiência para laboratórios de análise de solos, do Instituto Agronômico de Campinas (IAC). Nas digestões de tecido vegetal, foi utilizada, como controle, a "Amostra 1" (milho - 2014) do Programa Interlaboratorial de Análises de Tecido Vegetal (PIATV), coordenado pela ESALQ/USP.

Todas as determinações foram realizadas utilizando espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo Thermo Scientific iCAP 6300 Duo, sendo os limites de quantificação de 0,002 mg L^{-1} para bário (Ba), cádmio (Cd), níquel (Ni) e zinco (Zn), e de 0,005 mg L^{-1} para o cobre (Cu).

2.2.4 Análises estatísticas

O experimento foi conduzido em casa de vegetação com três repetições no delineamento em blocos casualizados (DBC). Os resultados foram plotados em gráficos com auxílio do programa SigmaPlot 11.0 (SYSTAT SOFTWARE, 2008), sendo apresentados para cada tratamento os valores médios e o desvio padrão, na barra de erros. Também foram realizadas correlações de Pearson, entre os teores extraídos nos solos e nas porções dos vegetais, e regressões lineares múltiplas, pelo método passo a passo - "stepwise", entre a quantidade de EPT acumulado nas plantas (raiz, caule, folhas e frutos) e a quantidade estimada para cada vegetal (considerando os valores obtidos pelos diversos extratores para os metais no solo).

2.3 Resultados e Discussão

Os cinco metais adicionados aos solos tiveram diferentes magnitude dos teores em função dos extratores e dos tipos dos solos (Figuras 2.2 até 2.6). Os maiores teores foram extraídos com EPA 3051a e Água Régia, que consistem em digestões ácidas, assistidas por micro-ondas e são considerados extratores dos teores pseudototais devido a não dissolução de minerais silicatados no solo (NIST, 2003; KAAKINEN et al., 2014).

Os teores dos elementos nos tratamentos controle, obtidos pelo EPA 3051a, foram semelhantes quando se compararam um mesmo solo nas diferentes saturações por bases, para cada cultura. Contudo, o Latossolo apresentou maiores teores nos cinco elementos avaliados, o que está ligado à presença de maiores

quantidades destes elementos no material de origem desse solo (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000). Marques et al. (2004) confirmaram essa elevada dependência dos materiais de origem nos solos brasileiros, sendo os maiores valores encontrados nos Latossolos, que são originados de rochas ígneas ou metamórficas. O Latossolo teve nas extrações pelo método EPA 3051a, valores médios no tratamento controle de 58 mg kg^{-1} de Ba (Figura 2.2 [a]), 3,6 mg kg^{-1} de Cd (Figura 2.3 [a]), 44 mg kg^{-1} de Cu (Figura 2.4 [a]), 11,6 mg kg^{-1} de Ni (Figura 2.5 [a]) e 22,5 mg kg^{-1} de Zn (Figura 2.6 [a]), nas duas condições de saturação por bases. Para o Neossolo, os teores médios naturais ocorreram em menor magnitude, pois esses metais são menos abundantes nesses materiais de origem (ALLOWAY, 2013).

Os extratores M1 e HNO_3 têm o mesmo princípio químico (PEIJNENBURG; ZABLOTSKAJA; VIJVER, 2007), existindo diferenças entre os ácidos utilizados e a concentração dos mesmos, sendo maior para o ácido nítrico 0,43 mol L^{-1}. Mesmo com essas diferenças, observa-se elevado coeficiente de correlação de Pearson (r = 0,99) entre os resultados obtidos para o Cd, Cu, Ni e Zn com esses extratores (Tabelas 2.7 - 2.10).

O ácido sulfúrico presente na composição do M1 necessita de atenção para o uso na extração de EPTs, pois o método é utilizado para fins de fertilidade (extração dos teores disponíveis às plantas), e o sulfato pode precipitar o Ba na forma de sulfato de bário (Kps = $1,0842 \times 10^{-10}$ à 25°C), o que pode estar relacionado a baixa semelhança entre os teores de Ba obtidos por M1 e HNO_3 (Tabela 2.6).

Semelhanças são observadas entre os modos de atuação do DTPA e M3, sendo o primeiro um forte agente quelante e o segundo uma mistura de sais, ácidos e um quelante. No M3 o EDTA está presente em concentração cinco vezes menor. Estes extratores apresentaram elevados coeficientes de correlação (Tabelas 2.6 - 2.10), mesmo com tendência de maior extração para o M3, nos cinco metais avaliados (Figuras 2.2 - 2.6).

Nascimento et al. (2002) avaliaram os teores de Zn em seis Latossolos e encontraram semelhanças entre M1, M3 e DTPA. Araújo e Nascimento (2005) obtiveram correlação significativa entre os teores de Zn extraídos com M1, M3, DTPA e EDTA com a parte aérea do milho. Resultados semelhantes foram observados para o Cd, Cu, Ni e Zn (Tabelas 2.7 - 2.10). Contudo, não foi observada a mesma tendência para o Ba, existindo baixa correlação dos teores extraídos com

M1 aos extraídos com DTPA e com M3 (Tabela 2.6), o que pode estar relacionado ao sulfato do M1.

O $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} tem como princípio de atuação a simulação da força iônica da solução do solo, o que difere dos demais extratores, sendo considerado um extrator fraco (PEIJNENBURG; ZABLOTSKAJA; VIJVER, 2007). Embora fraco, os teores obtidos com o $CaCl_2$ representaram 20% da dose aplicada de Ba e Cu, 60% da dose aplicada de Cd e Ni e 70% da dose de Zn nos tratamentos de menor saturação por bases no Neossolo. A utilização de sais solúveis confere maior disponibilidade aos metais e o Neossolo tem baixo pH ($pH_{CaCl2\ 0,01M} \leq 4,7$) (Tabela 2.5), o qual possibilita alta disponibilidade para a maioria dos metais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000).

Tabela 2.5 - Valores médios[1] de pH determinados em $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} (1:10) nos tratamentos controle (Cont.), bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) em dois solos (Neossolo e Latossolo) sob duas condições de saturação por bases (V%), após o cultivo de alface, arroz, girassol e tomate

Solo	V%	Cont.	Ba	Cd	Cu	Ni	Zn
				Alface (pH)			
Neossolo	30	4,4 ± 0,1	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,1	4,5 ± 0,0	4,6 ± 0,2	4,6 ± 0,0
	70	4,8 ± 0,0	4,8 ± 0,0	4,9 ± 0,0	4,8 ± 0,1	4,8 ± 0,0	4,8 ± 0,1
Latossolo	30	4,4 ± 0,0	4,5 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,1	4,4 ± 0,0	4,5 ± 0,0
	70	5,3 ± 0,1	5,2 ± 0,1	5,2 ± 0,2	5,3 ± 0,0	5,3 ± 0,0	5,2 ± 0,0
				Arroz (pH)			
Neossolo	30	4,3 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,4 ± 0,2	4,3 ± 0,1	4,3 ± 0,1	4,6 ± 0,1
	50	4,4 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,4 ± 0,0	4,9 ± 0,1
Latossolo	30	4,3 ± 0,0	4,5 ± 0,0	4,3 ± 0,0	4,4 ± 0,1	4,3 ± 0,1	4,4 ± 0,1
	50	4,9 ± 0,1	5,0 ± 0,0	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,0	4,9 ± 0,1
				Girassol (pH)			
Neossolo	30	4,5 ± 0,1	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,1	4,5 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,0
	70	4,8 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,7 ± 0,0	4,7 ± 0,1	4,8 ± 0,1
Latossolo	30	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,5 ± 0,1	4,4 ± 0,0
	70	5,2 ± 0,1	5,1 ± 0,0	5,4 ± 0,0	5,1 ± 0,2	5,2 ± 0,0	5,0 ± 0,1
				Tomate (pH)			
Neossolo	30	4,7 ± 0,0	4,7 ± 0,0	4,5 ± 0,0	4,6 ± 0,2	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,0
	70	5,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Latossolo	30	4,6 ± 0,0	4,6 ± 0,0	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,0	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,1
	70	5,4 ± 0,2	5,3 ± 0,1	5,5 ± 0,1	5,5 ± 0,0	5,5 ± 0,1	5,4 ± 0,1

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão

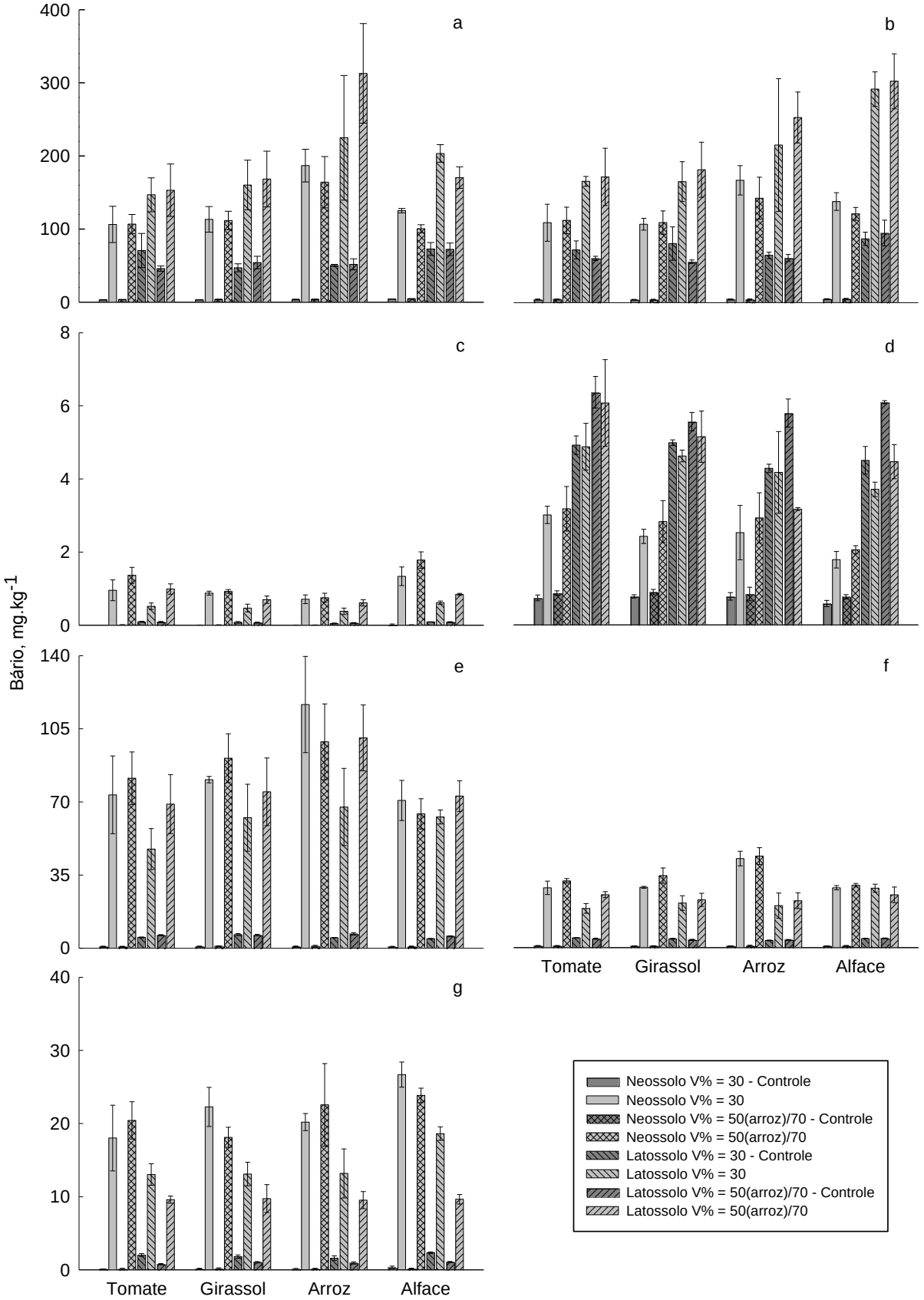


Figura 2.2 - Teores de bário nos solos extraídos por EPA 3051a (a), Água Régia (b), DTPA (c), Mehlich 1 (d), HNO_3 0,43 mol.L^{-1} (e), Mehlich 3 (f) e $CaCl_2$ 0,01 mol.L^{-1} (g) após o final do cultivo de tomate, girassol, arroz e alface. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento

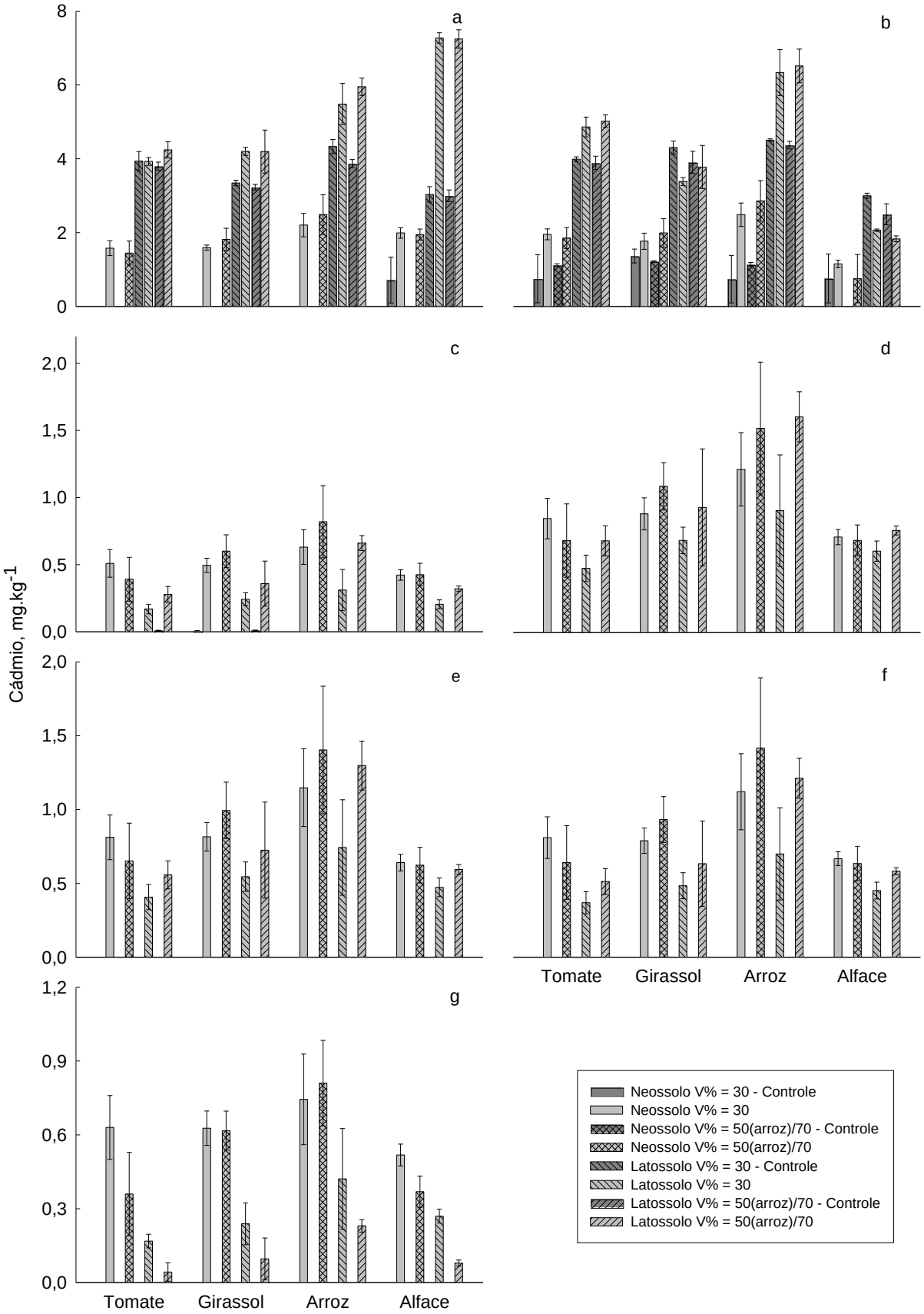


Figura 2.3 - Teores de cádmio nos solos extraídos por EPA 3051a (a), Água Régia (b), DTPA (c), Mehlich 1 (d), HNO_3 0,43 mol.L^{-1} (e), Mehlich 3 (f) e $CaCl_2$ 0,01 mol.L^{-1} (g) após o final do cultivo de tomate, girassol, arroz e alface. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento

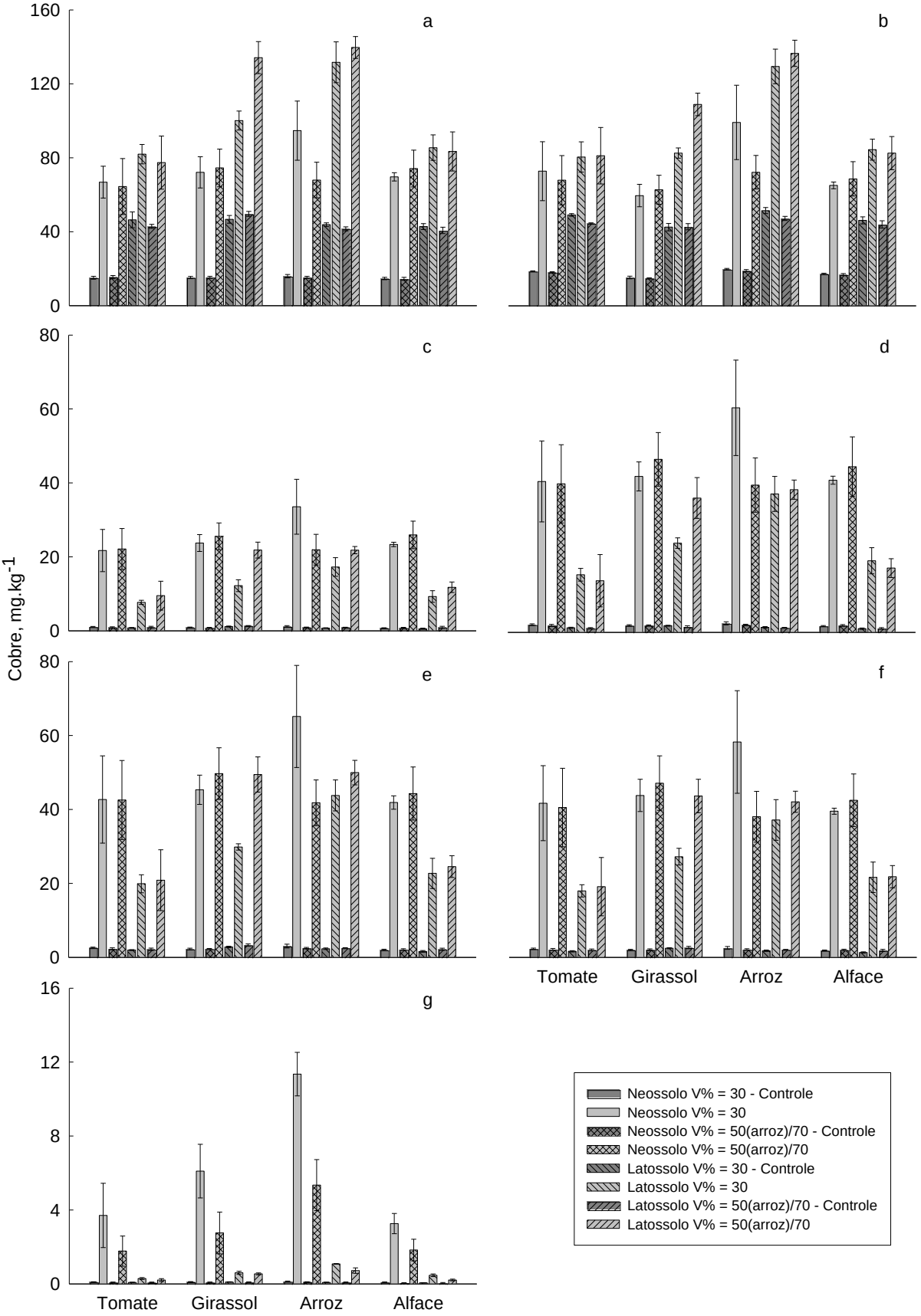


Figura 2.4 - Teores de cobre nos solos extraídos por EPA 3051a (a), Água Régia (b), DTPA (c), Mehlich 1 (d), HNO_3 0,43 mol.L^{-1} (e), Mehlich 3 (f) e $CaCl_2$ 0,01 mol.L^{-1} (g) após o final do cultivo de tomate, girassol, arroz e alface. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento

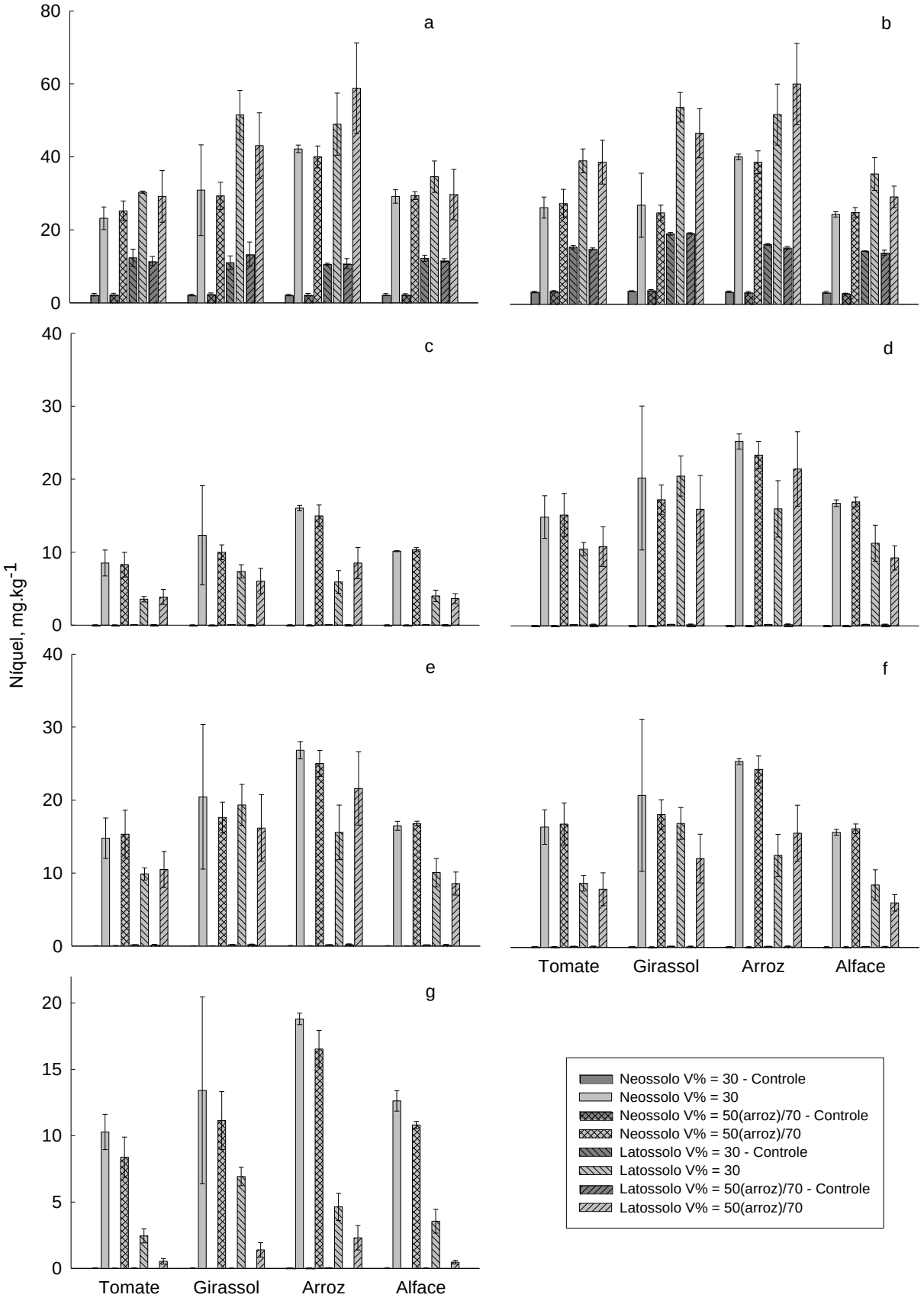


Figura 2.5 - Teores de níquel nos solos extraídos por EPA 3051a (a), Água Régia (b), DTPA (c), Mehlich 1 (d), HNO_3 0,43 mol.L^{-1} (e), Mehlich 3 (f) e $CaCl_2$ 0,01 mol.L^{-1} (g) após o final do cultivo de tomate, girassol, arroz e alface. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento

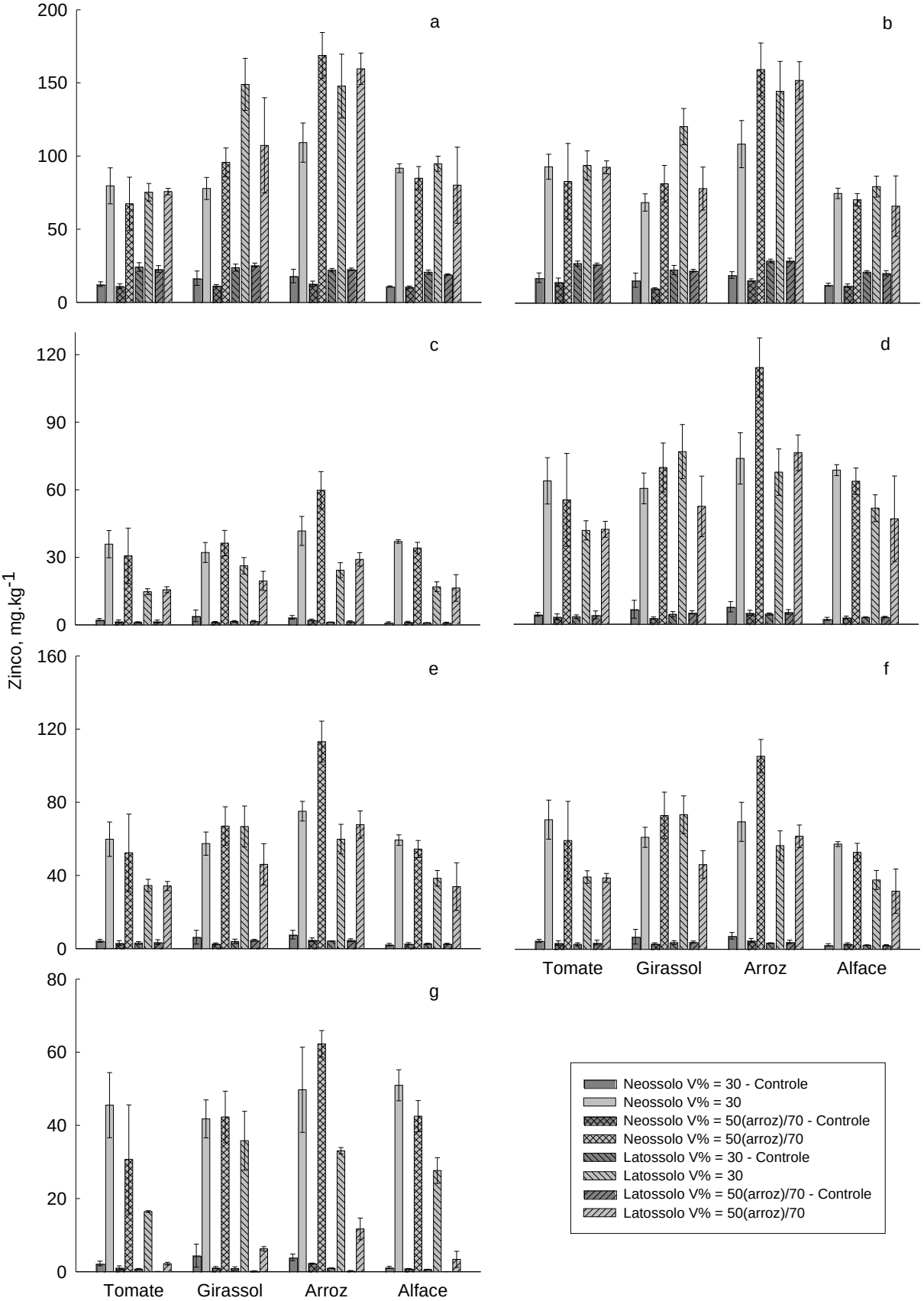


Figura 2.6 - Teores de zinco nos solos extraídos por EPA 3051a (a), Água Régia (b), DTPA (c), Mehlich 1 (d), HNO_3 0,43 mol.L^{-1} (e), Mehlich 3 (f) e $CaCl_2$ 0,01 mol.L^{-1} (g) após o final do cultivo de tomate, girassol, arroz e alface. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento

2.3.1 Bário

Os teores de Ba extraídos por EPA 3051a e por AR foram semelhantes, com coeficiente de correlação de Pearson (r) de 0,92 (Tabela 2.6). Entre o conjunto de extratores da fração reativa (RÖMKENS et al., 2009), apenas o M3 e o HNO_3 apresentaram correlações significativas com os teores pseudototais. Entre os extratores que predizem a fração reativa, os teores obtidos pelo M1 não correlacionaram com os obtidos pelos demais extratores dessa fração, havendo correlação entre os resultados do M3 com o HNO_3, do HNO_3 com o DTPA e do M3 com o DTPA (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 - Coeficientes da correlação de Pearson entre os teores de bário nos solos (n=96) extraídos por EPA 3051a, Água Régia, DTPA, $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}), Mehlich 1, Mehlich 3, HNO_3 (0,43 mol.L^{-1}) e os teores nas plantas (Alface, Arroz, Girassol e Tomate) (n=95)

	AR	DTPA	$CaCl_2$	Mehlich 1	Mehlich 3	HNO_3	CPA	TAP
EPA 3051a	0,92**	0,54**	0,62**	0,34**	0,74**	0,84**	0,33**	0,34**
AR		0,54**	0,58**	0,41**	0,70**	0,76**	0,29**	0,26*
DTPA			0,89**	0,05	0,83**	0,78**	0,63**	0,54**
$CaCl_2$				-0,01	0,92**	0,86**	0,68**	0,62**
Mehlich 1					0,11	0,09	0,03	0,04
Mehlich 3						0,96**	0,68**	0,68**
HNO_3							0,65**	0,65**

AR: Água Régia; CPA: Concentração na parte aérea (folhas e colmo); TAP: Teor acumulado na planta (raiz, parte aérea e frutos); *, **: correlação significativa a $p \leq 0,05$ e a $p \leq 0,01$, respectivamente

Os teores de Ba extraídos por M1 foram pouco eficientes na obtenção da fração considerada reativa do solo (Figura 2.2 [d]), pois os teores obtidos para os tratamentos controle foram superiores aos valores dos tratamentos com Ba no Latossolo cultivado com arroz, alface e girassol. Tal observação não era esperada, mas pode estar relacionada à fração do Ba que o M1 remove do solo, visto que grande parte do Ba pode ficar ligada ao carbono orgânico ou fazer parte de compostos com enxofre (GHAEMI et al., 2015), sendo que o Latossolo apresentou valores elevados para o Ba nos teores pseudototais extraídos por EPA 3051a e AR (Figura 2.2 [a,b]). Pelo baixo valor de pH e presença de enxofre, o M1 provavelmente não é adequado para extração deste elemento, uma vez que as culturas responderam ao tratamento com Ba, sendo os teores médios do elemento

na parte aérea dos vegetais 9, 12, 19 e 31 vezes maiores que o teor do tratamento controle para as culturas do arroz, alface, tomate e girassol, respectivamente.

Mesmo com a absorção dessas quantidades de Ba, não houve diferença ($p \leq 0,05$) entre a média da matéria seca das plantas do tratamento com Ba com as plantas do controle, assim como observado por Coscione e Berton (2009) para girassol, mostarda e mamona. A tendência de produzir mais folhas na alface e grãos no arroz e no girassol na presença do Ba (Apêndices A.6, B.8, C.8) pode estar relacionada à sua semelhança eletroquímica com o Ca e com o Mg, o que acarreta possível competição por sítios de cargas no solo, resultando a menor retenção e liberação de nutrientes para solução do solo.

As correlações entre os teores de Ba nos dois solos com os teores na parte aérea ou o acumulado em toda a planta (Tabela 2.6) foram semelhantes para M3, HNO_3, DTPA e $CaCl_2$. No entanto, a melhor predição das quantidades acumuladas nas plantas pelos extratores é obtida avaliando os solos separadamente. As seguintes equações representam o Neossolo ($x = 1,15 + 0,43*HNO_3$) e o Latossolo ($x = 12,59 - 0,09*EPA - 0,15*AR + 1,90*CaCl_2 + 0,45*HNO_3$) (Figura 2.7).

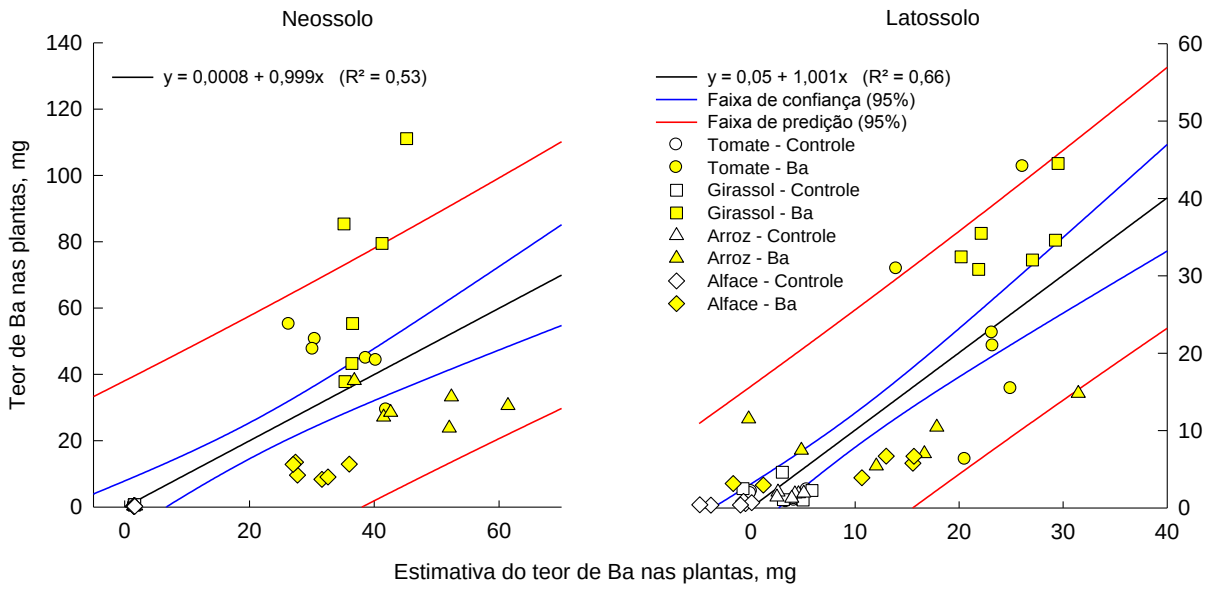


Figura 2.7 - Correlação entre os teores de bário (Ba) das plantas avaliadas (somatório do acumulado de Ba nas raízes e parte aérea na cultura da alface; raízes, parte aérea e frutos nas culturas do arroz, girassol e tomate) com o estimado pela melhor combinação de extratores (EPA 3051a "EPA", Água Régia "AR", DTPA, $CaCl_2$, HNO_3 e Mehlich 1 "M1" e 3 "M3") nos dois solos (Neossolo: $x = 1,15 + 0,43*HNO_3$ e Latossolo: $x = 12,59 - 0,09*EPA - 0,15*AR + 1,90*CaCl_2 + 0,45*HNO_3$)

2.3.2 Cádmio

Os extratores utilizados para o Cd apresentaram diferentes capacidades de representação dos teores biodisponíveis às plantas. Foi observado baixo coeficiente de correlação de Pearson entre os teores obtidos pela AR com os teores do EPA 3051a (Tabela 2.7). A AR apresentou maior capacidade de extração do Cd no Neossolo, quando comparada ao método proposto pela agência norte americana (Figura 2.3 [a,b]). No entanto, os teores obtidos por esses extratores não apresentaram correlações significativas com as quantidades acumuladas pelas plantas. Römkens et al. (2009) demonstraram que entre HNO_3 0,43 mol L^{-1}, HCl 0,1 mol L^{-1}, EDTA 0,05 mol L^{-1} e AR a menor acurácia na predição dos teores disponíveis dos elementos Cd, Ni e Zn foi observada na AR.

Tabela 2.7 - Coeficientes da correlação de Pearson entre os teores de cádmio nos solos (n=96) extraídos por EPA 3051a, Água Régia, DTPA, $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}), Mehlich 1, Mehlich 3 e HNO_3 (0,43 mol.L^{-1}), e os teores nas plantas (alface, arroz, girassol e tomate) (n=94)

	AR	DTPA	$CaCl_2$	Mehlich 1	Mehlich 3	HNO_3	CPA	TAP
EPA 3051a	0,67**	0,18	-0,01	0,34**	0,26*	0,28**	-0,06	0,02
AR		0,14	-0,02	0,29**	0,21*	0,25*	-0,27**	0,02
DTPA			0,90**	0,97**	0,99**	0,99**	0,49**	0,76**
$CaCl_2$				0,82**	0,88**	0,86**	0,58**	0,78**
Mehlich 1					0,99**	0,99**	0,39**	0,72**
Mehlich 3						0,99**	0,44**	0,73**
HNO_3							0,42**	0,74**

AR: Água Régia; CPA: Concentração na parte aérea (folhas e colmo); TAP: Teor acumulado na planta (raiz, parte aérea e frutos); *, **: correlação significativa a $p \leq 0,05$ e a $p \leq 0,01$, respectivamente

Teores da fração reativa extraídos por DTPA, M1, M3 e HNO_3 não se relacionaram com os teores pseudototais (EPA 3051a e AR), mas correlacionaram entre si ($r > 0,97$), e também com a concentração na parte aérea das plantas (Tabela 2.7). O teor extraído por $CaCl_2$, fração prontamente disponível, apresentou a melhor correlação com a concentração do metal tanto na parte aérea (CPA) como no acumulado na planta (TAP).

A influência das características dos solos na dinâmica do Cd pode ser observada pela variação nos teores extraídos de cada solo, pelos diversos extratores (Figura 2.3). Os teores extraídos em condições de pH baixo (M1, M3 e HNO_3) foram semelhantes (variando entre 0,4 e 1,6 mg kg^{-1}). Já os teores

observados após extração com DTPA e $CaCl_2$, tiveram menores magnitudes (0,1 e 0,8 mg kg^{-1}), sendo que os teores de Cd extraídos com $CaCl_2$ decresceram com o aumento da saturação por bases e no solo com maior teor de carbono orgânico (Latossolo), de forma semelhante à observada por Ivezić; Almås e Singh (2012) que demonstraram efeito do pH, carbono orgânico dissolvido e CTC na disponibilidade do Cd, Cu e Zn. McBride et al. (2014), num estudo com 195 solos e plantas de hortas urbanas das cidades de New York e Buffalo, não encontraram correlação significativa entre os teores nas plantas com os teores pseudototais (EPA 3051a), e relacionaram isso ao elevado valor de pH dos solos, próximo à neutralidade, e à presença de carbono orgânico (teor médio de 4,9%) desses solos.

No presente estudo, também foi observada variação no acúmulo de Cd pelas plantas, quando comparamos solos que apresentam diferentes teores de carbono orgânico e CTC (Figura 2.8 e Tabela 2.2). Os teores de Cd acumulados nas plantas variaram de 0,3 até 1,4 mg no Latossolo, e de 0,7 até 2,4 mg no Neossolo. As melhores predições dos teores de Cd nas plantas a partir dos teores obtidos com os extratores foram observadas quando os solos foram avaliados separadamente, sendo representadas para o Neossolo pela equação ($x = 0,68 - 0,54*AR + 2,41*CaCl_2$) e para o Latossolo por ($x = 0,01 - 5,79*DTPA + 3,55*HNO_3$) (Figura 2.8).

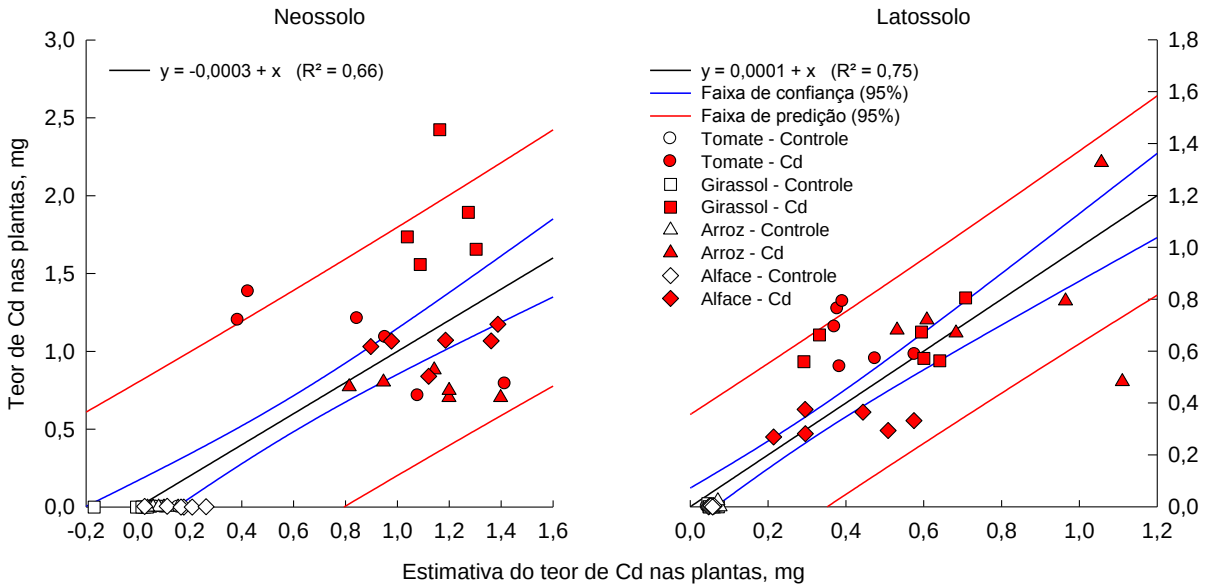


Figura 2.8 - Correlação entre os teores de cádmio (Cd) das plantas avaliadas (somatório do acumulado de Cd nas raízes e parte aérea na cultura da alface; raízes, parte aérea e frutos nas culturas do arroz, girassol e tomate) com o estimado pela melhor combinação de extratores (EPA 3051a "EPA", Água Régia "AR", DTPA, $CaCl_2$, HNO_3 e Mehlich 1 "M1" e 3 "M3") nos dois solos (Neossolo: $x = 0,68 - 0,54*AR + 2,41*CaCl_2$ e Latossolo: $x = 0,01 - 5,79*DTPA + 3,55*HNO_3$)

2.3.3 Cobre

A correlação de Pearson foi elevada (r = 0,98) para os teores de Cu extraídos com EPA 3051a e a AR, e muito menor (r ≤ 0,34) quando esses extratores foram comparados com o $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} (Tabela 2.8). Komarek et al. (2008) avaliaram os teores de Cu extraídos com cloreto de cálcio e verificaram que não ocorreram correlações significativas com os teores totais (AR + HF) de Cu em solos de vinícolas.

As frações reativas do Cu, extraída por DTPA, M1, M3 e HNO_3, apresentaram elevadas correlações de Pearson com os teores pseudototais (0,71 ≤ r ≤ 0,8). Independentemente de ser um ácido forte diluído, um agente complexante, ou a união desses, DTPA, M1, M3 e HNO_3 apresentam capacidades semelhantes de extração (PEIJNENBURG; ZABLOTSKAJA; VIJVER, 2007). Comparando os teores de Cu acumulados nas plantas (TAP) com os teores do solo, extraído pelo $CaCl_2$, observamos baixa correlação (r = 0,32). Contudo, avaliando os teores do solo com as concentrações na parte aérea das plantas, observamos aumento na correlação (Tabela 2.8). Brun et al. (1998) encontraram correlações significativas dos teores de Cu assimilados pela raiz e/ou parte aérea de duas espécies de vegetais com os teores do solo extraídos com $CaCl_2$, mas o mesmo não foi observado para o EDTA (0,01 mol L^{-1}) e o DTPA (0,005 mol L^{-1}).

Tabela 2.8 - Coeficientes da correlação de Pearson entre os teores de cobre nos solos (n=96) extraídos por EPA 3051a, Água Régia, DTPA, $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}), Mehlich 1, Mehlich 3 e HNO_3 (0,43 mol.L^{-1}) e os teores nas plantas (alface, arroz, girassol e tomate) (n=90)

	AR	DTPA	$CaCl_2$	Mehlich 1	Mehlich 3	HNO_3	CPA	TAP
EPA 3051a	0,98**	0,72**	0,32**	0,73**	0,78**	0,80**	0,24*	0,56**
AR		0,71**	0,34**	0,72**	0,76**	0,79**	0,21*	0,49**
DTPA			0,75**	0,99**	0,99**	0,99**	0,60**	0,64**
$CaCl_2$				0,75**	0,71**	0,70**	0,45**	0,32**
Mehlich 1					0,99**	0,99**	0,60**	0,66**
Mehlich 3						0,99**	0,58**	0,68**
HNO_3							0,55**	0,67**

AR: Água Régia; CPA: Concentração na parte aérea (folhas e colmo); TAP: Teor acumulado na planta (raiz, parte aérea e frutos); *, ** correlação significativa a p ≤ 0,05 e a p ≤ 0,01, respectivamente

A baixa correlação entre os teores de Cu assimilado pelas plantas e os extraídos por DTPA e por EDTA se relaciona às características desses extratores, que são pouco influenciados pelo pH e pela CTC dos solos, os quais afetam

diretamente a disponibilidade de Cu (BRUN et al., 1998). Gupta e Aten (1993) encontraram baixas correlações entre o teor de Cu nas folhas da alface e os extraídos por HNO_3 (2 mol L^{-1}) e por $CaCl_2$ (0,1, 0,05 e 0,01 mol L^{-1}), semelhantemente ao que encontramos para as quatro culturas, sendo que o HNO_3 na menor concentração (0,43 mol L^{-1}) apresentou melhores correlações que o $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}) (Tabela 2.8).

A utilização de solos com teores contrastantes de carbono orgânico (5,4 e 20,5 g kg^{-1}, no Neossolo e no Latossolo, respectivamente) faz com que os elementos apresentem diferentes dinâmicas. Os teores de Cu acumulado pelas plantas (somatório das raízes, parte aérea e frutos) foram maiores quando elas foram cultivadas no Neossolo, atingindo até 10 mg por planta de girassol, demonstrando menor adsorção do Cu no solo com o menor teor de carbono orgânico (Figura 2.9). Consequentemente, o Cu permanece mais disponível na solução do solo para ser absorvido pelas plantas (ALLOWAY, 1995; REDDY; WANG; GLOSS, 1995; ZAN et al., 2013).

Um segundo fator para a variação da disponibilidade do elemento pode ser observado pelos resultados do Cu extraídos pelo $CaCl_2$ (Figura 2.4 [g]) em comparação aos valores de carbono orgânico (Tabela 2.2) e aos pHs desses solos (Tabela 2.5), podendo se observar a influência do pH na solubilidade, sendo que o aumento dos valores de pH reduzem a disponibilidade dos metais. Martinez e Motto (2000) observaram que a disponibilidade de Cu em solos não calcários é baixa, o que o torna praticamente indisponível às plantas em valores de pH maiores que 5,5, quando determinados no $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}). Dinâmica semelhante foi observada nos solos em que houve efeito do pH (Tabela 2.5) nos teores de Cu extraídos por $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}) (Figura 2.4[g]).

Houve maior acumulação de Cu nas plantas de girassol cultivadas no Neossolo do que nas outras plantas (Figura 2.9), com média de 5,92 mg de Cu e 63,25 g de matéria seca, por planta (Apêndices C.6 - C.8 e C.10). Já o menor acúmulo de Cu ocorreu na alface cultivada no Latossolo, em que o teor médio de Cu por planta foi 0,37 mg e a média da matéria seca por planta foi 9,45 g (Apêndices A.7, A.8 e A.10). Essa discrepância dos teores acumulados pelas plantas dificulta a predição com a utilização de apenas um dos extratores avaliados, visto que de forma isolada eles não representaram adequadamente essa variação (Figura 2.4 e Tabela 2.8). A melhor predição dos teores de Cu acumulado nas plantas foi encontrada

quando os extratores foram combinados e os solos separados. Com isso, o melhor ajuste para o Neossolo foi x = 4,48 - 0,26*AR - 0,63*DTPA + 0,40*M3 + 0,32*HNO_3, enquanto para o Latossolo foi x = 0,35 + 0,05*EPA - 0,05*AR + 2,14*$CaCl_2$ (Figura 2.9).

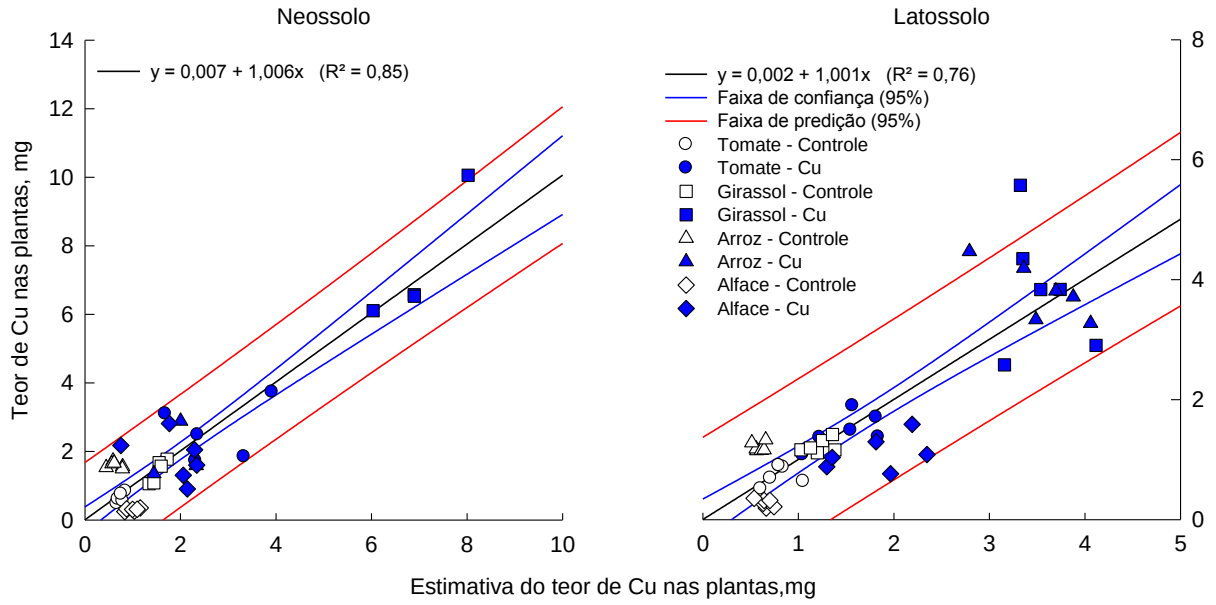


Figura 2.9 - Correlação entre os teores de cobre (Cu) das plantas avaliadas (somatório do acumulado de Cu nas raízes e parte aérea na cultura da alface; raízes, parte aérea e frutos nas culturas do arroz, girassol e tomate) com o estimado pela melhor combinação de extratores (EPA 3051a "EPA", Água Régia "AR", DTPA, $CaCl_2$, HNO_3 e Mehlich 1 "M1" e 3 "M3") nos dois solos (Neossolo: x = 4,48 - 0,26*AR - 0,63*DTPA + 0,40*M3 + 0,32*HNO_3 e Latossolo: x = 0,35 + 0,05*EPA - 0,05*AR + 2,14*$CaCl_2$)

2.3.4 Níquel

Foi observada elevada correlação entre os teores pseudototais de Ni extraído por EPA 3051a e AR (Tabela 2.9). A dinâmica deste elemento foi diferente da observada para o Cu, pois os teores extraídos por ácidos fortes diluídos, como o M1 e o HNO_3 0,43 mol L^{-1}, correlacionaram melhor com teores pseudototais (0,81 ≤ r ≤ 0,9) do que os demais extratores, mesmo com teores próximos à metade daqueles observados para os extratores EPA 3051a e AR (Figura 2.5).

O $CaCl_2$ teve maior coeficiente de correlação de Pearson com o extrator DTPA (r = 0,95) e a melhor correlação com a concentração do metal na parte aérea das quatro culturas (Tabela 2.9). Os teores médios observados para os dois extratores foram semelhantes e em média três vezes menores que os teores pseudototais, sendo importante observar que o $CaCl_2$ foi mais sensível às variações dos solos e de suas saturações por bases.

Tabela 2.9 - Coeficientes da correlação de Pearson entre os teores de níquel nos solos (n=96) extraídos por EPA 3051a, Água Régia, DTPA, $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}), Mehlich 1, Mehlich 3 e HNO_3 (0,43 mol.L^{-1}) e os teores nas plantas (alface, arroz, girassol e tomate) (n=90)

	AR	DTPA	$CaCl_2$	Mehlich 1	Mehlich 3	HNO_3	CPA	TAP
EPA 3051a	0,98**	0,77**	0,57**	0,90**	0,82**	0,89**	0,21*	0,73**
AR		0,66**	0,45**	0,83**	0,73**	0,81**	0,12	0,68**
DTPA			0,95**	0,96**	0,99**	0,97**	0,48**	0,87**
$CaCl_2$				0,84**	0,92**	0,85**	0,54**	0,80**
Mehlich 1					0,98**	0,99**	0,40**	0,87**
Mehlich 3						0,99**	0,45**	0,90**
HNO_3							0,39**	0,88**

AR: Água Régia; CPA: Concentração na parte aérea (folhas e colmo); TAP: Teor acumulado na planta (raiz, parte aérea e frutos); *, **: correlação significativa a $p \leq 0,05$ e a $p \leq 0,01$, respectivamente

Os menores teores de Ni foram encontrados no solo argiloso, demonstrando o efeito da CTC e do carbono orgânico na adsorção do Ni (Tabela 2.2), assim como observado por Mellis, Cruz e Casagrande (2004), que observaram a influência das cargas do solo, dos óxidos e da MO na retenção do Ni em baixos valores de pH. Soares; Casagrande e Mouta (2011) verificaram que a variação do pH de 4 para 6 promoveu aumento na adsorção do Ni de 20 para 90%, quando utilizaram 2 g de solo em 20 mL de solução contendo 5 mg L^{-1} de Ni.

Mesmo que pouco expressiva, a influência da matéria orgânica (Zan et al., 2013) e dos óxidos (MELLIS; CRUZ; CASAGRANDE, 2004) na dinâmica do Ni na solução do solo resultou em uma menor absorção de Ni pelas plantas cultivadas no Latossolo, que apresentava maior teor de matéria orgânica e menores índices Ki e de Kr (maior grau de intemperização) (Tabela 2.2), acumulando entre 1 e 6 mg por vaso, enquanto no Neossolo as plantas acumularam até 8 mg por vaso (Figura 2.10).

Os extratores que apresentam baixo pH (M1, M3 e HNO_3) foram semelhantes na extração do Ni, apresentando o coeficiente de correlação de Pearson acima de 0,98 (Tabela 2.9), mas os teores extraídos foram maiores que os extraídos por DTPA. Isso está relacionado ao pH do extrator, pois o DTPA está tamponado em pH 7,3, o que eleva o pH da solução (solo-extrator). Já o M1, M3 e HNO_3 apresentam ácidos em suas composições, resultando baixos valores de pH (1,2, 2,5 e 0,5, respectivamente), o que explica os maiores teores observados e o efeito do pH na disponibilidade do Ni no solo (SOARES; CASAGRANDE; MOUTA, 2011).

A concentração de Ni na parte aérea das plantas apresentou melhor

correlação com o extrator $CaCl_2$, mas a quantidade de EPTs acumulada pelas plantas apresentou melhores correlações com os extratores das frações reativa (M1, M3, DTPA e HNO_3) e disponível ($CaCl_2$) do solo. Contudo, a melhor predição dos teores de Ni acumulado nas plantas ocorreu com a associação dos extratores e a avaliação dos solos de forma separada, resultando na equação (x = - 0,68 + 0,21*AR - 0,99*$CaCl_2$ + 0,64*HNO_3) para o Neossolo, e (x = 0,15 - 0,85*DTPA + 0,65*M3) para o Latossolo (Figura 2.10).

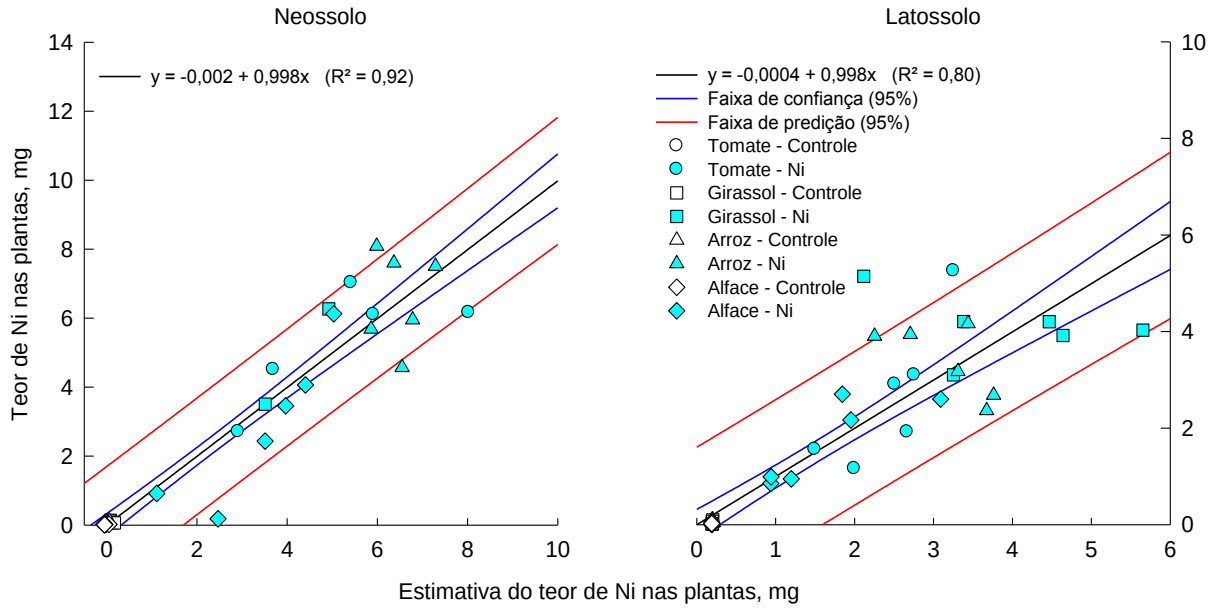


Figura 2.10 - Correlação entre os teores de níquel (Ni) das plantas avaliadas (somatório do acumulado de Ni nas raízes e parte aérea na cultura da alface; raízes, parte aérea e frutos nas culturas do arroz, girassol e tomate) com o estimado pela melhor combinação de extratores (EPA 3051a "EPA", Água Régia "AR", DTPA, $CaCl_2$, HNO_3 e Mehlich 1 "M1" e 3 "M3") nos dois solos (Neossolo: x = - 0,68 + 0,21*AR - 0,99*$CaCl_2$ + 0,64*HNO_3 e Latossolo: x = 0,15 - 0,85*DTPA + 0,65*M3)

2.3.5 Zinco

O Zn apresentou coeficientes de correlações de Pearson (r) próximos ao valor unitário quando comparamos os teores extraídos pelo EPA 3051a com os da AR (Tabela 2.10). Os extratores das frações reativas (DTPA, M1, M3 e HNO_3), apresentaram elevada semelhança (r ≥ 0,97). Entretanto, entre os extratores da fração reativa, o DTPA apresentou a menor extração de Zn (Figura 2.6), o que provavelmente está ligado à solubilidade do Zn (REDDY; WANG; GLOSS, 1995; NASCIMENTO et al., 2002) e ao pH do extrator, tamponado em pH = 7,3.

O $CaCl_2$ apresentou a melhor correlação com a concentração do Zn presente na parte aérea das plantas (r = 0,78) (Tabela 2.10). Os teores desse metal no

Neossolo foram próximos para os tratamentos sob diferentes saturações por bases (Figura 2.6 [g]). Já no Latossolo, esses teores foram menores, principalmente após o aumento da saturação por bases, o que demonstra relação com o pH (Tabela 2.5) e maior capacidade de retenção do Zn pelos componentes orgânicos (ZAN et al., 2013), pela CTC e óxidos no solo (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005).

Tabela 2.10 - Coeficientes da correlação de Pearson entre os teores de zinco nos solos (n=96) extraídos por EPA 3051a, Água Régia, DTPA, $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}), Mehlich 1, Mehlich 3 e HNO_3 (0,43 mol.L^{-1}) e os teores nas plantas (alface, arroz, girassol e tomate) (n=93)

	AR	DTPA	$CaCl_2$	Mehlich 1	Mehlich 3	HNO_3	CPA	TAP
EPA 3051a	0,97**	0,85**	0,73**	0,95**	0,91**	0,93**	0,51**	0,74**
AR		0,85**	0,72**	0,94**	0,91**	0,92**	0,48**	0,76**
DTPA			0,93**	0,97**	0,98**	0,98**	0,72**	0,71**
$CaCl_2$				0,87**	0,90**	0,89**	0,78**	0,61**
Mehlich 1					0,99**	0,99**	0,66**	0,75**
Mehlich 3						0,99**	0,67**	0,80**
HNO_3							0,64**	0,77**

AR: Água Régia; CPA: Concentração na parte aérea (folhas e colmo); TAP: Teor acumulado na planta (raiz, parte aérea e frutos); ** correlação significativa a $p \leq 0,01$.

Araújo e Nascimento (2005) avaliaram dois solos contaminados com lodo de esgoto e observaram melhores correlações do teor acumulado nas plantas com os teores dos metais no solo extraídos com M1 e M3. Resultados semelhantes foram observados neste trabalho, em que os teores extraídos por M3 apresentaram a melhor correlação, seguido pelo HNO_3, AR e M1 (Tabela 2.10).

Dentre os extratores da fração reativa, observou-se maior extração para os extratores ácidos M1 (pH = 1,2), M3 (pH = 2,5) e HNO_3 (pH = 0,5), o que pode superestimar os teores de Zn em determinados casos. Isso foi enfatizado por Novais e Smyth (1999) para o extrator M1 em solos com altos valores de pH, podendo a acidez do extrator promover a solubilização dos metais ligados ao carbonato e aos hidróxidos do solo.

Assim como no Cu e Ni, observamos menores teores acumulados de Zn nas plantas cultivadas no Latossolo (Figura 2.11). Em geral, os teores acumulados nas plantas foram de aproximadamente zero até 85 mg no Neossolo, e de 10 a 47 mg no Latossolo. Valores próximos a zero no Neossolo indicam que as plantas tiveram o desenvolvimento extremamente afetado pela presença do Zn, cujos teores na parte

aérea chegaram a 1.835, 1.350, 958, 638 mg kg^{-1} nas culturas da alface, tomate, girassol e arroz, respectivamente.

A predição dos teores de Zn acumulado nas plantas pelos extratores utilizados nos solos demonstrou melhores resultados quando estes foram avaliados separadamente, sendo predito para o Neossolo pela equação (x = 3,23 - 3,21*DTPA + 2,25*M3) e para o Latossolo por (x = 4,74 + 3,35*DTPA - 1,73*M1 + 1,17*M3) (Figura 2.11).

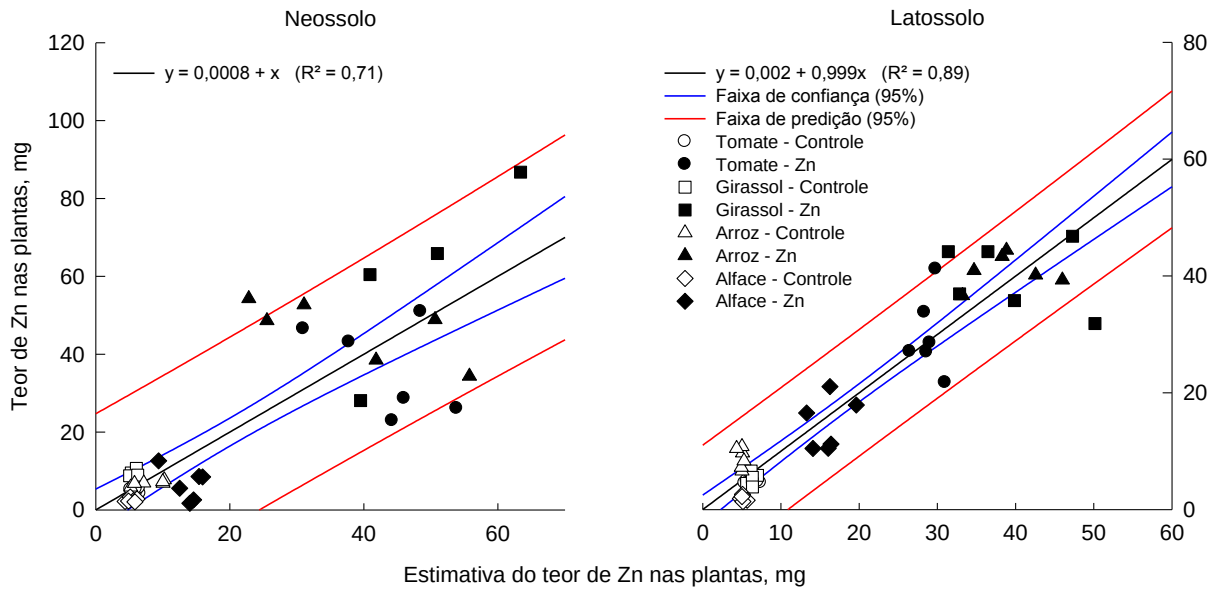


Figura 2.11 - Correlação entre os teores de Zinco (Zn) das plantas avaliadas (somatório do acumulado de Zn nas raízes e parte aérea na cultura da alface; raízes, parte aérea e frutos nas culturas do arroz, girassol e tomate) com o estimado pela melhor combinação de extratores (EPA 3051a "EPA", Água Régia "AR", DTPA, $CaCl_2$, HNO_3 e Mehlich 1 "M1" e 3 "M3") nos dois solos (Neossolo: x = 3,23 - 3,21*DTPA + 2,25*M3 e Latossolo: x = 4,74 + 3,35*DTPA - 1,73*M1 + 1,17*M3)

2.4 Conclusões

Teores de Cu, Ni e Zn extraídos por EPA 3051a e pela Água Régia tiveram alta correlação positiva com os teores desses elementos acumulados nas plantas.

O Mehlich 3 apresentou elevada capacidade em predizer os teores de Zn e de Ni acumulados nas plantas, independentemente do tipo de solo e da correção da acidez.

O HNO_3 (0,43 mol L^{-1}) apresentou elevada correlação positiva com os teores reativos, obtidos por DTPA, Mehlich 3 e com a quantidade de EPTs acumulada pelas plantas. Com isso, é um extrator promissor para avaliação da disponibilidade de Ba, Cd, Cu, Ni e Zn em solos tropicais úmidos.

Referências

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils.** 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils - Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability.** Dordrecht; Series: Environmental Pollution, v.22, 2013. 613p.

ARAÚJO, J.Do 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,** Viçosa, v.29, n.6, p.655-660, 2005.

BRAND, E.; PEIJNENBURG, W.; GOENENBERG, B.; VINK, J.; LIJZEN, J.; TEN HULSCHER, D.; JONKER, C.; ROMKENS, P.; ROEX, E. **Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework.** Bilthoven:The Netherlands: RIVM, 2009. 80p. (Report 711701084)

BRUN, L.A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P.; REMY, J.C. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environmental Pollution,** Oxford, v.102, n.2, p.151-161, 1998.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. **Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo.** In: FERREIRA, M.E. (Ed.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p.89-124.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94p. (IAC, Boletim Técnico, 106).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.** Diário oficial, São Paulo, 21 fev. 2014. Seção 1, p.53.

COSCIONE, A.R.; BERTON, R.S. Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. **Scientia Agricola,** Piracicaba, v.66, p.59-63, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de métodos de análise de solo**. Dados eletrônicos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. **Particle-size analysis.** In: KLUTE, A., (Ed.) Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1986. p.383-411.

GHAEMI, Z.; KARBASSI, A.; MOATTAR, F.; HASSANI, A.; KHORASANI, N. Evaluating soil metallic pollution and consequent human health hazards in the vicinity of an industrialized zone, case study of Mubarakeh steel complex, Iran. **Journal of Environmental Health Science and Engineering,** London, v.13, n.1, p.13-75, 2015.

GUPTA, S.K.; ATEN, C. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry,** Abingdon, v.51, p.25-46, 1993.

HOUBA V.J.G.; Van DER LEE J.J.; NOVOZAMSKY I. **Soil and plant analysis.** Pt 1: soil analysis procedures. Wageningen: Wageningen University, 1997. 217p.

HOUBA, V.J.G.; TEMMINGHOFF, E.J.M.; GAIKHORST, G.A.; Van VARK, W. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v.31, p.1299-1396, 2000.

INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE (IRRI). **Growth stages of the rice plant.** Date: 2007. Disponível em: <http://www.knowledgebank.irri.org/erice production/0.2._Growth_stages_of_the_rice_plant.htm>. Acesso em: 10 fev. 2016.

IVEZIĆ, V.; ALMÅS, Å.R.; SINGH, B.R. Predicting the solubility of Cd, Cu, Pb and Zn in uncontaminated Croatian soils under different land uses by applying established regression models. **Geoderma,** Amsterdam, v.170, p.89-95, 2012.

KAAKINEN, J.; KUOKKANEN, T.; PESONEN, J.; VÄLIMÄKI, I. Comparison of Different Standard Methods to Evaluate the Total Concentrations of Heavy Metals in Waste Rock. **Soil and Sediment Contamination,** Philadelphia, v.23, n.4, p.437-451, 2014.

KABATA-PENDIAS, A. Soil–plant transfer of trace elements-an environmental issue. **Geoderma,** Amsterdam, v.122, n.2/4, p.143-149, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils.** 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 413p.

KOMÁREK, M.; SZÁKOVÁ, J.; ROHOŠKOVÁ, M.; JAVORSKÁ, H.; CHRASTNÝ, V.; BALÍK, J. Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: a case study from the Czech Republic. **Geoderma,** Amsterdam, v.147, p.16-22, 2008.

MARQUES, J.J.; SCHULZE, D.G.; CURI, N.; MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma,** Amsterdam, v.121, n.1/2, p.31-43, 2004.

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

McBRIDE, M.B.; SHAYLER, H.A.; SPLIETHOFF, H.M.; MITCHELL, R.G.; MARQUEZ-BRAVO, L.G.; FERENZ, G.S.; RUSSELL-ANELLI, J.M.; CASEY, L.; BACHMAN, S. Concentrations of lead, cadmium and barium in urban garden-grown vegetables: The impact of soil variables. **Environmental Pollution,** Oxford, v.194, p.254-261, 2014.

MELLIS, E.V.; CRUZ, M.C.P.; CASAGRANDE, J.C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agricola,** Piracicaba, v.61, n.2, p.190-195, 2004.

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

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Standard Reference Materials - SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum Issue**. Date: 18 Jul. 2003. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/archive/2709.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2015.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

PEIJNENBURG, W.J.G.M.; ZABLOTSKAJA, M.; VIJVER, M.G. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v.67, p.163-179, 2007.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2001. 285p.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo.** 2.ed. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1996. 285p. (IAC. Boletim Técnico, 100).

REDDY, K.J.; WANG, L.; GLOSS, S.P. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. **Plant and Soil,** Dordrecht, v.171, n.1, p.53-58, 1995.

RÖMKENS, P.F.; GUO, H.Y.; CHU, C.L.; LIU, T.S.; CHIANG, C.F.; KOOPMANS, G.F. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. **Journal of Soils and Sediments,** Heidelberg, v.9, n.3, p.216-228, 2009.

SCHNEITER, A.A.; MILLER, J.F. Description of sunflower growth stages. **Crop Science,** Madison, v.21, n.6, p.901-903, 1981.

SILVA, M.L.D.; TREVIZAM, A.R.; VITTI, G.C. Copper and zinc quantification in contaminated soil as evaluated by chemical extractants. **Scientia Agricola,** Piracicaba, v.65, n.6, p.665-673, 2008.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C.; MOUTA, E.R. Nickel Adsorption by Variable Charge Soils: Effect of pH and Ionic Strength. **Brazilian Archives of Biology and Technology,** Curitiba, v.54, n.1, p.207-220, 2011.

STEVENSON, F.J.; COLE, M.A. **Cycles of soil:** Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients**.** 2nd ed. New York: John Wiley, 1999. 427p.

SYSTAT SOFTWARE. **SigmaPlot version 11.0.** Inc., San Jose, California, USA, 2008.

TIPPING, E.; RIEUWERTS, J.; PAN, G.; ASHMORE, M.R.; LOFTS, S.; HILL, M.T. R.; FARAGO, M.E.; THORNTON, I. The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. **Environmental Pollution,** Oxford, v.125, n.2, p.213-225, 2003.

WUANA, R.A.; OKIEIMEN, F.E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **ISRN Ecology,** Philadelphia, v.2011, p.1-20, 2011.

ZAN, N.R.; DATTA, S.P.; RATTAN, R.K.; DWIVEDI, B.S.; MEENA, M.C. Prediction of the solubility of zinc, copper, nickel, cadmium, and lead in metal-contaminated soils. **Environmental Monitoring and Assessment,** Dordrecht, v.185, n.12, p.10015-10025, 2013.

3 TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA DE BÁRIO, CÁDMIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO EM CULTURAS DA DIETA ALIMENTAR HUMANA

Resumo

A absorção e a translocação dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) são controladas por características dos solos, dos elementos e dos vegetais. Pode haver alteração da disponibilidade dos elementos em função da capacidade de troca de cátions e do pH do solo, e também seletividade pelas plantas, com consequente restrição na movimentação dos elementos. Objetivou-se neste trabalho avaliar a dinâmica do bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) nas culturas do arroz (*Oryza sativa*), alface (*Lactuca sativa*), girassol (*Helianthus annuus*) e tomate (*Solanum lycopersicum*) cultivados num Neossolo Quartzarênico e num Latossolo Vermelho distrófico com dois níveis de saturações por bases. Os fatores de bioconcentração (FBC) e de transferência (FT) foram calculados a partir das concentrações de EPTs após a colheita (raiz, colmos, folhas e frutos) e pelos teores pseudototais nos solos. Os FBCs foram maiores para os solos com menores CTC e saturação por bases. O Ba e o Cu tiveram os menores FTs e FBCs. A menor translocação de Cd foi observada no arroz.

Palavras-chave: Elementos potencialmente tóxicos; Fator de bioconcentração; Fator de transferência; Poluição do solo; Risco à saúde humana

Abstract

The absorption and translocation of potentially toxic elements (PTEs) are governed by the characteristics of the soil of the elements and of the plants. The bioavailability of the PTEs depends on cation exchange capacity and the pH of the soil, as well as plant selectivity, with a consequent restriction on the movement of the elements. The dynamics of barium (Ba), cadmium (Cd), copper (Cu), nickel (Ni) and zinc (Zn) were evaluated in rice (*Oryza sativa*), lettuce (*Lactuca sativa*), sunflower (*Helianthus annuus*) and tomato (*Solanum lycopersicum*) grown in an Entisol and an Oxisol with two levels of base saturation. The bioconcentration factors (BCFs) and the transfer factors (TFs) were calculated from the PTE post-harvest concentrations (roots, stems, leaves and fruits), and pseudototal levels in the soils were extracted. The BCFs were higher for soils with lower CEC and base saturation. Ba and Cu had the lowest TFs and BCFs. The lowest Cd translocation reading was observed in rice.

Keywords: Potentially toxic elements; Bioconcentration factor; Transfer factor; Soil pollution; Human health risk

3.1 Introdução

A crescente industrialização pode gerar aumento na concentração dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos solos. Isso pode decorrer de fontes de energia que possibilitam o arraste dos contaminantes pelo ar (JIANG; SHI; FENG,

2006), ou pelas características químicas dos subprodutos (resíduos) gerados, associadas com o modo de disposição, geralmente em áreas agrícolas.

Atualmente, vários países possuem limites definidos para os teores dos EPTs nos solos. O Brasil possui legislação definida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009), a qual delimita os níveis dos valores de prevenção (menor concentração que apresenta efeitos prejudiciais para biota do solo ou recursos hídricos) e intervenção (menor concentração com risco potencial à saúde humana, de forma direta ou indireta, respeitando os cenários de exposição), e deixa sob responsabilidade dos órgãos ambientais de cada estado a obtenção dos valores de referência de qualidade (concentração nos solos que não sofreram influências antrópicas), os quais são dependentes do material de origem dos solos (CONAMA, 2013).

Dentre os estados brasileiros, São Paulo apresentou no ano de 2001 seus primeiros valores orientadores para solos e águas subterrâneas, definidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Em 2014, a CETESB fez a segunda alteração desses valores (CETESB, 2014), a qual tornou os valores de prevenção (VP) do Ba e Zn mais rígidos que os definidos pelo CONAMA (2009). No entanto, os valores de intervenção (VI) de Ba, Cd, Cu, Ni e Zn ficaram acima dos valores deliberados pelo CONAMA (2009), para os três cenários de exposição.

A disponibilidade dos EPTs para as plantas é afetada por diversas características dos solos, como o pH, carbono orgânico, teor e o tipo dos óxidos e hidróxidos presentes nos solos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000; RÖMKENS et al., 2004). Com isso, a translocação dos EPTs nas plantas e, em alguns casos, sua acumulação nos tecidos dos vegetais é dependente da disponibilidade desses metais no solo. Isso é um risco à alimentação humana, uma vez que as plantas podem não demonstrar sintomas de toxidez se cultivadas em áreas com níveis de EPTs acima do VP e, posteriormente, serem consumidas.

A presença dos EPTs na cadeia alimentar pode causar sérios danos à saúde, pois o bário (Ba) pode provocar distúrbios renais, cardíacos e ser acumulado nos ossos (OSKARSSON; REEVES, 2007). O cádmio (Cd) está relacionado a problemas no sistema respiratório, reprodutivo, nos rins, na descalcificação dos ossos e câncer (GODT et al., 2006). Já o cobre (Cu), o níquel (Ni) e o zinco (Zn) são essenciais aos vegetais e aos seres humanos, mas podem causar problemas à saúde quando em concentrações elevadas. No entanto, normalmente eles são fitotóxicos às plantas

em concentrações inferiores às que causam problemas à saúde humana, o que reduz seus riscos (CHANEY, 1980).

Uma forma de avaliar a transferência dos EPTs do solo para as plantas é o Fator de Bioconcentração (FBC), o qual relaciona a concentração total do elemento na porção comestível da planta com a concentração no solo (SWARTJES et al., 2007). Esse fator é utilizado em modelos para predição dos teores que podem ser ingeridos por pessoas que consumam vegetais produzidos em áreas com concentração conhecida de EPTs. Isso é possível porque os modelos matemáticos consideram a quantidade e quais alimentos são comumente utilizados na dieta (SWARTJES et al., 2007; RODRIGUES et al., 2013).

O FBC sofre alterações em função das características intrínsecas da região e da espécie analisada. Swartjes et al. (2007) verificaram a variação nos valores do FBC das culturas e entre os FBCs dos elementos da mesma cultura, tanto para substâncias orgânicas como inorgânicas. Römkens et al. (2009) encontraram variações nos teores disponíveis destes elementos em função da distribuição espacial e temporal das amostras. Melo, Alleoni e Swartjes (2011) verificaram alterações no FBC do cádmio em função do clima (temperado e tropical), pH e da concentração do elemento no solo. Song et al. (2015) confirmaram que diferentes concentrações de EPTs aplicadas em um mesmo solo interferem no FBC, assim como a variação das cultivares de arroz.

O fator de transferência (FT) apresenta menor amplitude de variação que o FBC (BAKER, 1981; GHOSH; SINGH, 2005; LI et al., 2009; MELO; SILVA; ALLEONI, 2014), esse fator é definido a partir da relação entre as concentrações do metal na parte aérea e no sistema radicular. Melo, Silva e Alleoni (2014) encontraram FTs entre 0,15 e 1,5 para Ba e Cd, em dois solos distintos cultivados com quatro culturas, indicando que o sistema radicular pode ter capacidade de regular a transferência dos metais para a parte aérea.

Com o objetivo de avaliar a translocação dos EPTs na relação solo-planta, foram calculadas as capacidades de transferência dos metais (Ba, Cd, Cu, Ni e Zn) do sistema radicular para a parte aérea e do solo para as porções (raiz, colmo+folhas, frutos) das culturas (alface, arroz, girassol e tomate), cultivados em dois solos com dois níveis contrastantes de fertilidade.

3.2 Material e Métodos

Este capítulo possui materiais e métodos semelhantes aos descritos no capítulo 2. A explicação da escolha dos solos e das culturas está descrita no item 2.2.1, e detalhes da implantação, da condução das culturas e do preparo das amostras estão no item 2.2.2. Para extração dos teores dos EPTs utilizou-se o EPA 3051a nos solos e a digestão de material vegetal assistida por forno de micro-ondas nos tecidos vegetais, sendo que detalhes desses procedimentos estão descritos no item 2.2.3.

3.2.1 Fatores de bioconcentração e de transferência

O acúmulo de metais nas porções dos vegetais foi avaliado por dois indicadores. O fator de bioconcentração (FBC), que relaciona a concentração do metal no solo com a concentração acumulada em cada porção do vegetal (raízes, colmo, folhas e frutos) (Equação 3.1), e o Fator de transferência (FT), que representa a capacidade do vegetal em deslocar o elemento do sistema radicular para a parte aérea (Equação 3.2).

$$FBC = \frac{[M_{vegetal}]}{[M_{solo}]} \tag{3.1}$$

em que: $[M_{vegetal}]$ (mg kg^{-1}) representa a concentração do elemento nas raízes ou parte aérea (colmo e folhas) ou nos frutos dos vegetais; $[M_{solo}]$ (mg kg^{-1}) representa a concentração do metal no solo, extraído pelo método EPA 3051a.

$$FT = \frac{[M_{parte\ aérea}]}{[M_{raízes}]} \tag{3.2}$$

em que: $[M_{parte\ aérea}]$ (mg kg^{-1}) representa a concentração do elemento na parte aérea (colmo, folhas e frutos); $[M_{raízes}]$ (mg kg^{-1}) representa a concentração do elemento nas raízes.

O teor de metal acumulado nas partes das plantas foi obtido pelo produto da matéria seca de cada parte com sua respectiva concentração. Já o total extraído foi calculado pelo somatório do acumulado das partes presentes em cada planta (raiz, colmos, folhas e frutos).

3.2.2 Análises estatísticas

Os resultados obtidos foram demonstrados na forma gráfica, os quais foram plotados com o auxílio do programa SigmaPlot 11.0 (SYSTAT SOFTWARE, 2008). As análises estatísticas, anova e teste de Tukey, foram conduzidas com o auxílio do programa Sisvar (FERREIRA, 2014).

3.3 Resultados e Discussão

As plantas cultivadas nos dois solos apresentaram variações na concentração dos EPTs entre as porções avaliadas, o que está ligado à capacidade de absorção e translocação das plantas e aos atributos químicos e físicos dos solos utilizados. Os tratamentos com Cu, Ni e Zn restringiram o desenvolvimento dos vegetais cultivados no Neossolo, em função da maior disponibilidade desses elementos no solo, uma vez que o metal acumulado nesses vegetais foi, em alguns casos, superior ao total das mesmas plantas cultivadas no Latossolo, com menor disponibilidade dos EPTs (Figuras 3.1 até 3.4). Isso contribuiu para obtenção de maiores FBCs nessas situações. Entretanto, um valor médio dessa constante é comumente utilizado em modelos de predição, como o holandês (C-SOIL) (BRAND; OTTE; LIJZEN, 2007) e o paulista (CETESB, 2013). O valor médio é obtido em função dos FBCs das partes e quantidades dos vegetais ingeridos, representando o consumo médio da população humana.

Os teores pseudototais dos elementos nos solos (Tabela 3.1) variaram pouco nas diferentes culturas num determinado solo, mas houve grandes variações entre os teores do Neossolo e do Latossolo, o que provavelmente ocorreu devido à contribuição dos diferentes materiais de origem (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2004). O Latossolo é originado de rochas ígneas e metamórficas, que apresentam maiores teores de EPTs, enquanto o Neossolo tem origem em rochas sedimentares, como os Arenitos e apresenta baixos teores de EPTs.

Tabela 3.1 - Teores pseudototais médios[1] de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) para o controle (C) e para os tratamentos com os metais (M), em dois solos (Neossolo e Latossolo) sob duas condições de saturação por bases (V%), após o cultivo de alface, arroz, girassol e tomate

Solo	V%	Trat.	Ba	Cd	Cu	Ni	Zn
			Alface (mg kg^{-1})				
Neossolo	30	C	4,2 ± 0,2	0,99 ± 0,16	14,7 ± 0,6	2,2 ± 0,3	11,0 ± 0,2
		M	125,2 ± 3,0	1,99 ± 0,14	69,7 ± 2,2	29,1 ± 1,8	91,7 ± 3,1
	70	C	4,5 ± 0,4	0,79 ± 0,06	14,5 ± 0,8	2,3 ± 0,2	10,5 ± 0,6
		M	100,5 ± 5,4	1,95 ± 0,15	74,2 ± 10,0	29,4 ± 1,1	84,8 ± 8,0
Latossolo	30	C	72,8 ± 8,8	3,03 ± 0,21	42,8 ± 1,6	12,2 ± 0,8	20,6 ± 1,5
		M	203,4 ± 12,1	7,27 ± 0,14	85,5 ± 6,9	34,6 ± 4,3	94,7 ± 5,2
	70	C	72,2 ± 8,6	3,00 ± 0,16	40,7 ± 1,7	11,6 ± 0,5	19,2 ± 0,4
		M	170,3 ± 14,8	7,24 ± 0,25	83,4 ± 10,6	29,7 ± 6,9	80,1 ± 26,1
			Arroz (mg kg^{-1})				
Neossolo	30	C	3,6 ± 0,5	0,89 ± 0,04	15,9 ± 0,9	2,1 ± 0,2	18,0 ± 4,6
		M	186,8 ± 22,4	2,20 ± 0,32	94,7 ± 16,0	42,2 ± 1,0	109,2 ± 13,4
	50	C	3,7 ± 0,6	0,87 ± 0,01	15,3 ± 0,5	2,2 ± 0,3	12,8 ± 1,7
		M	164,1 ± 35,1	2,49 ± 0,54	68,0 ± 9,6	40,0 ± 3,0	168,8 ± 15,7
Latossolo	30	C	50,3 ± 1,5	4,33 ± 0,19	43,8 ± 1,0	10,6 ± 0,3	22,0 ± 1,2
		M	224,8 ± 85,2	5,48 ± 0,55	131,7 ± 11,0	49,0 ± 8,5	147,9 ± 21,8
	50	C	51,8 ± 7,5	3,87 ± 0,11	41,6 ± 1,1	10,8 ± 1,4	22,6 ± 0,8
		M	312,9 ± 68,1	5,95 ± 0,24	139,7 ± 5,9	58,8 ± 12,4	159,6 ± 10,7
			Girassol (mg kg^{-1})				
Neossolo	30	C	3,2 ± 0,2	0,68 ± 0,05	15,2 ± 0,6	2,2 ± 0,2	16,5 ± 4,9
		M	113,3 ± 17,5	1,59 ± 0,07	72,1 ± 8,5	30,9 ± 12,4	77,9 ± 7,5
	70	C	3,7 ± 0,4	0,63 ± 0,06	15,4 ± 0,5	2,4 ± 0,3	11,5 ± 0,6
		M	111,7 ± 12,7	1,82 ± 0,30	74,5 ± 10,2	29,3 ± 3,7	95,7 ± 9,8
Latossolo	30	C	47,1 ± 5,4	3,34 ± 0,07	46,7 ± 2,1	11,0 ± 1,9	23,7 ± 2,4
		M	160,3 ± 33,9	4,20 ± 0,11	100,1 ± 5,1	51,5 ± 6,7	149,0 ± 17,8
	70	C	54,3 ± 8,6	3,23 ± 0,08	49,6 ± 1,3	13,4 ± 3,3	25,4 ± 1,4
		M	168,5 ± 38,1	4,20 ± 0,58	134,2 ± 8,7	43,1 ± 9,0	107,3 ± 32,5
			Tomate (mg kg^{-1})				
Neossolo	30	C	3,2 ± 0,3	0,69 ± 0,01	15,1 ± 0,8	2,2 ± 0,3	12,4 ± 1,6
		M	106,4 ± 24,7	1,58 ± 0,20	66,8 ± 8,6	23,2 ± 3,1	79,6 ± 12,3
	70	C	3,5 ± 0,3	0,74 ± 0,02	15,4 ± 0,9	2,3 ± 0,3	11,1 ± 1,5
		M	106,8 ± 13,1	1,45 ± 0,33	64,4 ± 15,2	25,2 ± 2,7	67,4 ± 18,1
Latossolo	30	C	70,7 ± 23,3	3,94 ± 0,26	46,4 ± 4,3	12,3 ± 2,4	24,1 ± 3,0
		M	146,9 ± 23,2	3,93 ± 0,11	82,0 ± 5,3	30,3 ± 0,3	75,3 ± 6,0
	70	C	45,9 ± 3,6	3,80 ± 0,11	42,9 ± 1,1	11,4 ± 1,3	22,8 ± 2,3
		M	153,1 ± 35,8	4,24 ± 0,22	77,4 ± 14,3	29,2 ± 7,1	75,7 ± 2,2

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão

3.3.1 Alface

A alface extraiu poucas quantidades de Ba, Cu, Ni e Zn, acumulando menos de 4% do total aplicado (Figura 3.1). O Cd apresentou absorção e acumulação nas raízes e folhas da alface superior a 14% dos 7,8 mg aplicados em cada vaso, quando cultivada no Neossolo na menor saturação por bases, 30% (Apêndice A.10). No entanto, quando cultivada no Latossolo, com maiores valores de pH, MO e CTC, foram observadas menores absorções. Melo et al. (2012) observaram redução da absorção de Cd após aplicação de calcário, além da menor concentração nas plantas de alface cultivadas num Latossolo (68% de argila) em comparação às cultivadas num Argissolo com 19% de argila.

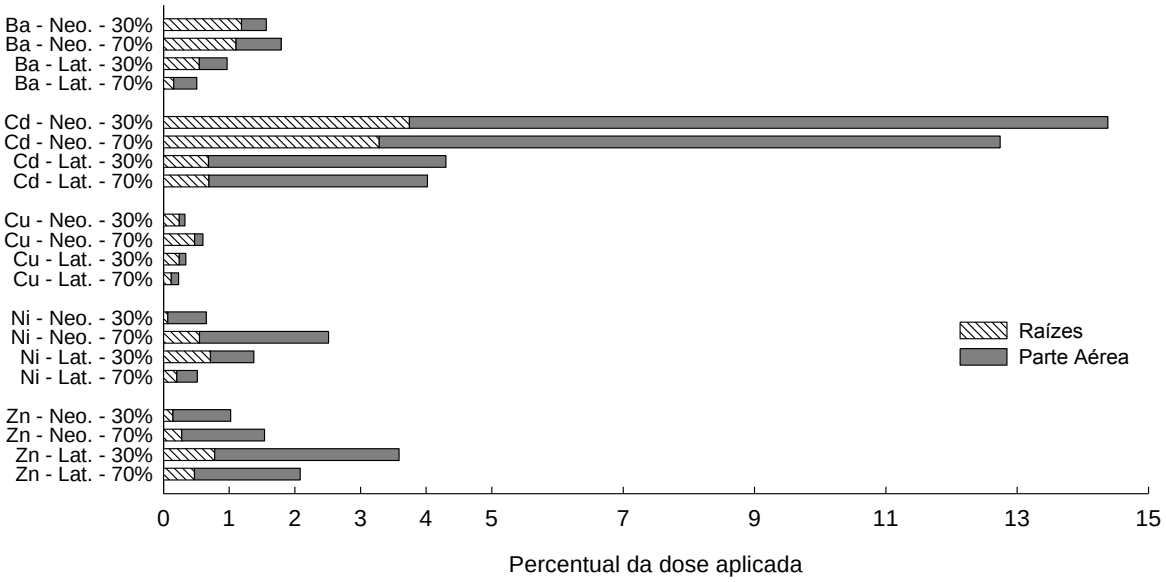


Figura 3.1 - Percentual dos metais bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) em relação as doses aplicadas num Neossolo (Neo.) e num Latossolo (Lat.) sob duas condições de saturação por bases (30 e 70%) para raiz e parte aérea da cultura da alface

A elevada mobilidade do Cd na cultura da alface é observada no $FBC_{Raízes}$ e no $FBC_{Colmo+Folhas}$, que foram os maiores dentre os cinco elementos avaliados para o Neossolo. Houve variações semelhantes para o Cd e o Cu, com maior FBC para o Cd na parte aérea, e menor para o Cu (Tabela 3.2). Alexander, Alloway e Dourado (2006) utilizaram um solo de textura arenosa, com teores de Cd, Cu e Zn respectivamente iguais a 4,2, 87,9 e 237 mg kg^{-1} e observaram que as variedades de alface cultivadas não diferiram nas quantidades acumuladas, atingindo nas porções comestíveis 8,6, 9,0 e 160 mg kg^{-1} de Cd, Cu e Zn, respectivamente. Essa

variação pode estar relacionada às características do clima e do solo, assim como observado por Melo, Alleoni e Swartjes (2011), quando avaliaram o FBC do Cd em solos formados sob clima temperado e tropical úmido.

Com base nos valores de FBC, observa-se que o Neossolo com 30% de saturação por bases reteve os elementos com menor energia, permitindo a absorção de maior parte dos EPTs. Já o Latossolo, na maior saturação por bases, 70%, teve maior retenção e, consequentemente, menores valores para o FBC (Tabela 3.2). Desta maneira, os menores valores foram encontrados no Latossolo (V = 70%), sendo o $FBC_{Colmo+Folhas}$ para Ba, Cd, Cu, Ni e Zn, respectivamente, 2, 21, 5, 42 e 3 vezes menores que no Neossolo (V = 30%).

Quando a alface foi cultivada no Neossolo, os FBCs do Cd e do Ni foram superiores aos do Ba, Cu e Zn. Chang et al. (2014) avaliaram 92 áreas ao sul da China e verificaram que o FBC do Cd na alface foi de 30 a 50 vezes maior que o FBC para Hg, Cr, Pb e As. Os FTs deste trabalho foram próximos ao valor unitário, para o Cd, demonstrando concentrações semelhantes entre o metal no sistema radicular e na porção aérea. O Ni apresentou o maior valor do FT (1,2) quando a alface foi cultivada no Neossolo na menor saturação por bases, porém as plantas desse tratamento não desenvolveram, apresentando redução de até 85% na produção de biomassa (Apêndice A.6).

A média dos FTs e dos FBCs para os EPTs da alface seguiram a mesma tendência (Cd>Zn>Ni>Ba>Cu), sendo o FT e o FBC do Cd maiores que o do Cu, 10 e 26 vezes, respectivamente. O Zn, o Ni e o Cd apresentaram os maiores FTs, correspondendo aos tratamentos com maiores acúmulos de metais na parte aérea em comparação ao sistema radicular. Roy e McDonald (2013) obtiveram maiores concentrações de Zn na parte aérea em relação à concentração do sistema radicular em cenoura, alface e espinafre, e uma tendência para o Cd e o Cu apresentarem maiores concentrações na parte aérea da alface.

Xu et al. (2013) avaliaram amostras de alface cultivadas em áreas urbanas, situadas próximo a uma mineradora na China, com teores de Cu e de Zn no solo de 107 e 191 mg kg^{-1}, respectivamente, e encontraram valores médios do FT de 0,25 para o Cu e 0,5 para o Zn, assemelhando aos valores encontrados no presente trabalho (Tabela 3.2). Os teores de Cu nas folhas da alface do tratamento controle ficaram entre 7,3 e 9,2 mg kg^{-1} e entre 14,8 e 69,6 mg kg^{-1} no tratamento com Cu, de forma semelhante à observada por Kabata-Pendias (2011) para mesma parte do

vegetal, em que áreas não contaminadas tiveram teores de Cu de 6 a 8 mg kg^{-1} e as áreas contaminadas continham 64 mg kg^{-1} de Cu no tecido vegetal da alface.

Tabela 3.2 - Fatores de bioconcentração[1] (FBC) e fator de transferência[1] (FT) de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) aplicados em dois solos cultivados com alface sob duas condições de saturação por bases (V%)

Solo	V%	$FBC_{Raízes}$	$FBC_{Colmo+Folhas}$	FT
			Ba	
Neossolo	30	15,3 ± 1,7	1,1 ± 0,1	0,1 ± 0,0
	70	16,4 ± 3,7	1,9 ± 0,5	0,1 ± 0,1
Latossolo	30	5,5 ± 0,7	0,7 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	70	1,7 ± 0,4	0,5 ± 0,0	0,3 ± 0,1
			Cd	
Neossolo	30	29,5 ± 7,6	26,9 ± 1,3	1,0 ± 0,2
	70	24,8 ± 2,8	17,0 ± 1,0	0,7 ± 0,1
Latossolo	30	2,0 ± 0,4	2,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1
	70	1,9 ± 0,3	1,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1
			Cu	
Neossolo	30	13,2 ± 5,1	1,0 ± 0,4	0,1 ± 0,0
	70	8,0 ± 2,2	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0
Latossolo	30	3,1 ± 0,7	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	70	1,6 ± 0,4	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
			Ni	
Neossolo	30	25,6 ± 12,0	24,5 ± 1,3	1,2 ± 0,8
	70	28,5 ± 8,1	13,0 ± 1,9	0,5 ± 0,1
Latossolo	30	12,5 ± 0,7	2,0 ± 0,2	0,2 ± 0,0
	70	3,0 ± 0,8	0,6 ± 0,2	0,2 ± 0,0
			Zn	
Neossolo	30	27,7 ± 6,2	15,4 ± 3,6	0,6 ± 0,3
	70	28,4 ± 17,3	15,4 ± 4,4	0,6 ± 0,2
Latossolo	30	12,4 ± 2,6	7,7 ± 2,0	0,6 ± 0,1
	70	9,5 ± 4,7	4,2 ± 2,2	0,4 ± 0,1

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; FBC: concentração do metal na parte da planta (digestão total)/concentração do metal no solo (extraído pelo EPA 3051a); FT: concentração do metal na parte aérea (colmo e folhas)/concentração do metal nas raízes

Kabata-Pendias (2011) observou que os teores médios de Ba nas folhas da alface variam entre 9 e 11 mg kg^{-1}, sendo esses teores muito inferiores aos do presente trabalho, conforme verificado nos tratamentos que receberam Ba (87 a 133 mg kg^{-1}) (Apêndices A.10). Melo, Silva e Alleoni (2014) verificaram que em três culturas o Ba apresentou maiores FBCs para o solo com baixa CTC e baixos teores de carbono orgânico e de argila, semelhantemente ao obtido neste trabalho (Tabela 3.2).

3.3.2 Arroz

O arroz absorveu mais Cu do que a alface (Figuras 3.1 e 3.2), e este EPT foi tóxico às plantas de arroz, provocando a morte de todas as plantas sob o Neossolo com saturação por bases de 50%, e 66% de morte das plantas do mesmo solo com 30% de saturação por bases (Apêndice B.10). A morte das plantas de arroz no tratamento de Cu após correção da acidez não era esperada, pois a maior disponibilidade do Cu estava na condição de menor saturação por bases, que apresentava menor pH.

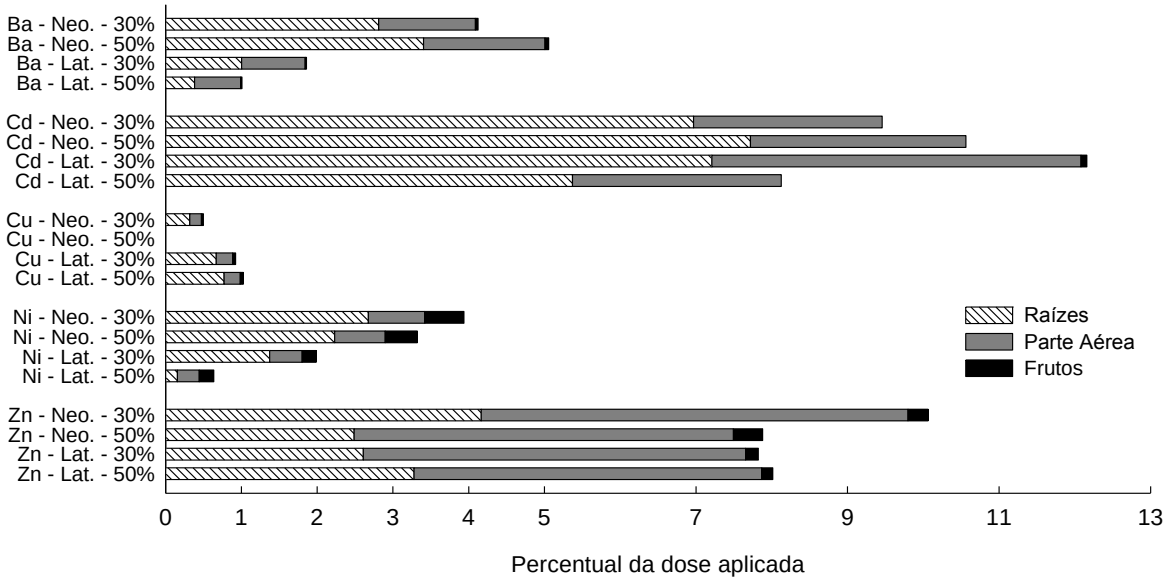


Figura 3.2 - Percentual dos metais bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) em relação as doses aplicadas num Neossolo (Neo.) e num Latossolo (Lat.) sob duas condições de saturação por bases (30 e 50%) para raiz, parte aérea e frutos da cultura do arroz

As plantas de arroz cultivadas no Neossolo (V = 30%) que receberam Cu apresentaram redução significativa na produção de grãos, alcançando na média 1/3 da quantidade produzida pelo tratamento controle (Apêndice B.8). Isso demonstra elevada disponibilidade do Cu nesse solo, uma vez que as doses de EPTs utilizadas foram iguais aos valores de prevenção definidos pela CETESB (2014). Xu et al. (2006) demonstraram que o arroz cultivado em solos argilosos, com teores iniciais de 37 e 75 mg kg^{-1} de Cu, apresentava redução exponencial da produção de grãos, atingindo metade da produção quando os solos continham entre 200 e 500 mg kg^{-1} de Cu.

A extração e acumulação de Ba e Ni pela cultura do arroz foi semelhante às da alface. Por outro lado, o Ni apresentou maior movimentação na planta, acumulando nos grãos o maior percentual da dose aplicada entre os cinco elementos, o que se refletiu no FBC_{Frutos}, que foi semelhante ao $FBC_{Colmo+Folhas}$ (Tabela 3.3).

Considerando o somatório de todas as partes das plantas de arroz, o Zn foi acumulado em proporções semelhantes às do Cd, variando de 8 a 10% do total aplicado no Zn e entre 8 e 12% no Cd. Contudo, a distribuição dos elementos em partes específicas das plantas foi diferente, sendo a concentração de Cd no extrato da digestão dos grãos menor que o limite de quantificação (0,002 mg L^{-1}) do ICP-OES, tanto no Neossolo (V = 30/50%) como no Latossolo (V = 50%). Já no Latossolo (V = 30%), a concentração de Cd nos grãos foi de 0,3 mg kg^{-1} (Apêndice B.10). A maior translocação foi observada para o Zn, com concentrações nos grãos de arroz variando entre 43,8 e 60,9 mg kg^{-1} (Apêndice B.10) e, consequentemente, com o maior FT entre os EPTs avaliados (Tabela 3.3).

Liu et al. (2007) encontraram maiores concentrações de Cd nas raízes, seguido pelas concentrações da parte aérea e dos grãos, na cultura do arroz. Song et al. (2015) determinaram os FBCs do Cd em 20 cultivares de arroz, encontrando valores entre 0,30 e 1,11 ($FBC_{Grãos}$), 0,38 e 1,27 ($FBC_{Colmo + Folhas}$) e 4,63 e 27,82 ($FBC_{Raízes}$), para a adição de 0,3 e 0,6 mg kg^{-1} de Cd aos solos, respectivamente. Esses valores foram similares aos obtidos neste estudo, mesmo com uma maior dose de Cd aplicada (1,3 mg kg^{-1}), o que confirma a tendência de redução da concentração do Cd nos grãos de arroz.

O Cd e o Ba apresentaram pequena translocação, resultando menores teores nos grãos de arroz, $FBC_{Raízes}$ e FBC_{Frutos} (Tabela 3.3). Tanaka et al. (2007) observaram que o transporte do Cd até os grãos de arroz é realizado principalmente pelo floema, que é responsável por pelo menos 91% do Cd nos grãos. Isso pode explicar o fato de o $FBC_{Raízes}$ (2,8 até 12,5) não ser similar ao $FBC_{Grãos}$ (0,0 até 0,1), o qual apresentou menor acúmulo de Cd.

Os FBCs seguiram a tendência $FBC_{Raizes} \geq FBC_{Colmo+Folhas} \geq FBC_{Frutos}$. No entanto, as médias dos FBCs tiveram diferentes sequências para as três porções das plantas avaliadas, sendo para o FBC_{Frutos} Zn=Ni>Cu>Ba>Cd. A sequência do FT foi diferente, Zn>Ba>Cd>Ni=Cu, confirmando que na cultura do arroz o Zn teve alta capacidade de ser absorvido pelo sistema radicular e de se movimentar na planta. O

oposto foi observado para o Cd, que apresentou FTs entre 0,1 e 0,2 (Tabela 3.3), semelhantes aos obtidos por Liu et al. (2007), que encontraram para esse elemento valores do FT entre 0,1 e 0,6 na cultura do arroz.

Tabela 3.3 - Fatores de bioconcentração[1] (FBC) e fator de transferência[1] (FT) de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) aplicados em dois solos cultivados com arroz sob duas condições de saturação por bases (V%)

Solo	V%	$FBC_{Raízes}$	$FBC_{Colmo+Folhas}$	FBC_{Frutos}	FT
			Ba		
Neossolo	30	5,0 ± 1,3	0,9 ± 0,2	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	50	6,7 ± 2,3	1,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
Latossolo	30	1,4 ± 0,6	0,4 ± 0,2	0,0 ± 0,0	0,2 ± 0,0
	50	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,5 ± 0,1
			Cd		
Neossolo	30	11,9 ± 2,9	1,7 ± 0,4	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	50	12,5 ± 3,0	1,6 ± 0,4	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0
Latossolo	30	3,3 ± 0,9	0,8 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,0
	50	2,8 ± 0,9	0,4 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1
			Cu		
Neossolo	30	1,8 ± 0,4	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,0
	50	pnd	pnd	pnd	pnd
Latossolo	30	0,9 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	50	0,8 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
			Ni		
Neossolo	30	7,8 ± 1,3	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,0
	50	6,3 ± 0,4	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0
Latossolo	30	2,1 ± 0,5	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,0
	50	1,6 ± 0,8	0,1 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0
			Zn		
Neossolo	30	8,3 ± 0,3	5,0 ± 0,7	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,0
	50	4,0 ± 0,3	3,1 ± 1,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Latossolo	30	3,0 ± 0,4	2,2 ± 0,4	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,0
	50	3,4 ± 0,0	1,7 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; FBC: concentração do metal na parte da planta (digestão total)/concentração do metal no solo (extraído pelo EPA 3051a); FT: concentração do metal na parte aérea (colmo, folhas e frutos)/concentração do metal nas raízes; pnd: plantas não desenvolveram

Os atributos dos solos afetaram a disponibilidade dos elementos e possibilitaram que os FBCs dos EPTs no Neossolo, que tem menores CTC e teor de carbono, fossem maiores que os do Latossolo, de forma semelhante ao observado por Melo, Silva e Alleoni (2014). A dinâmica dos elementos no interior das plantas de arroz permitiu que o FT ficasse abaixo do valor unitário, variando entre 0,1 e 0,6.

Nessas condições, as plantas não apresentam tendência de acumular os EPTs avaliados.

3.3.3 Girassol

Proporcionalmente à quantidade de EPT aplicada, a cultura do girassol apresentou maior teor de Cd e teores semelhantes de Ni e Zn nos frutos do arroz, o que indica a elevada capacidade do girassol em translocar os EPTs das raízes para os grãos. Simon (1998) observou que as concentrações de Cd no girassol aumentavam com o incremento da dose, sendo as diferenças significativas em todas as porções da cultura (raiz, caule, folhas e inflorescência).

O Ba apresentou considerável absorção pelas plantas, mas se mostrou pouco móvel, com baixos teores nos grãos. No entanto, o Neossolo e o Latossolo na maior saturação por bases (V = 70%) apresentaram grãos com maior acúmulo de Ba (Figura 3.3), principalmente no Neossolo. No entanto, o acúmulo de Ba nos grãos é menor que o observado para os outros metais, resultando em baixos valores de FBC_{Frutos}, principalmente quando comparados aos obtidos pelos demais metais ou aos FBCs das raízes e da parte aérea (colmo e folhas) (Tabela 3.4). Utilizando um solo argiloso com elevada CTC, Coscione e Berton (2009) verificaram que, 47 dias após a emergência, o girassol demonstrava reduzida capacidade em absorver o Ba, com FBC de 0,075.

A maior absorção de Ba pelas plantas de girassol no Neossolo (V = 70%) pode estar ligada à competição do Ba pelos sítios de adsorção do solo, que disponibiliza os cátions presentes na CTC do solo, ou ao fato de as plantas desenvolverem mais nos solos com melhores condições de fertilidade, o que possibilita maior absorção de nutrientes e do Ba (Figura 3.3). Resultados semelhantes foram observados nos tratamentos controle, em que o Ba existente no solo (317 mg kg^{-1}) teve maior concentração nas plantas de girassol que estavam na melhor condição de fertilidade, condição que proporcionou maior desenvolvimento das plantas (SAMPAIO JUNIOR et al., 2015).

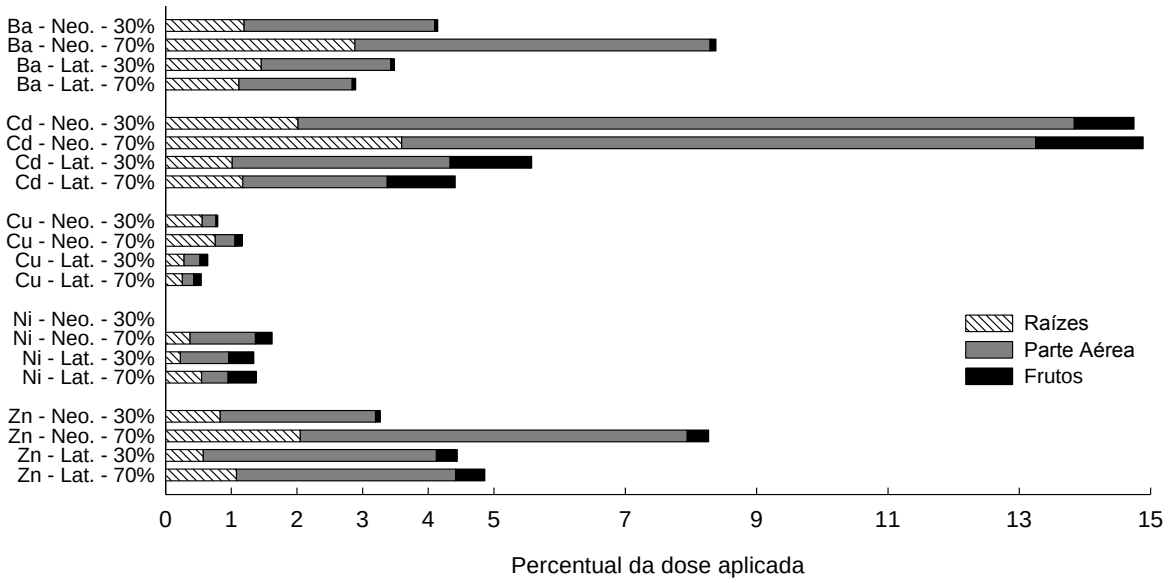


Figura 3.3 - Percentual dos metais bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) em relação as doses aplicadas num Neossolo (Neo.) e num Latossolo (Lat.) sob duas condições de saturação por bases (30 e 70%) para raiz, parte aérea e frutos da cultura do girassol

O Cu e o Zn causaram toxidez às plantas de girassol, havendo perda de uma das replicatas do Cu e de duas replicatas do Zn no Neossolo (V = 30%). O Ni também apresentou efeitos tóxicos, não havendo desenvolvimento das plantas cultivadas no Neossolo (V = 30%) e desenvolvimento limitado na maior saturação por bases (V = 70%). Jadia e Fulekar (2008) observaram que na dose de 50 mg kg^{-1} o Cu e o Ni reduziram a germinação das sementes de girassol para 50 e 43%, respectivamente. Esses fatos demonstram que, mesmo aplicando doses coincidentes com o VP definido pela CETESB (2014) (60, 30 e 86 mg kg^{-1} para o Cu, Ni e Zn, respectivamente), as características dos solos afetam a disponibilidade desses micronutrientes e os mesmos podem se tornar limitantes ao desenvolvimento das plantas, assim como ocorreu para o girassol cultivado no Neossolo.

Os maiores FBC_{Frutos} foram observados para o Cd, Zn e Ni com valores semelhantes ou superiores ao unitário, o que indica elevada capacidade em acumular o metal nos frutos (BAKER, 1981). Essa capacidade está relacionada ao FT desses três metais, que variaram entre 0,2 e 1,1. Hao et al. (2012) verificaram FTs de 0,79 para o Cd e de 0,88 para o Zn em plantas de girassol ornamental cultivado sob solo contaminado com resíduos de uma fundição de metal na China, contendo 2,9 e 1.352 mg kg^{-1} de Cd e Zn, respectivamente.

Tabela 3.4 - Fatores de bioconcentração[1] (FBC) e fator de transferência[1] (FT) de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) aplicados em dois solos cultivados com girassol sob duas condições de saturação por bases (V%)

Solo	V%	$FBC_{Raízes}$	$FBC_{Colmo+Folhas}$	FBC_{Frutos}	FT
			Ba		
Neossolo	30	13,0 ± 2,8	4,4 ± 1,2	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,1
	70	24,7 ± 5,0	6,4 ± 1,5	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Latossolo	30	7,7 ± 4,5	1,5 ± 0,6	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,1
	70	4,6 ± 1,1	1,2 ± 0,4	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,0
			Cd		
Neossolo	30	17,4 ± 5,2	18,7 ± 5,8	5,7 ± 4,1*	1,1 ± 0,6
	70	22,1 ± 6,1	8,8 ± 2,8	4,6 ± 1,1	0,4 ± 0,1
Latossolo	30	2,8 ± 0,5	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1
	70	2,1 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,4 ± 0,2
			Cu		
Neossolo	30	5,5**	0,6 ± 0,1*	0,3 ± 0,1*	0,1**
	70	6,9 ± 2,1	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,0
Latossolo	30	1,4 ± 0,3	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	70	0,8 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
			Ni		
Neossolo	30	pnd	pnd	pnd	pnd
	70	8,9 ± 3,4*	2,1 ± 0,2*	2,1 ± 0,4*	0,3 ± 0,1*
Latossolo	30	2,0 ± 1,1	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,1
	70	2,6 ± 1,5	0,3 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,2 ± 0,0
			Zn		
Neossolo	30	28,7**	13,8**	2,2**	0,4**
	70	21,0 ± 1,5	8,7 ± 1,0	1,2 ± 0,2	0,3 ± 0,0
Latossolo	30	3,9 ± 0,9	2,9 ± 0,6	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1
	70	5,4 ± 1,0	3,0 ± 1,0	1,1 ± 0,3	0,5 ± 0,1

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; FBC: concentração do metal na parte da planta (digestão total)/concentração do metal no solo (extraído pelo EPA 3051a); FT: concentração do metal na parte aérea (colmo, folhas e frutos)/concentração do metal nas raízes; *: n=2; **: n=1; pnd: plantas não desenvolveram

A tendência observada para o FBC_{Frutos} e FT foram semelhantes, apresentando a sequência de valores médios de FBCs igual a Cd>Zn>Ni>Cu>Ba, a qual diverge apenas para o Cu e o Ba, que possuem posições invertidas no FT (Tabela 3.4). Os FBCs calculados para as três porções das plantas tiveram a mesma tendência para os cinco metais (raízes > colmo+folhas > frutos) assim como observado nas culturas anteriores.

3.3.4 Tomate

A cultura do tomate absorveu grande quantidade dos EPTs presente nos solos, principalmente Ba e Zn, que tiveram valores médios de $FBC_{Raízes}$ superiores aos encontrados nas demais culturas, com exceção do Cd e do Ni na alface. Na parte aérea do tomate os FBCs foram elevados, assim como os encontrados no girassol e na alface.

O Neossolo na maior V% apresentou menores FBCs para a parte aérea dos cinco EPTs, comparado aos valores observados para o mesmo solo na menor V% (Tabela 3.5). No entanto, a porção aérea das plantas de tomate quando V = 70% acumulou mais EPTs do que a mesma porção das plantas cultivadas na menor saturação por bases (Figura 3.4), o que se relacionou com as limitações de fertilidade dos solos e com a toxidez do EPT em condições mais ácidas (menor saturação por bases), o que limitou o desenvolvimento das plantas e, consequentemente, a produção de fitomassa (Apêndices D.6 - D.8).

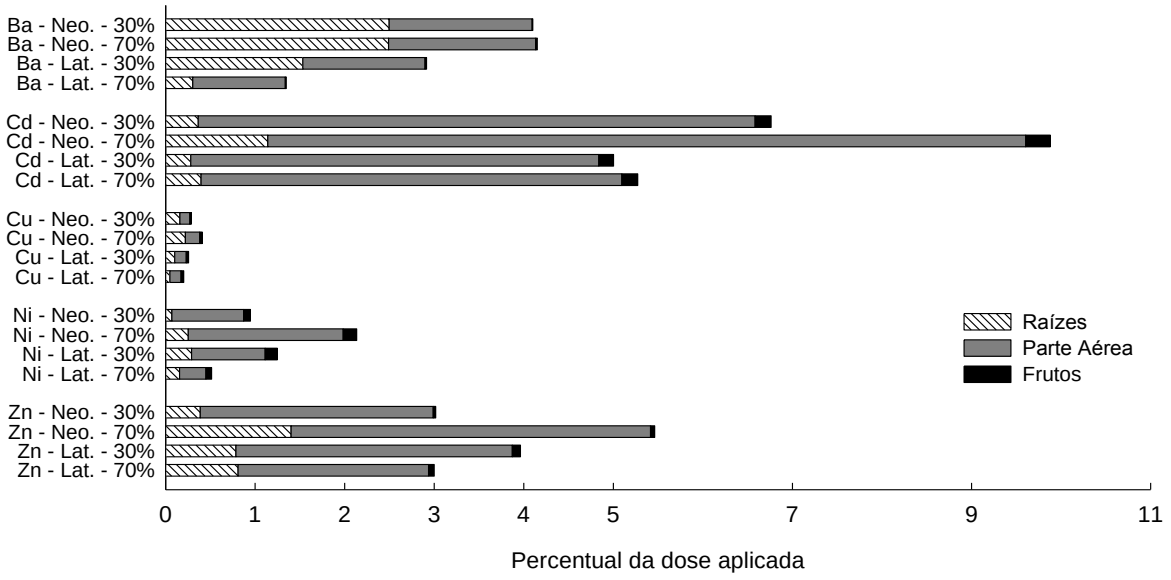


Figura 3.4 - Percentual dos metais bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) em relação as doses aplicadas num Neossolo (Neo.) e num Latossolo (Lat.) sob duas condições de saturação por bases (30 e 70%) para raiz, parte aérea e frutos da cultura do tomate

O tomate apresentou grande redução da concentração de EPTs nos frutos em comparação à concentração das raízes. No caso do Ba, essa redução foi, em média, três e cinco vezes maiores que as observadas no arroz e no girassol,

respectivamente. Com isso, os menores FTs do Ba foram observados para o tomate (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 - Fatores de bioconcentração[1] (FBC) e fator de transferência[1] (FT) de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) aplicados em dois solos cultivados com tomate sob duas condições de saturação por bases (V%)

Solo	V%	$FBC_{Raízes}$	$FBC_{Colmo+Folhas}$	FBC_{Frutos}	FT
			Ba		
Neossolo	30	55,0 ± 28,1	5,1 ± 2,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	70	37,8 ± 12,0	3,3 ± 0,7	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,0
Latossolo	30	17,5 ± 6,3	1,9 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	70	5,6 ± 2,6	1,5 ± 0,4	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,1
			Cd		
Neossolo	30	10,3 ± 10,3	16,3 ± 0,8	1,6 ± 0,9	2,3 ± 1,6
	70	15,9 ± 5,5	14,6 ± 3,1	2,0 ± 0,6	0,8 ± 0,2
Latossolo	30	1,7 ± 0,3	2,6 ± 0,8	0,3 ± 0,1	1,2 ± 0,4
	70	1,8 ± 0,5	2,2 ± 0,4	0,3 ± 0,0	1,1 ± 0,2
			Cu		
Neossolo	30	6,4 ± 1,8	0,5 ± 0,2	0,2 ± 0,0*	0,1 ± 0,1
	70	5,1 ± 0,5	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0
Latossolo	30	1,4 ± 0,3	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	70	1,1 ± 0,4	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
			Ni		
Neossolo	30	14,0 ± 8,2	11,6 ± 5,3	2,5 ± 0,1*	0,9 ± 0,5
	70	13,1 ± 0,7	5,1 ± 1,0	1,7 ± 0,2	0,3 ± 0,1
Latossolo	30	4,5 ± 3,0	1,4 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,4 ± 0,2
	70	2,1 ± 0,9	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,2
			Zn		
Neossolo	30	26,7 ± 25,9	13,7 ± 5,1	0,5 ± 0,3	0,8 ± 0,7
	70	31,0 ± 9,1	9,8 ± 2,3	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Latossolo	30	15,4 ± 6,6	7,1 ± 1,1	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,2
	70	10,6 ± 2,1	3,7 ± 0,6	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,1

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; FBC: concentração do metal na parte da planta (digestão total)/concentração do metal no solo (extraído pelo EPA 3051a); FT: concentração do metal na parte aérea (colmo, folhas e frutos)/concentração do metal nas raízes; *: n=2

Bao, Sun e Sun (2010) avaliaram o tomate de sistema hidropônico, exposto por quatro dias a dose de 1 mg kg^{-1} de Cd e verificaram elevada capacidade de translocação do metal, com FT de 0,6. Mattina et al. (2003) observaram FT próximo a 1,2, quando cultivaram o tomate em solo contaminado. Isso foi semelhante ao observado no presente trabalho para o tomate, que apresentou FTs entre 0,8 e 2,3, confirmando a alta capacidade de translocação do Cd nas plantas de tomate (Tabela 3.5). A maior translocação do Cd na planta fez com que consideráveis quantidades

fossem acumuladas nos frutos, os quais apresentaram FBC_{Frutos} variando de 0,3 até 2,0. Os menores valores para o FBC_{Frutos} do Cd foram encontrados nas plantas cultivadas no Latossolo (0,3), devido à menor disponibilidade do Cd nesse solo, o que também é demonstrado pelo FBC das raízes, que foi menor que o da parte aérea (colmo e folhas). Yang et al. (2009) avaliaram o FBC no tomate cultivado em solos contaminados com até 2 mg kg^{-1} de Cd ($CdSO_4$) e encontraram o valor de 0,09, considerando a concentração do metal em função da massa fresca do fruto. Esses resultados assemelham aos valores observados neste estudo no Neossolo, pois os frutos de tomate apresentam aproximadamente 6% de matéria seca.

O Cu apresentou teores baixos e semelhantes aos observados para as demais culturas, além de reduzida translocação, o que promoveu maiores concentrações no sistema radicular das plantas. Já o Ni e o Zn apresentaram elevados FTs, principalmente no Neossolo (V = 30%), confirmando a maior disponibilidade e translocação dos EPTs nessa condição (Figura 3.4). É possível que a translocação dos EPTs das raízes para a parte aérea das plantas ocorra em maior intensidade após o sistema radicular atingir um limite tolerável ao metal. Plantas que desenvolveram no Neossolo na presença de Ni e de Zn apresentaram semelhantes FBCs nas raízes, mas divergiram entre os FBCs das porções aéreas, sendo menores após correção da acidez (maior V%).

A disponibilidade dos EPTs às plantas pode ser avaliada a partir dos FBCs. No entanto, isso não é coordenado apenas pelas características dos solos, pois a fonte de contaminação também apresenta grande importância na disponibilidade dos metais e pode alterar consideravelmente os FBCs. Amin et al. (2013) avaliaram o tomate irrigado com fontes de águas residuárias e verificaram que o Cu, o Ni e o Zn apresentavam FBC_{Frutos} de 30, 10 e 5, respectivamente, demonstrando a elevada disponibilidade dos EPTs nessas fontes. As concentrações nas plantas são extremamente elevadas, tornando a ingestão desses alimentos um risco à saúde humana.

3.4 Conclusões

Os FBCs foram influenciados pelos atributos dos solos, havendo incremento nos valores para os cultivos com baixa CTC e baixa saturação por bases.

A translocação dos EPTs nos tecidos das plantas foi influenciada pelas características fisiológicas dos vegetais, como observado para o arroz, cuja

concentração média de Cd nos grãos foi 700 vezes menor que a das raízes e para o girassol essa razão foi apenas três vezes menor.

O Ba e o Cu apresentaram reduzida mobilidade nas plantas, resultando os menores FTs nas quatro culturas e os menores FBC_{Frutos} para o arroz, o girassol e o tomate, e o menor $FBC_{Colmo+Folhas}$ para a alface.

Referências

ALEXANDER, P.D.; ALLOWAY, B.J.; DOURADO, A. M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. **Environmental Pollution,** Oxford, n.144, v.3, p.736-745, 2006.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils.** 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.

AMIN, N.U.; HUSSAIN, A.; ALAMZEB, S.; BEGUM, S. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. **Food Chemistry,** Oxford, v.136, p.1515-1523, 2013.

BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition,** Philadelphia, v.3, p.643-654, 1981.

BAO, T.; SUN, L.N.; SUN, T.H. Evaluation of Iron on Cadmium Uptake By Tomato, Morel and Leaf Red Beet in Hydroponic Culture. **Journal of Plant Nutrition,** Philadelphia, v.33, p.713-723, 2010.

BRAND, E.; OTTE, P.F.; LIJZEN, J.P.A. **CSOIL 2000: an exposure model for human risk assessment of soil contamination.** A model description. RIVM, Bilthoven, The Netherlands, 2007. 90p. (RIVM report 711701054/2007).

CHANEY, R.L. Health risks associated with metals in municipal sludge. In: BITTON, G.; DAMRO, D.L.; DAVIDSON, G.T.; DAVIDSON, J.M. (Ed.). **Sludge - Health Risks of Land Application.** Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980. p.59-83.

CHANG, C.Y.; YU, H.Y.; CHEN, J.J.; LI, F.B.; ZHANG, H.H.; LIU, C.P. Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. **Environmental Monitoring and Assessment,** Dordrecht, v.186, p.1547-1560, 2014.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Planilhas para Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas sob Investigação.** São Paulo, 2013. Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/ planilhas-para-avaliacao/>. Acesso em: 23 nov. 2015.

_____. **Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo.** Diário oficial, São Paulo, 21 fev. 2014. Seção 1, p.53.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução 420/2009 de 28 de Dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.** Brasília, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 25 nov. 2015.

_____. **Resolução 460/2013 de 30 de Dezembro de 2013. Alteração da Resolução CONAMA n. 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências.** Brasília, 2013.Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=702>. Acesso em: 25 nov. 2015.

COSCIONE, A.R.; BERTON, R.S. Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. **Scientia Agricola,** Piracicaba, v.66, p.59-63, 2009.

FERREIRA, D.F. (SISVAR). Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e Agrotecnologia,** Lavras, v.38, n.2, p.109-112, 2014.

GHOSH, M.; SINGH, S.P. A comparative study of cadmium phytoextraction by accumulator and weed species. **Environmental Pollution,** Oxford, v.133, p.365-371, 2005.

GODT, J.; SCHEIDIG, F.; GROSSE-SIESTRUP, C.; ESCHE, V.; BRANDENBURG, P.; REICH, A.; GRONEBERG, D.A. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology,** London, v.1, p.1-22, 2006.

HAO, X.Z.; ZHOU, D.M.; LI, D.D.; JIANG, P. Growth, Cadmium and Zinc Accumulation of Ornamental Sunflower (*Helianthus annuus* L.) in Contaminated Soil with Different Amendments. **Pedosphere,** Pequim, v.22, p.631-639, 2012.

JADIA, C.D.; FULEKAR, M.H. Phytoremediation: The application of vermicompost to remove zinc, cadmium, copper, nickel and lead by sunflower plant. **Environmental Engineering and Management Journal,** Iaşi, v.7, p.547-558, 2008.

JIANG, G.B.; SHI, J.B.; FENG, X.B. Mercury Pollution in China. **Environmental Science & Technology,** Washington, v.40, n.12, p.3672-3678, 2006.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. **Geoderma,** Amsterdam, v.122, n.2/4, p.143-149, 2004.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants.** 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 505p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils.** 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 413p.

LI, N.Y.; LI, Z.A.; ZHUANG, P.; ZOU, B.; McBRIDE, M. Cadmium uptake from soil by maize with intercrops. **Water, Air, Soil and Pollution,** Dordrecht, v.199, p.45-56, 2009.

LIU, W.X.; SHEN, L.F.; LIU, J.W.; WANG, Y.W.; LI, S.R. Uptake of toxic heavy metals by rice (*Oryza sativa* L.) cultivated in the agricultural soil near Zhengzhou city, People's Republic of China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,** New York, v.79, p.209-213, 2007.

MATTINA, M.I.; LANNUCCI-BERGER, W.; MUSANTE, C.; WHITE, J.C. Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. **Environmental Pollution,** Oxford, v.124, p.375-378, 2003.

MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; SWARTJES, F.A. Derivation of Critical Soil Cadmium Concentrations for the State of São Paulo, Brazil, Based on Human Health Risks. **Human and Ecological Risk Assessment,** Philadelphia, v.17, p.1124-1141, 2011.

MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; SWARTJES, F.A.; SILVA, E.B. Cadmium Uptake by Lettuce (*Lactuca sativa* L.) as Basis for Derivation of Risk Limits in Soils. **Human and Ecological Risk Assessment,** Philadelphia, v.18, p.888-901, 2012.

MELO, L.C.A.; SILVA, E.B.; ALLEONI, L.R.F. Transfer of cadmium and barium from soil to crops grown in tropical soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v.38, p.1939-1949, 2014.

OSKARSSON, A.; REEVES, A.L. Barium. In: NORDBERG, G.; FOWLER, B.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Ed.). **Handbook on the toxicology of metals.** 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. p.407-414.

RODRIGUES, S.M.; CRUZ, N.; COELHO, C.; HENRIQUES, B.; CARVALHO, L.; DUARTE, A.C.; PEREIRA, E; RÖMKENS, P.F.A.M. Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: chemical availability as the central concept. **Environmental Pollution,** Oxford, v.183, p.234-242, 2013.

RÖMKENS, P.F.; GUO, H.Y.; CHU, C.L.; LIU, T.S.; CHIANG, C.F.; KOOPMANS, G.F. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. **Journal of Soils and Sediments,** Heidelberg, v.9, n.3, p.216-228, 2009.

RÖMKENS, P.F.A.M.; GROENENBERG, J.E.; BONTEN, L.T.C.; VRIES, W; BRIL, J. **Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions.** Alterra, 2004, 75p. (Wageningen Report, 305).

ROY, M.; McDONALD, L.M. Metal Uptake in Plants and Health Risk Assessments in Metal-Contaminated Smelter Soils. **Land Degradation & Development,** Hoboken, v.26, p.785-792, 2013.

SAMPAIO JUNIOR, J.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; ZONTA, E.; MAGALHÃES, M.O.L. Barium and sodium in sunflower plants cultivated in soil treated with wastes of drilling of oil well. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** Campina Grande, v.19, p.1100-1106, 2015.

SIMON, L. Cadmium accumulation and distribution in sunflower plant. **Journal of Plant Nutrition,** Philadelphia, v.21, p.341-352, 1998.

SONG, W.; CHEN, S.; LIU, J.; CHEN, L.; SONG, N.; LI, N.; LIU, B. Variation of Cd concentration in various rice cultivars and derivation of cadmium toxicity thresholds for paddy soil by species-sensitivity distribution. **Journal of Integrative Agriculture,** Oxford, v.14, p.1845-1854, 2015.

SWARTJES, F.A.; DIRVEN-VAN BREEMEN, E.M.; OTTE, P.F.; VAN BEELEN, P.; RIKKEN, M.G.J.; TUINSTRA, J.; SPIJKER, J.; LIJZEN, J.P.A**. Human health risks due to consumption of vegetables from contaminated sites.** RIVM, Bilthoven, The Netherlands, 2007, 130p. (RIVM report 711701040).

SYSTAT SOFTWARE. **SigmaPlot version 11.0.** Inc., San Jose, California, USA, 2008.

TANAKA, K.; FUJIMAKI, S.; FUJIWARA, T.; YONEYAMA, T.; HAYASHI, H. Quantitative estimation of the contribution of the phloem in cadmium transport to grains in rice plants (*Oryza sativa* L.). **Soil Science and Plant Nutrition,** Abingdon, v. 53, p.72-77, 2007.

XU, D.; ZHOU, P.; ZHAN, J.; GAO, Y.; DOU, C.; SUN, Q. Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety,** San Diego, v.90, p.103-111, 2013.

XU, J.; YANG, L.; WANG, Z.; DONG, G.; HUANG, J.; WANG, Y. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. **Chemosphere,** Oxford, v.62, n.4, p.602-607, 2006.

YANG, Y.; ZHANG, F.S.; LI, H.F.; JIANG, R.F. Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cd-contaminated soils. **Journal of Environmental Management,** London, v.90, p.1117-1122, 2009.

4 ÍNDICE SPAD E TAXA FOTOSSINTÉTICA DE ARROZ, ALFACE E GIRASSOL EM SOLOS CONTAMINADOS COM BÁRIO, CÁDMIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO

Resumo

Os elementos potencialmente tóxicos (EPTs), em determinadas concentrações no solo, provocam alterações nas funções fisiológicas e nas características morfológicas dos vegetais. Objetivou-se neste trabalho avaliar o efeito da adição de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) no índice SPAD e nas trocas gasosas do arroz (*Oryza sativa*), da alface (*Lactuca sativa*) e do girassol (*Helianthus annuus*) cultivados num Neossolo Quartzarênico e num Latossolo Vermelho distrófico sob dois níveis de saturações por bases, sendo o menor 30% e o maior definido em função das culturas. As três culturas apresentaram menor área foliar quando receberam Cu, Ni e Zn no Neossolo. O arroz apresentou a menor absorção de EPTs e a maior tolerância ao Ba, ao Cd, ao Ni e ao Zn, mas apresentou maiores condutividade estomática e transpiração após adição desses EPTs. A alface apresentou redução na assimilação de CO_2 nos tratamentos com Ni e Zn. O estresse causado pelo Cu, pelo Ni e pelo Zn afetou negativamente a transpiração e a condutância estomática na alface.

Palavras-chave: Elementos Potencialmente Tóxicos; Poluição do solo; IRGA

Abstract

At certain concentrations in the soil, potentially toxic elements (PTEs) cause changes in the physiological functions and morphological characteristics of plants. The aim of this study was to evaluate the effect of barium (Ba), cadmium (Cd), copper (Cu), nickel (Ni) and zinc (Zn) on the SPAD index and gas exchanges of rice (*Oryza sativa*), lettuce (*Lactuca sativa*) and sunflower (*Helianthus annuus*) grown in an Entisol and in an Oxisol at two levels of base saturation (the lower being 30% and the higher, the recommended for the crop). The three plants in the Entisol subjected to treatment with Cu, Ni and Zn had less leaf area. Rice had the lowest absorption of PTEs and the highest tolerance to Ba, Cd, Ni and Zn, but it had higher stomatal conductance and transpiration after the addition of these PTEs. Lettuce had reductions in CO_2 assimilation when Ni and Zn were added to the soils. Stress caused by Cu, Ni and Zn had a negative effect on transpiration and stomatal conductance in lettuce.

Keywords: Potentially Toxic Elements; Soil pollution; IRGA

4.1 Introdução

A ação antrópica pode provocar aumento dos teores dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos solos, os quais podem causar estresse e desarranjos fisiológicos que afetam o desenvolvimento das plantas. Entretanto, as espécies apresentam diferentes níveis de sensibilidade à concentração desses

elementos, notadamente aos chamados metais pesados (MOUSTAKAS; AKOUMIANAKIS; PASSAM, 2001; XIA; SHEN, 2007; COSCIONE; BERTON, 2009). A disponibilidade dos EPTs às plantas varia em função dos atributos dos solos, como o pH e teores de carbono orgânico e teores e tipos de óxidos e hidróxidos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000; RÖMKENS et al., 2004).

Alguns EPTs são essenciais às plantas, mas podem prejudicar o desenvolvimento dos vegetais quando presentes em concentrações acima das toleráveis a cada espécie. Dentre eles estão o Cu, que em altas concentrações interfere na fotossíntese e na respiração das plantas, podendo resultar a clorose nas folhas e a redução do crescimento da planta (YRUELA, 2005). Por sua vez, o Ni em excesso promove restrição ao desenvolvimento das plantas e faz com que elas apresentem menor teor de clorofila (SEREGIN; KOZHEVNIKOVA, 2006; HUSSAIN et al., 2013). Já o Zn, em excesso pode causar atrofiamento e redução da produtividade (BROADLEY et al., 2007; ROUT; DAS, 2009).

O Ba e o Cd não são essenciais aos vegetais e em concentrações elevadas podem interferir em seu desenvolvimento. Suwa et al. (2008) encontraram reduções na taxa fotossintética, na condutância estomática, na taxa de transpiração, na redução da concentração intracelular de CO_2 nas plantas de soja (*Glycine max* L.), cultivadas sob sistema de hidroponia com adição de Ba (1 mmol L^{-1}). Elevados teores de Ba nas plantas reduzem a mobilidade do K, o que provoca o fechamento dos estômatos (SUWA et al., 2008). O Cd também afeta atividades fisiológicas das plantas, como inibição da fotossíntese (ANDRESEN; KÜPPER, 2013) e redução do número de estômatos e da condutância estomática (BARYLA et al., 2001).

Neste trabalho objetivou-se avaliar a influência da adição de doses de Ba, Cd, Cu, Ni e Zn, na atividade fisiológica das plantas de alface, arroz e girassol, cultivadas em dois solos sob duas condições de fertilidade.

4.2 Material e Métodos

Este capítulo possui materiais e métodos semelhantes aos descritos no capítulo 2. Os critérios de escolha dos solos e das culturas (alface, arroz e girassol) estão descritos no item 2.2.1, e os detalhes da implantação, condução das três culturas e do preparo das amostras estão no item 2.2.2. Para extração dos teores dos EPTs nos solos utilizou-se o EPA 3051a, e no material vegetal, a digestão

assistida por forno de micro-ondas, esses procedimentos estão descritos no item 2.2.3.

4.2.1 Análises do conteúdo de clorofila e da taxa de fotossíntese

A determinação do teor de clorofila foi feita de forma indireta com o medidor de clorofila SPAD-502 (Minolta® Camera Co.,1989), sendo os resultados expressos em índice SPAD. As medidas com o clorofilômetro foram realizadas durante a fase vegetativa, para quantificar a influência dos EPTs nos teores de clorofila, sendo realizada na alface aos 17 dias após o transplantio, e no arroz e no girassol aos 14 dias após a emergência.

Na alface utilizou-se uma folha recém-madura por planta, sendo que as folhas das (três) plantas foram analisadas em quatro pontos, um em cada quadrante, totalizando 12 pontos por parcela. A média desses pontos representou o índice SPAD na parcela. Na cultura do arroz também foi utilizada uma folha por planta, sendo a última folha completamente expandida, e o índice SPAD foi obtido pela média de dois pontos na porção central dessa folha das cinco plantas. O girassol teve o índice SPAD obtido pela média de 12 pontos no segundo par de folhas, sendo seis pontos uniformemente distribuídos em cada folha.

A taxa de fotossíntese foi medida no período da manhã, entre às 9 e às 11 h do dia da colheita. A medição dessa taxa foi feita com um analisador portátil de gás infravermelho modelo LI 6400 (IRGA, Li-Cor®, Inc., Lincoln, NE, EUA). Os parâmetros do aparelho foram definidos para fornecimento de 350 µmol mol^{-1} de CO_2 e intensidade luminosa de 1.000 µmol m^{-2} s^{-1}, para as culturas da alface e do arroz, enquanto na cultura do girassol a intensidade luminosa foi 2.000 µmol m^{-2} s^{-1}. Na alface foi utilizada a porção do limbo foliar oposta ao pecíolo da folha mais nova, completamente expandida. No arroz foi utilizado o terço médio da folha, imediatamente abaixo da folha bandeira (+1). No girassol as taxas foram avaliadas na folha mais nova e totalmente expandida, utilizando a porção do limbo foliar próxima ao pecíolo e entre a nervura central e a borda da folha.

4.2.2 Análises estatísticas

Os teores de EPTs foram expressos na forma gráfica, com o auxílio do programa SigmaPlot 11.0 (SYSTAT SOFTWARE, 2008), sendo apresentados para cada tratamento os valores médios e o desvio padrão, na barra de erros. Os

resultados do SPAD e do IRGA foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com o nível de significância do teste F ($p < 0,05$) e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), utilizando o programa estatístico Sisvar (FERREIRA, 2014).

4.3 Resultados e Discussão

Os EPTs adicionados aos solos em concentrações equivalentes aos valores de prevenção definidos para o estado de São Paulo (CETESB, 2014) afetaram o desenvolvimento das três culturas, com maior prejuízo para a alface e o girassol. Foi observada menor toxidez nas plantas cultivadas no Latossolo do que no Neossolo, enquanto as plantas cultivadas no Neossolo apresentaram as maiores alterações no desenvolvimento, principalmente na condição de menor saturação por bases (V = 30%), que apresentou os menores valores de pH (Tabela 2.5), condição que permite maior disponibilidade aos EPTs.

A maior intensidade dos danos às plantas cultivadas no Neossolo está relacionada à menor capacidade de retenção dos metais, uma vez que a retenção é determinada pelas características físico-químicas do solo (KABATA-PENDIAS, 2011). A absorção dos metais pelas plantas foi afetada pela disponibilidade dos EPTs no solo, ocorrendo maiores concentrações nas plantas cultivadas no Neossolo. A elevada disponibilidade dos EPTs nesse solo, principalmente na saturação por bases de 30%, limitou o desenvolvimento das plantas cultivadas nos tratamentos com Cu, Ni e Zn. Dentre as três culturas, o arroz apresentou danos menos severos, o que pode estar ligado à sua tolerância aos EPTs avaliados (KABATA-PENDIAS, 2004). Tanaka et al. (2007) verificaram que o transporte de Cd para os grãos de arroz ocorre pelo floema, enquanto Hsu e Kao (2005) verificaram que a presença de Cd, no solo, pode induzir a produção de ácido abscísico pelas plantas de arroz, o que reduz a absorção do EPT.

Os tratamentos com adição de Ba e de Cd não limitaram o desenvolvimento das plantas, o que pode estar relacionado à dose aplicada (120 mg kg^{-1} de Ba e 1,3 mg kg^{-1} de Cd) e a tolerância das plantas à essas concentrações. Schreiber et al. (1999) observaram alterações morfológicas nas plantas avaliadas (*Monstera deliciosa* Liebm., *Clivia miniata* Reg., *Agapanthus africanus* (L.) Hoffmgg., *Aspidistra elatior* Bl., *Iris germanica* L., *Allium cepa* L., *Zea mays* L., *Pisum sativum* L., *Cicer arietinum* L. e *Ricinus communis* L.), que apresentaram modificações na epiderme e

na hipoderme, com o desenvolvimento de barreiras para absorção apoplástica. Moustakas, Akoumianakis e Passam (2001) não encontraram sintomas de toxidez, nem redução de produtividade para a alface, rabanete e pepino cultivados em solo que recebeu doses de Cd (até 10 mg kg^{-1}). Coscione e Berton (2009) e Nogueira et al. (2010) também não observaram limitações ao desenvolvimento do girassol e do milho em solos contaminados com 300 e 58 mg kg^{-1} de Ba, respectivamente.

As maiores concentrações de Ba no sistema radicular foram observadas para os cultivos do Neossolo (Figura 4.1). O arroz apresentou concentrações de Ba no sistema radicular menores do que as encontradas na alface e no girassol, mas a concentração do EPT na parte aérea do arroz foi semelhante à observada na alface, o que realça uma maior translocação do Ba no arroz. A menor tolerância ao Ba provocou alterações fisiológicas no arroz, com maiores valores de condutância estomática e de transpiração (Tabela 4.1). Essas alterações, provavelmente, favoreceram a movimentação do Ba para parte aérea das plantas, uma vez que nessas condições ocorre maior absorção e transporte da seiva bruta. A cultura do girassol apresentou concentração maior do que a do arroz, mas não houve alterações da condutância estomática e da transpiração (Tabela 4.2).

Elevados teores de Ba foram observados no sistema radicular das três culturas. A parte aérea apresentou teores de Ba menores do que os do sistema radicular, assim como os frutos apresentaram teores menores que os da parte aérea, o que pode estar ligado ao transporte dos EPTs nas plantas, em que as vias de transporte dos elementos podem sofrer alterações na presença dos metais e restringir suas absorções (SCHREIBER et al., 1999). Lima et al. (2012) cultivaram arroz num Latossolo Vermelho Amarelo que recebeu 100, 300 e 3000 mg kg^{-1} de Ba e encontraram as maiores concentrações de Ba no sistema radicular e concentrações semelhantes nos grãos.

Proporcionalmente à dose aplicada, o Cd foi mais absorvido pelas plantas que os demais EPTs e atingiu no sistema radicular da alface concentrações até 44 vezes maiores que a aplicada ao solo (1,3 mg kg^{-1}) (Figura 4.2). Pereira et al. (2011) cultivaram alface num solo arenoso contaminado com 1,3, 3,0 e 6,0 mg kg^{-1} de Cd na forma de $CdCl_2$ e encontraram concentrações semelhantes nas raízes e na parte aérea, sendo próximas a 60, 100 e 130 mg kg^{-1}, nas respectivas doses. Esses resultados foram semelhantes aos obtidos neste trabalho, pois nos dois solos avaliados a alface apresentou concentrações semelhantes nas raízes e na parte

aérea, sendo encontrados até 60 mg kg^{-1} de Cd nessas partes, para as plantas no Neossolo (V = 30%) (Figura 4.2).

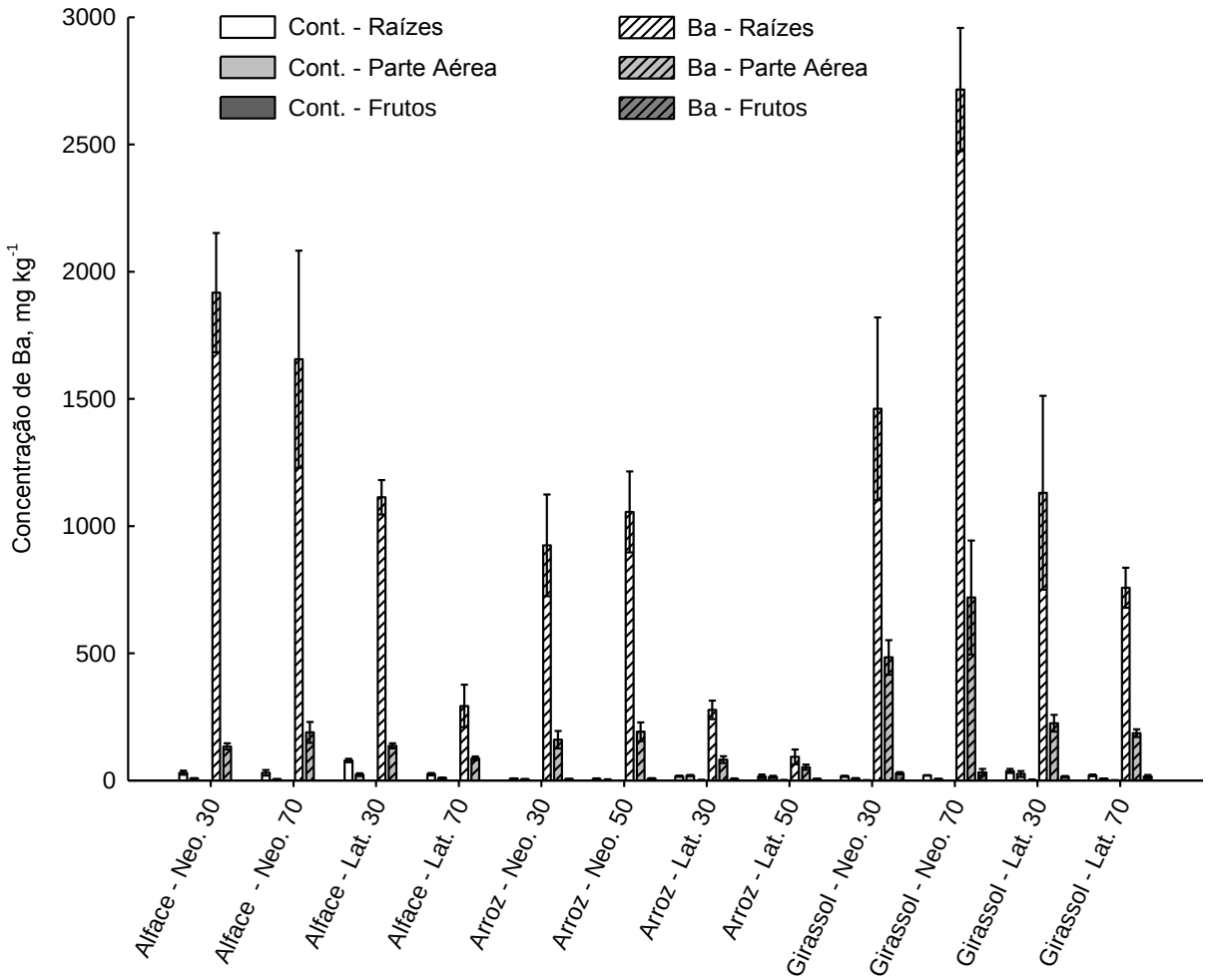


Figura 4.1 - Teores de bário (Ba) nas partes das plantas de alface, arroz e girassol cultivadas sob Neossolo (Neo.) e Latossolo (Lat.) em dois níveis de saturação por bases (30 e 50/70%) e contaminados com 120 mg kg^{-1} de Ba. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento. (Cont. = controle)

O arroz, mesmo com elevada concentração de Cd no sistema radicular, não apresentou elevadas concentrações na parte aérea e nos grãos, diferentemente das demais culturas. A baixa concentração de Cd nos grãos só foi quantificada nos cultivos no Latossolo em condições de elevada acidez (V = 30%). Liu et al. (2007) avaliaram cultivares de arroz em solo arenoso com 100 mg kg^{-1} de Cd ($CdCl_2$) e encontraram elevadas concentrações desse metal no sistema radicular (de 276 a 507 mg kg^{-1}) e baixas concentrações nos grãos (de 0,28 a 1,84 mg kg^{-1}), o que confirma a reduzida translocação do Cd para os grãos do arroz e a diferença de absorção entre os cultivares.

Tabela 4.1 - Valores médios[1] para área foliar, índice SPAD, assimilação de CO_2 (A_{CO2}), concentração intercelular de CO_2 (C_i), condutância estomática (g_s), transpiração (E), e temperatura das folhas nas plantas de arroz cultivadas em dois solos corrigidos em dois níveis de saturação por bases (V%) e contaminados com Ba, Cd, Cu, Ni e Zn

Solo	V%	Tratamentos[1]													
		Controle		Ba		Cd		Cu		Ni		Zn	
		Área foliar (cm²/vaso)											
Neo.	30	2861 ± 246	A	3328 ± 236	A	2995 ± 126	A	1719 ± 147	B	2704 ± 205	A	3359 ± 442	A
	50	3135 ± 102	A	3114 ± 110	A	3480 ± 43	A	p n d		3062 ± 57	A	3173 ± 412	A
Lat.	30	4887 ± 698	A	5167 ± 39	A	5377 ± 140	A	4529 ± 403	A	5169 ± 351	A	5061 ± 354	A
	50	4672 ± 504	B	4548 ± 109	B	4881 ± 881	AB	5089 ± 501	AB	4751 ± 605	B	5652 ± 118	A
Média	--	3889 ± 1015	AB	4039 ± 896	AB	4183 ± 1091	AB	3779 ± 1598	B	3922 ± 1147	AB	4311 ± 1156	A
		SPAD											
Neo.	30	36,7 ± 0,6	A	36,5 ± 1,1	A	36,5 ± 0,4	A	33,7 ± 3,5	AB	32,9 ± 2,2	B	35,2 ± 1,0	AB
	50	33,5 ± 0,9	AB	36,0 ± 1,2	A	35,5 ± 1,1	AB	14,2 **	C	32,6 ± 2,0	B	34,0 ± 1,6	AB
Lat.	30	37,9 ± 0,2	A	37,6 ± 0,8	A	36,2 ± 0,2	A	37,5 ± 0,7	A	37,5 ± 0,5	A	37,3 ± 0,3	A
	50	38,4 ± 0,1	A	37,2 ± 0,7	A	35,9 ± 2,2	A	35,8 ± 0,8	A	36,5 ± 0,4	A	36,2 ± 0,7	A
Média	--	36,6 ± 2,0	A	36,8 ± 1,1	A	36,0 ± 1,1	A	33,5 ± 7,2	B	34,9 ± 2,6	B	35,7 ± 1,5	A
		A_{CO2} (µmol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	11,9 ± 3,2	A	14,2 ± 1,9	A	12,5 ± 1,8	A	15,4 ± 2,7	A	11,0 ± 1,6	A	13,8 ± 1,1	A
	50	12,2 ± 4,5	A	16,2 ± 1,5	A	13,7 ± 3,5	A	p n d		11,0 ± 4,2	A	12,4 ± 1,2	A
Lat.	30	8,7 ± 1,1	C	14,5 ± 0,4	AB	14,6 ± 5,0	AB	15,3 ± 3,2	A	15,2 ± 3,3	AB	9,8 ± 1,9	BC
	50	17,4 ± 2,4	A	13,4 ± 2,1	A	13,5 ± 3,7	A	13,2 ± 1,5	A	14,3 ± 3,0	A	13,9 ± 2,9	A
Média	--	12,6 ± 4,2	A	14,6 ± 1,7	A	13,6 ± 3,2	A	14,7 ± 2,5	A	12,9 ± 3,4	A	12,5 ± 2,4	A
		C_i (µmol mol^{-1})											
Neo.	30	222 ± 62		277 ± 10		235 ± 40		234 ± 49		211 ± 38		252 ± 47	
	50	188 ± 10		254 ± 45		259 ± 43		p n d		265 ± 47		249 ± 58	
Lat.	30	237 ± 18		228 ± 32		180 ± 51		190 ± 113		213 ± 41		210 ± 87	
	50	187 ± 15		216 ± 57		181 ± 32		202 ± 74		209 ± 73		220 ± 55	
Média	--	209 ± 36		244 ± 42		214 ± 51		209 ± 74		224 ± 50		233 ± 58	
		g_s (mol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	0,06 ± 0,00	C	0,27 ± 0,02	B	0,16 ± 0,02	BC	0,21 ± 0,06	AB	0,12 ± 0,02	BC	0,22 ± 0,06	AB
	50	0,11 ± 0,04	B	0,20 ± 0,09	AB	0,23 ± 0,11	A	p n d		0,18 ± 0,05	AB	0,18 ± 0,06	AB
Lat.	30	0,13 ± 0,01	A	0,18 ± 0,04	A	0,16 ± 0,01	A	0,17 ± 0,06	A	0,16 ± 0,01	A	0,11 ± 0,04	A
	50	0,14 ± 0,03	A	0,14 ± 0,10	A	0,12 ± 0,01	A	0,15 ± 0,08	A	0,16 ± 0,07	A	0,16 ± 0,02	A
Média	--	0,11 ± 0,04	B	0,20 ± 0,08	A	0,17 ± 0,07	AB	0,18 ± 0,06	A	0,16 ± 0,04	AB	0,17 ± 0,06	A
		E (mmol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	1,4 ± 0,1	C	4,9 ± 0,6	A	3,2 ± 0,4	AB	4,1 ± 1,1	AB	2,6 ± 0,4	BC	4,3 ± 0,8	AB
	50	2,4 ± 0,8	B	3,9 ± 1,5	AB	4,4 ± 1,8	A	p n d		3,5 ± 0,7	AB	3,6 ± 0,8	AB
Lat.	30	2,2 ± 1,1	A	3,6 ± 0,9	A	3,4 ± 0,2	A	3,4 ± 1,0	A	3,4 ± 0,1	A	2,3 ± 0,7	A
	50	3,1 ± 0,7	A	2,8 ± 1,5	A	2,6 ± 0,4	A	3,2 ± 1,6	A	3,4 ± 1,1	A	3,4 ± 0,2	A
Média	--	2,3 ± 0,9	B	3,8 ± 1,3	A	3,4 ± 1,0	A	3,6 ± 1,2	A	3,2 ± 0,7	A	3,4 ± 0,9	A
		Temperatura da folha (ºC)											
Neo.	30	27,6 ± 0,5		27,1 ± 0,7		27,4 ± 0,6		27,4 ± 0,3		28,0 ± 0,7		27,6 ± 0,9	
	50	27,8 ± 0,4		27,1 ± 0,4		27,3 ± 0,5		p n d		27,2 ± 0,9		27,3 ± 1,0	
Lat.	30	28,0 ± 0,8		27,5 ± 0,8		28,0 ± 0,5		27,5 ± 0,6		27,7 ± 0,8		27,7 ± 0,9	
	50	27,8 ± 0,9		27,6 ± 1,4		28,1 ± 0,6		27,8 ± 0,7		27,8 ± 0,7		28,1 ± 0,6	
Média	--	27,8 ± 0,6		27,3 ± 0,8		27,7 ± 0,6		27,5 ± 0,5		27,7 ± 0,7		27,7 ± 0,8	

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; Neo.: Neossolo; Lat.: Latossolo; Letras maiúsculas comparam as médias na mesma linha; Teste de Tukey $p<0,05$; Índice SPAD obtido pela média de dois pontos na porção central da segunda folha de cada planta (última completamente expandida), totalizando 10 medidas por parcela; p n d: plantas não desenvolveram

Tabela 4.2 - Valores médios[1] para área foliar, índice SPAD, assimilação de CO_2 (A_{CO2}), concentração intercelular de CO_2 (C_i), condutância estomática (g_s), transpiração (E), e temperatura das folhas nas plantas de girassol cultivadas em dois solos corrigidos em dois níveis de saturação por bases (V%) e contaminados com Ba, Cd, Cu, Ni e Zn

Solo	V%	Tratamentos[1]											
		Controle		Ba		Cd		Cu		Ni		Zn	
		Área foliar (cm²/vaso)											
Neo.	30	2908 ± 693*		2648 ± 1413		1884 ± 811		640 ± 435*		p n d		1537 **	
	70	3816 ± 703		3493 ± 943		3531 ± 575		1678 ± 805		1757 ± 821*		3053 ± 2042	
Lat.	30	2840 ± 690		3008 ± 857		3724 ± 324		3164 ± 1351		2679 ± 837		2133 ± 2639	
	70	3275 ± 911		3710 ± 1686		3527 ± 773		3563 ± 1905		3385 ± 522		3738 ± 975	
Média	--	3237 ± 760		3215 ± 1167		3167 ± 955		2408 ± 1611		2713 ± 911		2831 ± 1823	
		SPAD											
Neo.	30	31,7 ± 1,2	AB	34,0 ± 0,2	AB	30,3 ± 3,1	B	31,7 ± 11,3	AB	37,2 **	A	5,9 **	C
	70	31,5 ± 0,7	AB	31,5 ± 1,3	AB	30,5 ± 1,8	AB	35,4 ± 0,8	A	33,9 ± 2,3*	AB	28,1 ± 0,9	B
Lat.	30	30,8 ± 2,7	A	31,2 ± 1,3	A	30,9 ± 1,8	A	30,9 ± 0,9	A	30,5 ± 1,8	A	30,6 ± 1,4	A
	70	31,6 ± 1,1	A	34,0 ± 1,0	A	31,0 ± 0,8	A	32,2 ± 1,8	A	31,8 ± 1,7	A	31,7 ± 1,3	A
Média	--	31,4 ± 1,4	A	32,7 ± 1,7	A	30,7 ± 1,8	AB	32,6 ± 5,2	A	32,4 ± 2,7	A	27,7 ± 7,9	B
		A_{CO2} (µmol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	17,9 ± 2,9*		11,6 ± 1,3		20,4 ± 8,4		28,7 ± 6,2*		p n d		27,1 **	
	70	18,8 ± 8,5		25,2 ± 6,0		21,9 ± 6,8		23,2 ± 10,4		27,1 ± 13,6*		25,9 ± 5,1	
Lat.	30	21,1 ± 5,6		24,7 ± 4,5		29,2 ± 4,2		26,7 ± 0,8		22,9 ± 8,4		22,3 ± 6,9	
	70	30,1 ± 3,1		28,1 ± 6,3		29,8 ± 4,7		25,8 ± 9,9		31,9 ± 5,1		32,3 ± 2,0	
Média	--	22,3 ± 7,1		22,4 ± 7,9		25,3 ± 6,9		25,9 ± 7,0		27,3 ± 8,4		26,9 ± 5,9	
		C_i (µmol mol^{-1})											
Neo.	30	170 ± 26*	B	213 ± 75	AB	209 ± 77	AB	280 ± 31*	A	p n d		171 **	B
	70	323 ± 34	A	296 ± 25	AB	285 ± 41	AB	152 ± 118	C	203 ± 65*	BC	238 ± 98	ABC
Lat.	30	303 ± 30	A	292 ± 29	A	282 ± 27	A	269 ± 22	A	306 ± 35	A	290 ± 46	A
	70	283 ± 18	A	282 ± 25	A	271 ± 27	A	299 ± 38	A	269 ± 29	A	262 ± 16	A
Média	--	279 ± 60		271 ± 51		262 ± 52		247 ± 85		266 ± 55		254 ± 63	
		g_s (mol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	0,16 ± 0,01*	B	0,13 ± 0,12	B	0,35 ± 0,36	AB	0,83 ± 0,21*	A	p n d		0,30 **	AB
	70	0,80 ± 0,62	AB	0,94 ± 0,11	A	0,70 ± 0,32	AB	0,39 ± 0,47	B	0,55 ± 0,57*	AB	0,63 ± 0,38	AB
Lat.	30	0,86 ± 0,16	A	0,86 ± 0,12	A	0,99 ± 0,05	A	0,74 ± 0,15	A	0,92 ± 0,02	A	0,70 ± 0,23	A
	70	0,90 ± 0,08	A	0,80 ± 0,08	A	0,76 ± 0,09	A	0,93 ± 0,08	A	0,93 ± 0,04	A	0,83 ± 0,12	A
Média	--	0,73 ± 0,41		0,68 ± 0,35		0,70 ± 0,32		0,71 ± 0,32		0,83 ± 0,28		0,68 ± 0,27	
		E (mmol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	3,9 ± 0,0*	C	3,0 ± 2,0	C	5,5 ± 3,4	BC	9,9 ± 0,9*	A	p n d		6,2 **	ABC
	70	8,1 ± 4,0	AB	10,3 ± 0,4	A	8,8 ± 2,0	AB	5,5 ± 4,2	B	6,9 ± 4,8*	AB	8,3 ± 3,4	AB
Lat.	30	9,6 ± 0,7	A	9,9 ± 0,4	A	10,5 ± 0,1	A	9,5 ± 1,0	A	10,4 ± 0,3	A	9,2 ± 1,2	A
	70	10,3 ± 0,3	A	9,8 ± 0,5	A	9,5 ± 0,4	A	10,4 ± 0,3	A	10,2 ± 0,1	A	9,8 ± 0,6	A
Média	--	8,3 ± 3,0		8,2 ± 3,3		8,6 ± 2,6		8,7 ± 2,9		9,4 ± 2,4		8,8 ± 2,1	
		Temperatura da folha (ºC)											
Neo.	30	30,7 ± 0,4*	A	30,9 ± 1,3	A	30,0 ± 0,9	AB	29,2 ± 0,0*	B	p n d		30,3 **	AB
	70	29,5 ± 1,8	A	29,1 ± 0,3	A	29,4 ± 0,6	A	30,3 ± 1,0	A	29,9 ± 0,8*	A	29,7 ± 0,7	A
Lat.	30	28,8 ± 0,2	A	29,1 ± 0,4	A	29,1 ± 0,2	A	29,5 ± 0,0	A	29,2 ± 0,4	A	29,5 ± 0,5	A
	70	29,2 ± 0,2	A	29,3 ± 0,1	A	29,3 ± 0,2	A	29,1 ± 0,2	A	29,1 ± 0,3	A	29,4 ± 0,2	A
Média	--	29,4 ± 1,1		29,6 ± 1,0		29,4 ± 0,6		29,5 ± 0,7		29,3 ± 0,5		29,6 ± 0,5	

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; *, **: n=2, n=1, respectivamente; Neo.: Neossolo; Lat.: Latossolo; Letras maiúsculas comparam as médias na mesma linha; Teste de Tukey p<0,05; Índice SPAD obtido pela média de doze pontos, uniformemente distribuídos, no segundo par de folhas; p n d: plantas não desenvolveram

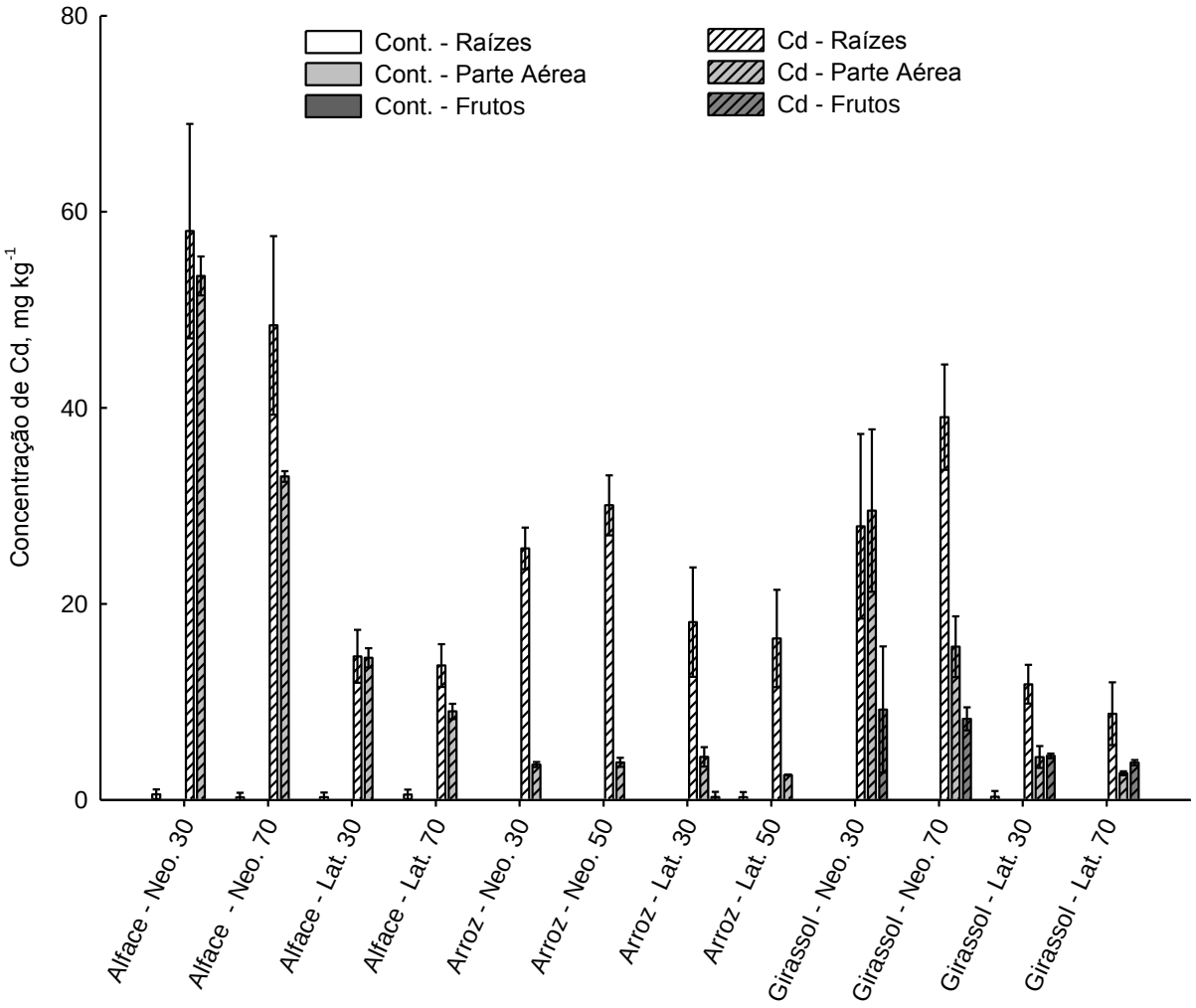


Figura 4.2 - Teores de cádmio (Cd) nas partes das plantas de alface, arroz e girassol cultivadas sob Neossolo (Neo.) e Latossolo (Lat.) em dois níveis de saturação por bases (30 e 50/70%) e contaminados com 1,3 mg kg^{-1} de Cd. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento. (Cont. = controle)

O Cu, o Ni e o Zn são micronutrientes dos vegetais, mas podem causar toxidez às plantas em concentrações acima de determinados limites. A alface e o girassol apresentaram redução no desenvolvimento quando cultivadas no Neossolo no menor nível de saturação por bases, nos tratamentos com Cu, Ni e Zn. O arroz apresentou toxidez para o Cu, havendo morte de várias plantas cultivadas no Neossolo. Nessa condição de saturação por bases (V = 30%) a disponibilidade dos EPTs no solo foi elevada, pois o pH foi baixo. Independentemente dos sintomas visuais de toxidez, as três culturas apresentaram alterações nos fatores relacionados à fotossíntese, após adição de Cu, Ni e Zn, principalmente no Neossolo (Tabela 4.1 - 4.3), existindo a tendência de menores valores para assimilação de CO_2 e concentração intercelular de CO_2 e maiores valores para condutância estomática e transpiração.

No Latossolo, o arroz e o girassol apresentaram concentrações de Cu nos grãos e na parte aérea semelhantes às observadas no tratamento controle, o que confirma a reduzida translocação desse EPT em solos com maiores CTC e teores de matéria orgânica (PINTO et al., 2004; JORDÃO et al., 2013). Já no Neossolo, as três culturas apresentaram maiores concentrações de Cu na parte aérea, resultando limitações do desenvolvimento, com menor área foliar para o arroz e para a alface (Tabela 4.1 e 4.3). No tratamento com Cu, as plantas de alface apresentaram no Neossolo (V = 30%) valores acima de 50 mg kg^{-1} na parte aérea (Figura 4.3), o que condiz com a definição proposta por Adrees et al. (2015), que classificam a concentração ideal de Cu na parte aérea das plantas entre 2 e 30 mg kg^{-1}, podendo ocorrer sintomas de toxicidade em valores superiores a esses.

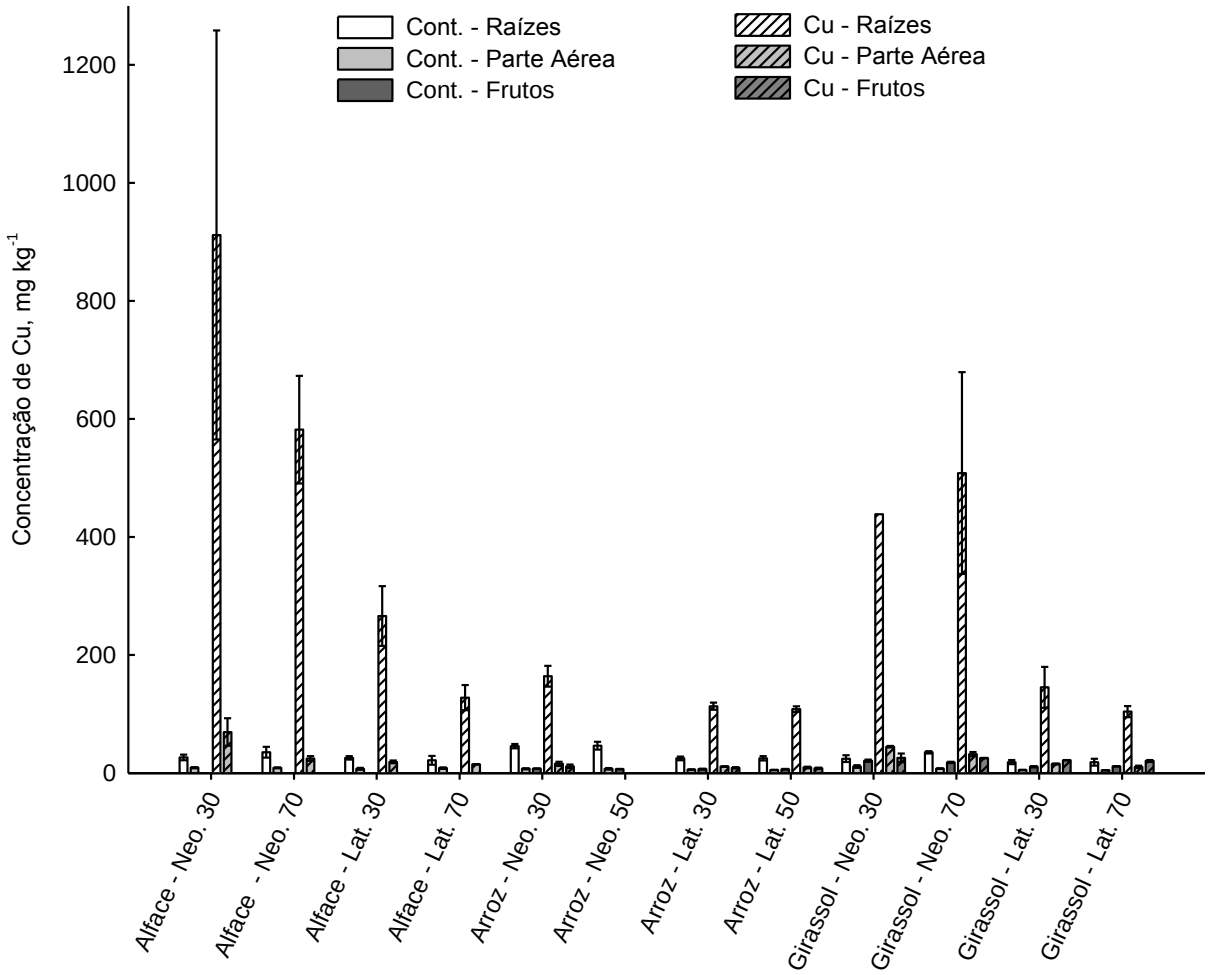


Figura 4.3 - Teores de cobre (Cu) nas partes das plantas de alface, arroz e girassol cultivadas sob Neossolo (Neo.) e Latossolo (Lat.) em dois níveis de saturação por bases (30 e 50/70%) e contaminados com 60 mg kg^{-1} de Cu. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento. (Cont. = controle)

Tabela 4.3 - Valores médios[1] para área foliar, índice SPAD, assimilação de CO_2 (A_{CO2}), concentração intercelular de CO_2 (C_i), condutância estomática (g_s), transpiração (E), e temperatura das folhas nas plantas de alface cultivadas em dois solos corrigidos em dois níveis de saturação por bases (V%) e contaminados com Ba, Cd, Cu, Ni e Zn

Solo	V%	Tratamentos[1]													
		Controle		Ba		Cd		Cu		Ni		Zn	
		Área foliar (cm²/vaso)											
Neo.	30	2561 ± 314	A	3098 ± 517	A	2915 ± 473	A	902 ± 202	B	233 ± 220	B	438 ± 304	B
	70	3098 ± 523	AB	3427 ± 1211	A	3319 ± 790	A	3855 ± 767	A	1931 ± 1229	BC	1145 ± 1066	C
Lat.	30	3437 ± 528	A	3513 ± 390	A	3531 ± 418	A	3322 ± 623	A	3453 ± 314	A	3632 ± 319	A
	70	4191 ± 115	A	4402 ± 105	A	4408 ± 205	A	4364 ± 531	A	3714 ± 392	A	4163 ± 529	A
Média	--	3322 ± 708	A	3610 ± 774	A	3543 ± 720	A	3111 ± 1469	A	2333 ± 1562	B	2345 ± 1741	B
		SPAD											
Neo.	30	14,9 ± 3,3		14,8 ± 1,2		12,4 ± 1,1		16,5 ± 2,6		11,7 ± 3,3		12,4 ± 1,2	
	70	13,2 ± 1,9		13,3 ± 1,5		11,6 ± 1,1		15,1 ± 1,9		12,0 ± 1,1		11,0 ± 2,0	
Lat.	30	12,3 ± 2,4		12,5 ± 0,9		12,6 ± 1,6		12,8 ± 0,3		12,2 ± 1,6		11,7 ± 1,5	
	70	11,9 ± 1,8		11,2 ± 1,3		12,3 ± 2,7		11,4 ± 1,0		11,4 ± 1,2		10,9 ± 0,7	
Média	--	13,1 ± 2,4	AB	12,9 ± 1,7	AB	12,2 ± 1,5	BC	13,9 ± 2,5	A	11,8 ± 1,7	BC	11,5 ± 1,4	C
		A_{CO2} (µmol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	14,3 ± 3,6		8,1 ± 0,9		14,4 ± 6,8		9,3 ± 8,0		0,5 ± 0,2		4,8 ± 6,0	
	70	13,4 ± 4,2		7,3 ± 3,4		9,3 ± 6,5		11,1 ± 6,1		4,8 ± 4,5		2,5 ± 0,9	
Lat.	30	13,4 ± 1,8		12,0 ± 0,4		8,2 ± 1,2		2,9 ± 0,6		11,1 ± 4,5		5,0 ± 2,7	
	70	9,4 ± 8,9		6,1 ± 2,3		8,3 ± 4,2		7,2 ± 3,7		10,0 ± 4,4		11,9 ± 7,4	
Média	--	12,6 ± 4,9	A	8,4 ± 2,9	AB	10,1 ± 5,2	AB	7,6 ± 5,6	AB	6,6 ± 5,5	B	6,0 ± 5,6	B
		C_i (µmol mol^{-1})											
Neo.	30	353 ± 9		337 ± 19		335 ± 14		221 ± 102		356 ± 10		290 ± 63	
	70	307 ± 17		261 ± 28		257 ± 90		282 ± 60		289 ± 57		235 ± 45	
Lat.	30	333 ± 14		335 ± 26		309 ± 39		307 ± 31		302 ± 34		286 ± 30	
	70	251 ± 81		240 ± 84		292 ± 36		276 ± 71		307 ± 19		285 ± 26	
Média	--	311 ± 54		293 ± 61		298 ± 54		272 ± 69		313 ± 40		274 ± 44	
		g_s (mol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	0,91 ± 0,10		0,31 ± 0,09		0,56 ± 0,26		0,15 ± 0,16		0,03 ± 0,01		0,07 ± 0,07	
	70	0,33 ± 0,16		0,09 ± 0,04		0,35 ± 0,52		0,26 ± 0,20		0,20 ± 0,29		0,03 ± 0,00	
Lat.	30	0,51 ± 0,19		0,52 ± 0,25		0,23 ± 0,13		0,07 ± 0,02		0,28 ± 0,21		0,08 ± 0,03	
	70	0,22 ± 0,29		0,08 ± 0,03		0,21 ± 0,20		0,25 ± 0,33		0,24 ± 0,14		0,22 ± 0,14	
Média	--	0,49 ± 0,32	A	0,25 ± 0,22	AB	0,34 ± 0,31	AB	0,18 ± 0,19	B	0,19 ± 0,19	B	0,10 ± 0,10	B
		E (mmol m^{-2} s^{-1})											
Neo.	30	11,3 ± 1,4		5,2 ± 0,7		8,8 ± 2,1		3,1 ± 3,0		0,8 ± 0,2		1,7 ± 1,5	
	70	6,1 ± 2,1		2,2 ± 1,0		4,5 ± 5,5		4,7 ± 3,1		3,4 ± 4,6		0,6 ± 0,1	
Lat.	30	8,1 ± 1,9		8,1 ± 2,2		4,4 ± 2,0		1,7 ± 0,4		5,2 ± 2,8		2,0 ± 1,1	
	70	4,1 ± 4,9		2,1 ± 0,8		3,9 ± 2,8		3,9 ± 4,2		4,7 ± 2,3		4,9 ± 3,0	
Média	--	7,4 ± 3,7	A	4,4 ± 2,8	AB	5,4 ± 3,5	AB	3,3 ± 2,8	B	3,5 ± 3,1	B	2,3 ± 2,2	B
		Temperatura da folha (ºC)											
Neo.	30	29,5 ± 0,2		31,3 ± 0,2		30,2 ± 1,4		32,6 ± 2,0		33,1 ± 0,5		33,0 ± 1,1	
	70	31,3 ± 0,9		32,7 ± 0,6		32,2 ± 3,0		31,4 ± 2,4		32,0 ± 2,1		33,3 ± 0,9	
Lat.	30	30,1 ± 1,1		30,0 ± 1,5		31,6 ± 0,5		33,1 ± 1,2		31,8 ± 1,4		32,9 ± 0,6	
	70	32,7 ± 1,9		33,5 ± 0,4		32,1 ± 1,3		32,0 ± 2,4		31,1 ± 1,1		32,2 ± 1,5	
Média	--	30,9 ± 1,6	B	31,9 ± 1,6	AB	31,6 ± 1,7	AB	32,3 ± 1,9	AB	32,0 ± 1,4	AB	32,8 ± 1,0	A

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; Neo.: Neossolo; Lat.: Latossolo; Letras maiúsculas comparam as médias na mesma linha; Teste de Tukey p<0,05; Índice SPAD obtido pela média de quatro pontos (um em cada quadrante da folha) em uma folha recém-madura de cada planta, totalizando 12 medidas por parcela

Entre os micronutrientes, o Ni apresentou concentrações até 170 vezes maior que as do tratamento controle no sistema radicular das três culturas cultivadas no Neossolo (Figura 4.4). Essa amplitude de variação condiz com a limitação do desenvolvimento das plantas nos solos contaminados com Ni, principalmente no Neossolo, onde as plantas de alface apresentaram desenvolvimento limitado e as plantas de girassol morreram. Ahmad et al. (2009) confirmaram que concentrações, em solução nutritiva acima de 40 mg L^{-1} de Ni promoveram atraso e redução da germinação das seis cultivares de girassol.

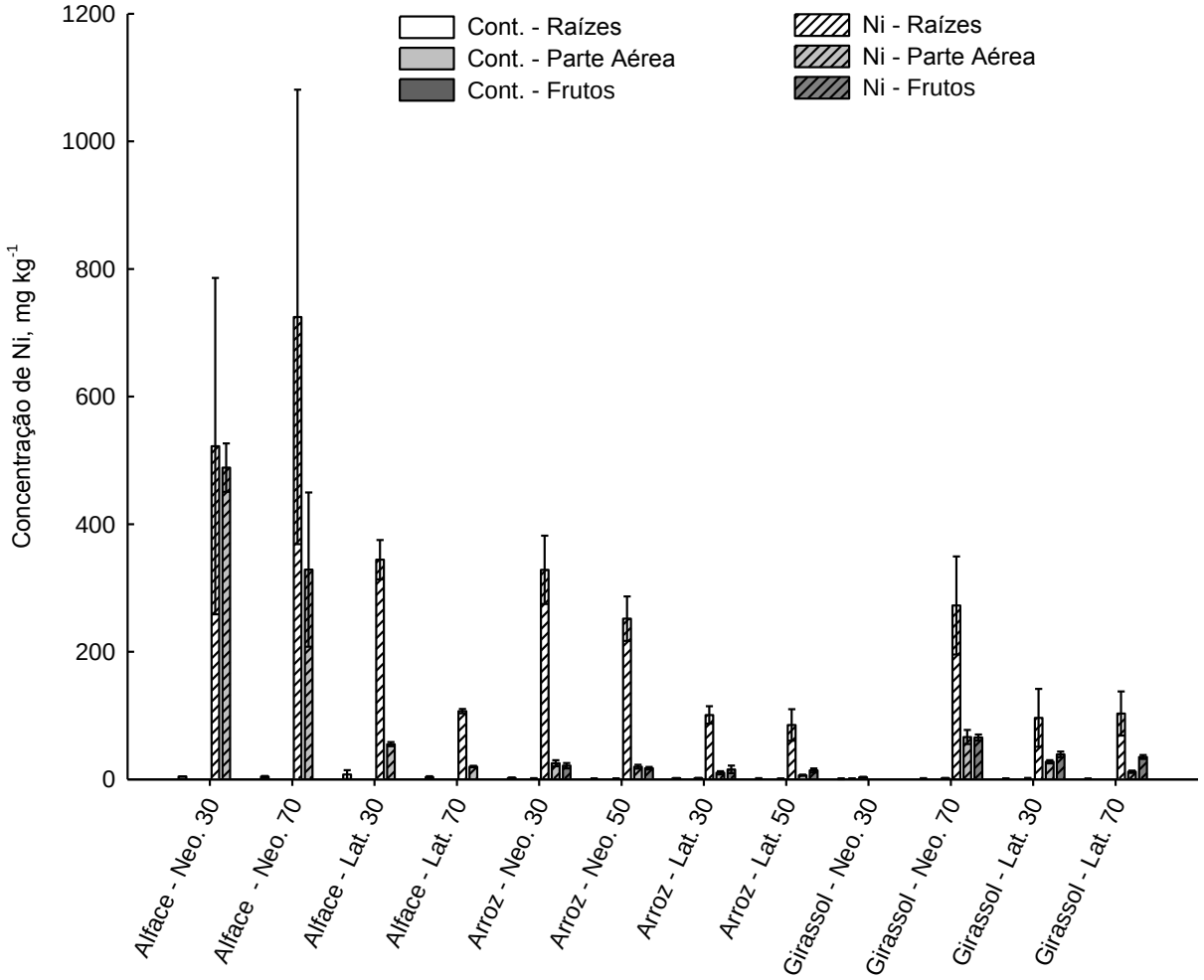


Figura 4.4 - Teores de níquel (Ni) nas partes das plantas de alface, arroz e girassol cultivadas sob Neossolo (Neo.) e Latossolo (Lat.) em dois níveis de saturação por bases (30 e 50/70%) e contaminados com 30 mg kg^{-1} de Ni. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento. (Cont. = controle)

O Ni apresentou pequena translocação na cultura do arroz, resultando baixas concentrações na parte aérea, diferentemente da alface e do girassol, que apresentaram maiores concentrações na parte aérea e também nos grãos no caso

do girassol, principalmente quando cultivados no Neossolo (Figura 4.4). Ahmad, Ashraf e Hussain (2011) verificaram redução de 50% no crescimento e na produção do girassol cultivado em 10 kg de areia contendo 1 L de solução nutritiva (40 mg L^{-1} de Ni). Berton et al. (2006) verificaram maiores concentrações de Ni nas folhas e nos grãos das plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas no Latossolo Vermelho (V = 38%) em comparação ao mesmo solo com 70% de saturação por bases. Esses resultados são semelhantes aos encontrados para o Ni nos solos e culturas deste trabalho (Figura 4.4).

O Zn apresentou concentrações elevadas no sistema radicular, sendo até 30 vezes maior que a aplicada no solo. A alface e o girassol apresentaram as maiores concentrações de Zn em todas as porções da planta. Quando cultivadas no Neossolo, as culturas apresentaram maior absorção de Zn em comparação ao Latossolo (Figura 4.5). Davies (1993) confirmou a influência do meio na disponibilidade e na absorção de Zn pelas plantas de rabanete, atingindo concentração de 50 mg kg^{-1} nas folhas, para o cultivo em uma mistura de solo e resíduo de mineração (100 mg kg^{-1} de Zn), e concentrações acima de 700 mg kg^{-1} quando cultivado em um substrato inerte contendo 20 mg L^{-1} de Zn.

Silva, Vitti e Trevizan (2007) verificaram concentrações de Zn variando de 45 a 59 mg kg^{-1} nos grãos de arroz cultivados num Latossolo em processo de remediação, com teores de Zn entre 102 e 189 mg kg^{-1}. Os teores nos grãos de arroz apresentaram tendência de estabilização, não existindo maiores concentrações de Zn nos grãos das plantas cultivadas nos solos com maiores teores (SILVA; VITTI; TREVIZAN, 2007). Resultados semelhantes foram observados neste trabalho, em que o arroz apresentou restrição ao aumento da concentração do Zn nos grãos, os quais tiveram concentrações semelhantes às do controle (Figura 4.5).

Jordão et al. (2013) verificaram elevadas concentrações de Zn no sistema radicular da alface cultivada em composto enriquecido com Cu, Ni e Zn, por cinco cultivos consecutivos. O Cu apresentou a menor concentração na parte aérea da alface (JORDÃO et al., 2013), assim como observado neste trabalho (Figura 4.3). O Cu e o Zn apresentaram diferentes mobilidades, sendo baixa para o Cu e elevada para o Zn. Essa diferença pode ser observada nas concentrações da parte aérea, com valores inferiores a 70 mg kg^{-1} para o Cu e superiores a 1300 mg kg^{-1} para o Zn, na alface cultivada no Neossolo sob as duas saturações (Figura 4.3 e 4.5).

Os maiores teores de EPTs nos tecidos das plantas cultivadas nos solos

contaminados com Ba, Cd, Cu, Ni e Zn foram suficientes para provocar alterações no metabolismo, principalmente quando cultivadas no Neossolo (Figuras 4.1 - 4.5). Ocorreram alterações nos teores de clorofila (índice SPAD) durante o desenvolvimento da alface e girassol, que tiveram os menores índices para o Zn. Já o arroz, apresentou os menores índices SPAD nos tratamentos com Cu e Ni (Tabela 4.1 - 4.3).

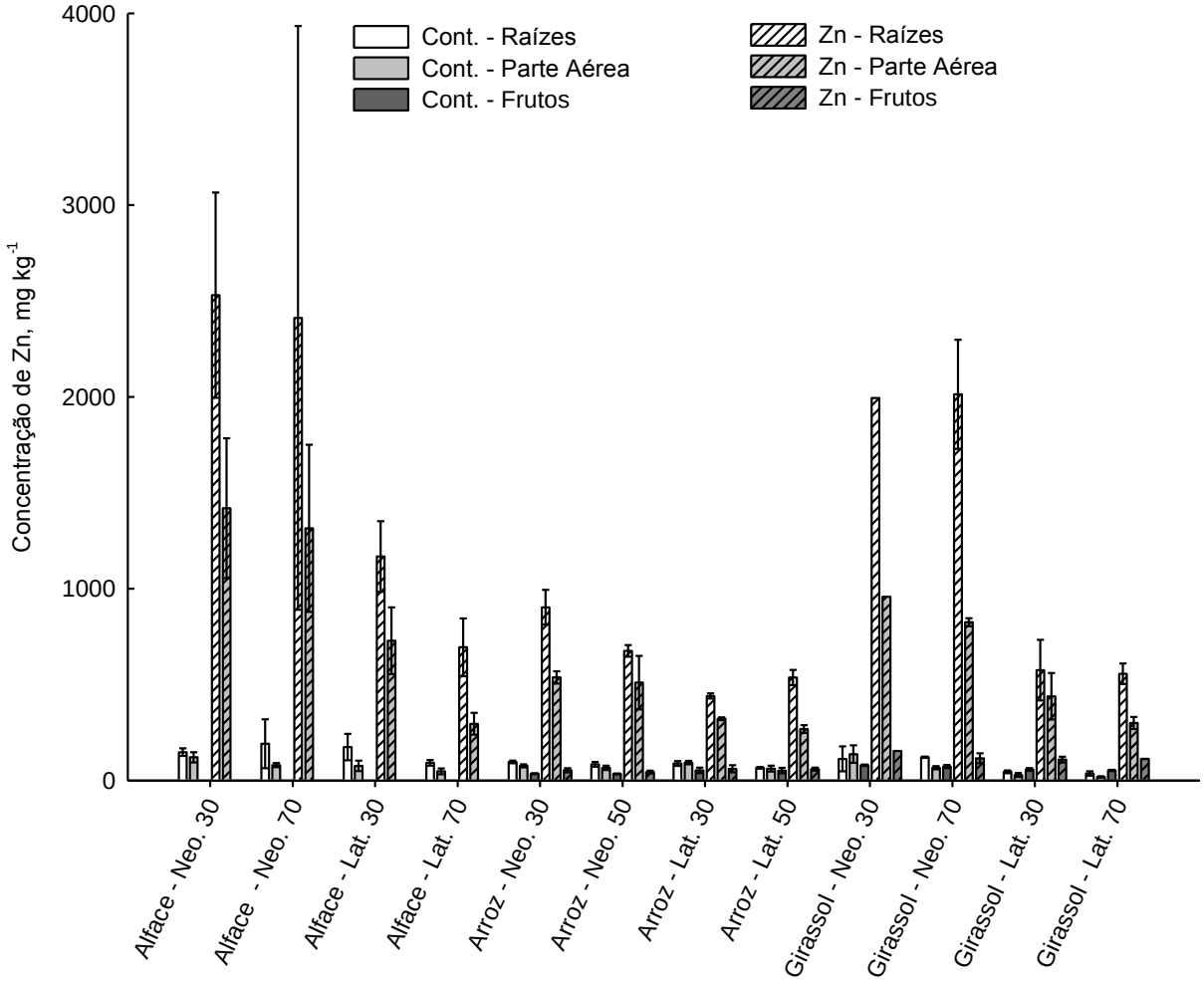


Figura 4.5 - Teores de zinco (Zn) nas partes das plantas de alface, arroz e girassol cultivadas sob Neossolo (Neo.) e Latossolo (Lat.) em dois níveis de saturação por bases (30 e 50/70%) e contaminados com 86 mg kg^{-1} de Zn. Barras de erro indicam o desvio padrão dos valores médios de cada tratamento. (Cont. = controle)

O arroz no Neossolo (V = 50%) com Cu apresentou 14,2 unidades SPAD, valor distante do observado pelos demais tratamentos, que foram próximos a 30 (Tabela 4.1). Essa variação do índice SPAD na cultura do arroz foi causada pelos efeitos iniciais da toxidez do Cu, visto que essa medida foi realizada nos primeiros estádios vegetativos. Patsikka et al. (2002) verificaram menores teores de clorofila

no feijão em cultivo hidropônico com 4 µmol L^{-1} de Cu ($CuSO_4$). A severidade da toxidez do Cu às plantas de arroz limitou a germinação e provocou a morte de várias plantas no Neossolo (Apêndice B.10). As culturas do girassol e da alface não apresentaram diferenças do índice SPAD para os tratamentos com Cu (Tabelas 4.2 e 4.3).

As plantas de alface cultivadas nos tratamentos com Cu, Ni e Zn apresentaram áreas foliares de 3 a 11 vezes menores que as plantas do controle, para o Neossolo com V = 30% (Tabela 4.3). Molas (1997) verificou redução da área foliar de repolho conduzido em meio de cultura com teores de Ni entre 0 – 20 mg dm^{-3}. Neste trabalho, o girassol apresentou tendência de menor área foliar dentre as plantas cultivadas no Neossolo tratado com Cu e Ni, resultando menor desenvolvimento e menor matéria seca (Apêndice C.7). Zancheta et al. (2011) observaram redução da matéria seca das plantas de milheto (*Pennisetum glaucum*), feijão de porco (*Canavalia ensiformis*), sorgo (*Sorghum bicolor*) e crotalária (*Crotalaria juncea*) cultivadas em solução nutritiva com doses de Cu variando de 0,8 a 98,4 µmol L^{-1}, assim como Xia e Shen (2007), que observaram redução da matéria seca de raízes e folhas das plantas do gênero *Elsholtzia* cultivadas em solução nutritiva com doses de Cu entre 0,32 e 100 µmol L^{-1}.

Davies (1993) encontrou redução na produção de rabanete com o aumento de Zn no solo e na solução nutritiva. Trabalhando com o trigo, Gajewska et al. (2006) verificaram redução do comprimento das folhas e da matéria fresca quando as plantas foram expostas por 3, 6 e 9 dias a 200 µmol L^{-1} de Ni. Maksimović et al. (2007) verificaram que as plantas de milho tiveram menor matéria seca na parte aérea e menor desenvolvimento do sistema radicular com a presença de 0,01 mmol L^{-1} de Cd ou Ni.

As alterações no desenvolvimento e na produção das culturas estão relacionadas ao desequilíbrio da atividade fisiológica, quando cultivadas em solos contaminados com EPTs. A alface cultivada no Neossolo apresentou diferenças na assimilação de CO_2, com menores valores após adição de Ni e de Zn e a tendência de menor assimilação de CO_2 nos tratamentos que receberam Ba, Cd e Cu (Tabela 4.3). Reduções fotossintéticas foram também observadas por Assche e Clijsters (1986) para o feijão cultivado em vermiculita com solução nutritiva (500 mg L^{-1} de Zn), por Sheoran, Singal e Singh (1990) no feijão-guandu (*Cajanus cajan* L.) cultivado em solo contaminado com Ni, por Baryla et al. (2001) para a colza

(*Brassica napus* L.) cultivada em solos contaminados por Cd, por Patsikka et al. (2002) no feijão cultivado em sistema hidropônico com 4 µmol L^{-1} de Cu e por Suwa et al. (2008) para soja em sistema hidropônico com 1 mmol L^{-1} de Ba.

Xiong, Liu e Geng (2006) constataram que o Cu pode atuar na redução dos teores de clorofila, a qual pode estar relacionada à menor absorção de N. Yruela et al. (2000) evidenciaram que o aumento das concentrações de Cu promoveu a redução do transporte de elétrons. Essas reduções dos teores de clorofila e no transporte de elétrons podem relacionar às limitações apresentadas pelo arroz, que teve baixa tolerância ao Cu, com menores áreas foliares e índice SPAD e maiores condutância estomática e transpiração nas plantas cultivadas no Neossolo na menor saturação por bases (Tabela 4.1).

O Ni pode afetar os teores de clorofila (WHEELER et al., 2001) e elevar as quantidades de prolina (LIN; KAO, 2007), que tem seu aumento relacionado ao estresse nas plantas. Molas (1997) confirmou que o aumento da dose de Ni provocava a redução do número e tamanho dos estômatos nas folhas de repolho cultivado em meio de cultura. Resultados semelhantes foram observados na alface cultivada no Ni, que apresentou menores valores de condutância estomática, assimilação de CO_2 e índice SPAD (Tabela 4.3).

Assche e Clijsters (1986) verificaram redução da atividade da RuBisCO nas plantas que receberam Zn (500 mg L^{-1}), o que ocorreu devido à competição e substituição do Mg (ativador da enzima) por Zn. Essa substituição provocou redução da atividade da enzima e, consequentemente, a fixação de carbono e a atividade fotossintética das plantas C3. A inibição pode estar relacionada à ausência de efeitos na cultura do arroz (C4) (Tabela 4.1) e à existência de menores taxas de ACO_2 e de CO_2 intercelular para a alface (Tabela 4.3), devido aos diferentes tipos de fixação de carbono dessas plantas (TAIZ; ZEIGER, 2006).

A condutância estomática apresentou relação direta com a transpiração das plantas de alface e relação indireta com a temperatura do limbo foliar (Tabela 4.3). Com isso, as maiores temperatura das folhas podem estar relacionadas às menores taxas de transpiração das plantas, sendo que essas alterações foram observadas nos tratamentos com EPTs na cultura da alface. Seregin e Kozhevnikova (2006) encontraram redução da transpiração e da condutância estomática em plantas cultivadas na presença de Ni, de forma semelhante à observada para alface em nosso estudo, que apresentou tendência de aumento da temperatura das folhas nos

solos que receberam Ba, Cd, Cu e Ni, e aumento significativo após adição de Zn, que teve as menores taxas de transpiração e as maiores temperaturas do limbo foliar (Tabela 4.3).

4.4 Conclusões

Nos dois solos, o arroz apresentou a menor absorção dos EPTs e a maior tolerância ao Ba, ao Cd, ao Ni e ao Zn. No entanto, as plantas nestes tratamentos apresentaram maiores condutividade estomática e transpiração.

O estresse causado pelo Cu, pelo Ni e pelo Zn promoveu redução da taxa de transpiração e da condutância estomática da alface, principalmente no Neossolo.

A alface apresentou redução da assimilação de CO_2 nos solos que receberam Ni e Zn.

Os EPTs limitaram o desenvolvimento das três culturas, que apresentaram menores áreas foliares no Neossolo contaminado com Cu, Ni e Zn, principalmente em condições de elevada acidez do solo (V = 30%).

Referências

ADREES, M.; ALI, S.; RIZWAN, M.; IBRAHIM, M.; ABBAS, F.; FARID, M.; ZIA-UR-REHMAN, M.; IRSHAD, M.K.; BHARWANA, S.A. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. **Environmental Science and Pollution Research,** Heidelberg, v.22, n.11, p.8148-8162, 2015.

AHMAD, M.S.A.; ASHRAF, M.; HUSSAIN, M. Phytotoxic effects of nickel on yield and concentration of macro- and micro-nutrients in sunflower (*Helianthus annuus* L.) achenes. **Journal of Hazardous Materials,** Amsterdam, v.185, n.2/3, p.1295-1303, 2011.

AHMAD, M.S.A.; HUSSAIN, M.; ASHRAF, M.; AHMAD, R.; ASHRAF, M.Y. Effect of Nickel on Seed Germinability of Some Elite Sunflower (*Helianthus Annuus* L.) Cultivars. **Pakistan Journal of Botany,** Karachi, v.41, n.4, p.1871-1882, 2009.

ANDRESEN, E.; KÜPPER, H. Cadmium Toxicity in Plants. In: SIGEL, A.; SIGEL, H.; SIGEL, R.K.O. (Ed.). **Cadmium:** From Toxicity to Essentiality, Dordrecht: Springer, v.11, 2013. 560p.

ASSCHE, F.; CLIJSTERS, H. Inhibition of photosynthesis in *Phaseolus vulgaris* by treatment with toxic concentrations of zinc: Effect on Ribulose-1,5-bisphosphate Carboxylase/Oxygenase. **Physiologia Plantarum,** Hoboken, v.66, n.4, p.717-721, 1986.

BARYLA, A.; CARRIER, P.; FRANCK, F.; COULOMB, C.; SAHUT, C.; HAVAUX, M. Leaf chlorosis in oilseed rape plants (*Brassica napus*) grown on cadmium-polluted soil: Causes and consequences for photosynthesis and growth. **Planta,** New York, v.212, n.5/6, p.696-709, 2001.

BERTON, R.S.; PIRES, A.M.M.; DE ANDRADE, S.A.L.; DE ABREU, C.A.; AMBROSANO, E.J.; DA SILVEIRA, A.P.D. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** Brasília, v.41, n.8, p.1305-1312, 2006.

BROADLEY, M.R.; WHITE, P.J.; HAMMOND, J.P.; ZELKO, I.; LUX, A. Zinc in plants. **New Phytologist,** Hoboken, v.173, n.4, p.677-702, 2007.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.** Diário oficial, São Paulo, 21 fev. 2014. Seção 1, p.53.

COSCIONE, A.R.; BERTON, R.S. Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. **Scientia Agricola,** Piracicaba, v.66, p.59-63, 2009.

DAVIES, B.E. Radish as an indicator plant for derelict land: uptake of zinc at toxic concentrations. **Communications in Soil Science and Plant Analysis,** Philadelphia, v.24, p.1883-1895, 1993.

FERREIRA, D.F. (SISVAR). Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e Agrotecnologia,** Lavras, v.38, n.2, p.109-112, 2014.

GAJEWSKA, E.; SKLODOWSKA, M.; SLABA, M.; MAZUR, J. Effect of nickel on antioxidative enzyme activities, proline and chlorophyll contents in wheat shoots. **Biologia Plantarum,** Praga, v.50, n.4, p.653-659, 2006.

HSU, Y.T.; KAO, C.H. Abscisic acid accumulation and cadmium tolerance in rice seedlings. **Physiologia Plantarum,** Hoboken, v.124, n.1, p.71-80, 2005.

HUSSAIN, M.B.; ALI, S.; AZAM, A.; HINA, S.; FAROOQ, M.A.; ALI, B.; BHARWANA, S.A.; GILL, M.B. Morphological, physiological and biochemical responses of plants to nickel stress: A review. **African Journal of Agricultural Research,** Lagos, v.8, n.17, p.1596-1602, 2013.

JORDÃO, C.P.; DE ANDRADE, R.P.; COTTA, A.J.B.; CECON, P.R.; NEVES, J.C.L.; FONTES, M.P.F.; FERNANDES, R.B.A. Copper, nickel and zinc accumulations in lettuce grown in soil amended with contaminated cattle manure vermicompost after sequential cultivations. **Environmental Technology,** Abingdon, v.34, n.6, p.765-777, 2013.

KABATA-PENDIAS, A. Soil–plant transfer of trace elements-an environmental issue. **Geoderma,** Amsterdam, v.122, n.2/4, p.143-149, 2004.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants.** 4th ed. Boca Raton: CRC Press. 2011. 505p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils.** 3rd ed. Boca Raton: CRC Press. 2000. 413p.

LIMA, E.S.A.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAGALHÃES, M.O.L.; GUEDES, J.N.; ZONTA, E. Absorção de bário por plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) e mobilidade em solo tratado com baritina sob diferentes condições de potencial redox. **Química Nova,** São Paulo, v.35, n.9, p.1746-1751, 2012.

LIN, Y.C.; KAO, C.H. Proline accumulation induced by excess nickel in detached rice leaves. **Biologia Plantarum,** Praga, v.51, n.2, p.351-354, 2007.

LIU, J.; QIAN, M.; CAI, G.; YANG, J.; ZHU, Q. Uptake and translocation of Cd in different rice cultivars and the relation with Cd accumulation in rice grain. **Journal of Hazardous Materials,** Amsterdam, v.143, n.1/2, p.443-447, 2007.

MAKSIMOVIĆ, I.; KASTORI, R.; KRSTIĆ, L.; LUKOVIĆ, J. Steady presence of cadmium and nickel affects root anatomy, accumulation and distribution of essential ions in maize seedlings. **Biologia Plantarum,** Praga, v.51, n.3, p.589-592, 2007.

MINOLTA CAMERA Co. **Manual for chlorophyll meter Spad- 502.** Osaka: Minolta, Radiometric Instruments Divisions, 1989. 22p.

MOLAS, J. Changes in morphological and anatomical structure of cabbage (*Brassica oleracea* L.) outer leaves and in ultrastructure of their chloroplasts caused by an *in vitro* excess of nickel. **Photosynthetica,** Dordrecht, v.34, n.4, p.513-522, 1997.

MOUSTAKAS, N.K.; AKOUMIANAKIS, K.A.; PASSAM, H.C. Cadmium accumulation and its effect on yield of lettuce, radish, and cucumber. **Communications in Soil Science and Plant Analysis,** Philadelphia, v.32, p.1793-1802, 2001.

NOGUEIRA, T.A.R.; DE MELO, W.J.; FONSECA, I.M.; MARQUES, M.O.; HE, Z. Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long-term field study. **Journal of Hazardous Materials,** Amsterdam, v.181, n.1/3, p.1148-1157, 2010.

PATSIKKA, E.; KAIRAVUO, M.; SERSEN, F.; ARO, E.M.; TYYSTJARVI, E. Excess Copper Predisposes Photosystem II to Photoinhibition in Vivo by Outcompeting Iron and Causing Decrease in Leaf Chlorophyll. **Plant Physiology,** Rockville, v.129, p.1359-1367, 2002.

PEREIRA, B.F.F.; ROZANE, D.E.; ARAÚJO, S.R.; BARTH, G.; QUEIROZ, R.J.B.; NOGUEIRA, T.A.R.; MORAES, M.F.; CABRAL, C.P.; BOARETTO, A.E.; MALAVOLTA, E. Cadmium availability and accumulation by lettuce and rice. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v.35, n.2, p.645-654, 2011.

PINTO, A.P.; MOTA, A.M.; DE VARENNES, A.; PINTO, F.C. Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. **Science of the Total Environment,** Amsterdam, v.326, n.1/3, p.239-247, 2004.

RÖMKENS, P.F.A.M.; GROENENBERG, J.E.; BONTEN, L.T.C.; VRIES, W; BRIL, J. **Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions.** Alterra, 2004, 75p. (Wageningen Report, 305).

ROUT, G.R.; DAS, P. **Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism: I. Zinc.** In: LICHTFOUSE, E.; NAVARRETE, M.; DEBAEKE, P.; VÉRONIQUE, S.; ALBEROLA, C. Sustainable Agriculture, Dordrecht: Springer Netherlands, v.27, 2009. p.873-884.

SCHREIBER, L.; HARTMANN, K.; SKRABS, M.; ZEIER, J. Apoplastic barriers in roots: chemical composition of endodermal and hypodermal cell walls. **Journal of Experimental Botany,** Oxford, v.50, n.337, p.1267-1280, 1999.

SEREGIN, I.V.; KOZHEVNIKOVA, A.D. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. **Russian Journal of Plant Physiology,** New York, v.53, n.2, p.257-277, 2006.

SHEORAN, I.; SINGAL, H.; SINGH, R. Effect of cadmium and nickel on photosynthesis and the enzymes of the photosynthetic carbon reduction cycle in pigeonpea (*Cajanus cajan* L.). **Photosynthesis Research,** Dordrecht, v.23, n.3, p.345-351, 1990.

SILVA, M.L.D.S.; VITTI, G.C.; TREVIZAM, A.R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** Brasília, v.42, n.4, p.527-535, 2007.

SUWA, R.; JAYACHANDRAN, K.; NGUYEN, N.T.; BOULENOUAR, A.; FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium toxicity effects in soybean plants. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology,** New York, v.55, n.3, p.397-403, 2008.

SYSTAT SOFTWARE. **SigmaPlot version 11.0.** Inc., San Jose, California, USA, 2008.

TAIZ, L; ZEIGER, E. **Plant Physiology.** 3rd ed. Sunderland: Sinauer Associates. 2002. 690p.

TANAKA, K.; FUJIMAKI, S.; FUJIWARA, T.; YONEYAMA, T.; HAYASHI, H. Quantitative estimation of the contribution of the phloem in cadmium transport to grains in rice plants (*Oryza sativa* L.). **Soil Science and Plant Nutrition,** Abingdon, v.53, n.1, p.72-77, 2007.

WHEELER, C.T.; HUGHES, L.T.; OLDROYD, J.; PULFORD, I.D. Effects of nickel on Frankia and its symbiosis with *Alnus glutinosa* (L.) Gaertn. **Plant And Soil,** Dordrecht, v.231, n.1, p.81-90, 2001.

XIA, Y.; SHEN, Z.G. Comparative studies of copper tolerance and uptake by three plant species of the genus *Elsholtzia*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,** New York, v.79, n.1, p.53-57, 2007.

XIONG, Z.T.; LIU, C.; GENG, B. Phytotoxic effects of copper on nitrogen metabolism and plant growth in *Brassica pekinensis* Rupr. **Ecotoxicology and Environmental Safety,** San Diego, v.64, n.3, p.273-280, 2006.

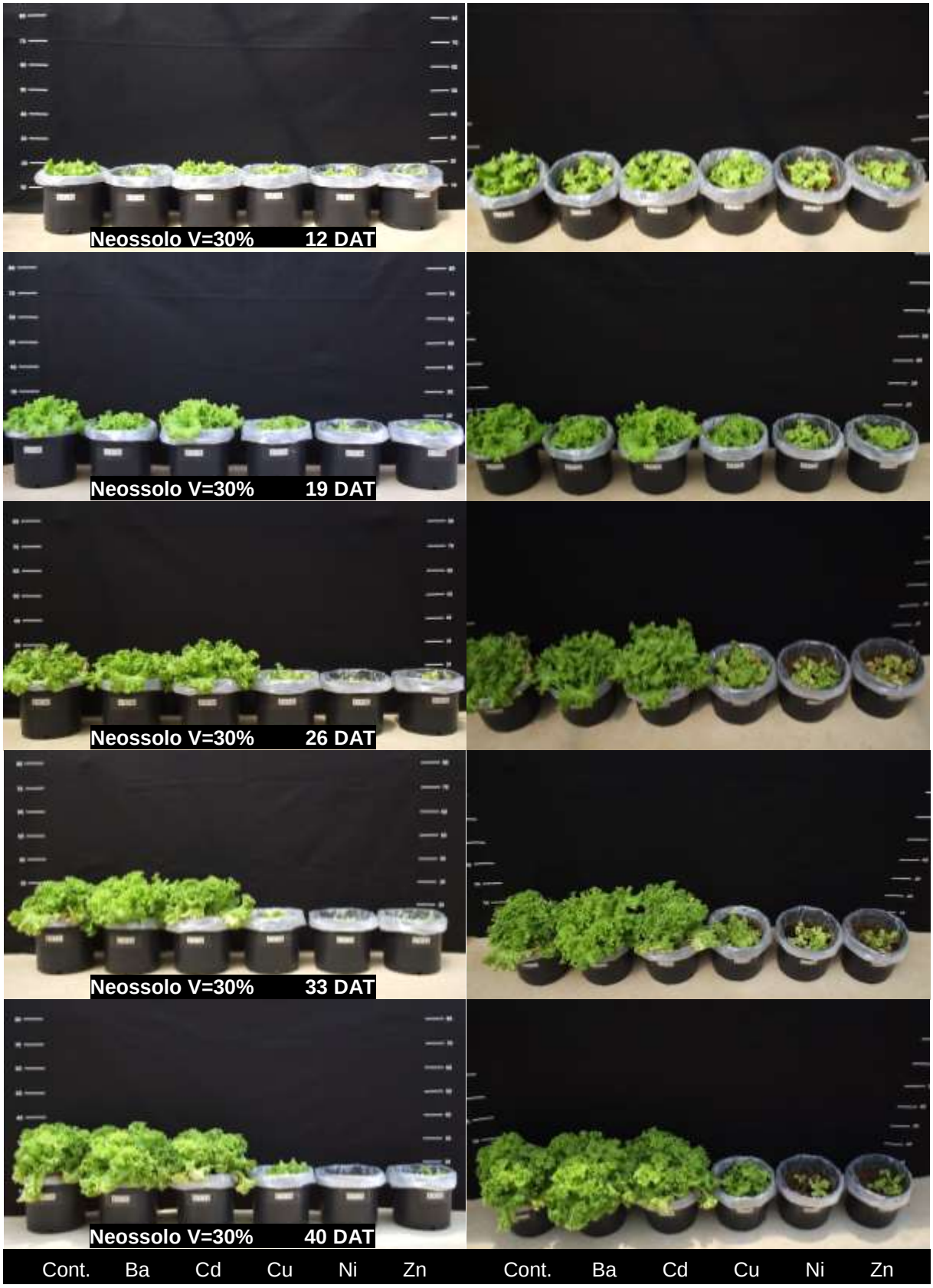
YRUELA, I. Copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology,** Campos dos Goytacazes, v.17, n.1, p.145-156, 2005.

YRUELA, I.; ALFONSO, M.; BARON, M.; PICOREL, R. Copper effect on the protein composition of photosystem II. **Physiologia Plantarum,** Hoboken, v.110, n.4, p.551-557, 2000.

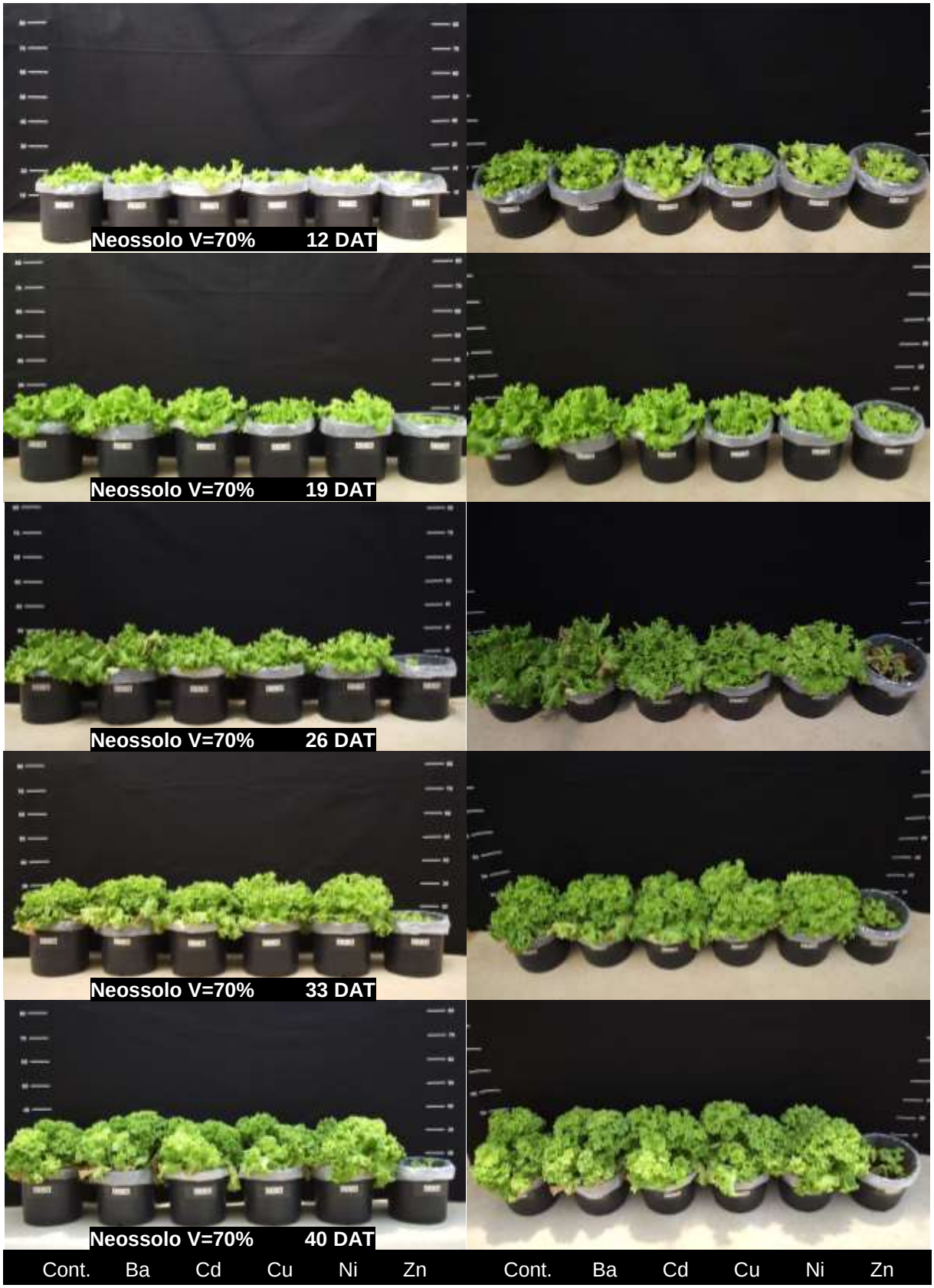
ZANCHETA, A.C.F.; DE ABREU, C.A.; ZAMBROSI, F.C.B.; ERISMANN, N.D.M.; LAGÔA, A.M.M.A. Fitoextração de cobre por espécies de plantas cultivadas em solução nutritiva. **Bragantia,** Campinas, v.70, n.4, p.737-744, 2011.

APÊNDICES

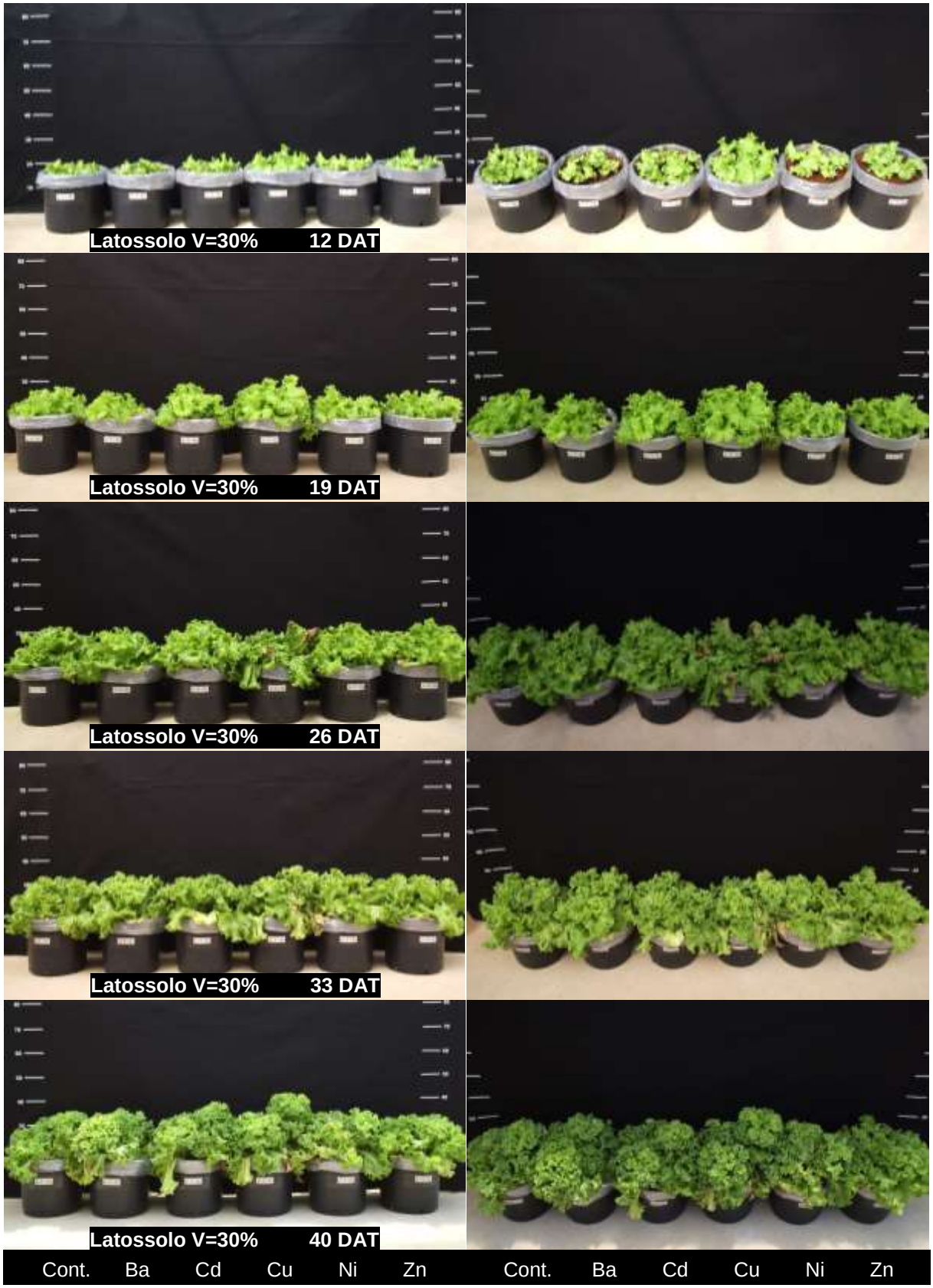
Apêndice A - Cultura da Alface



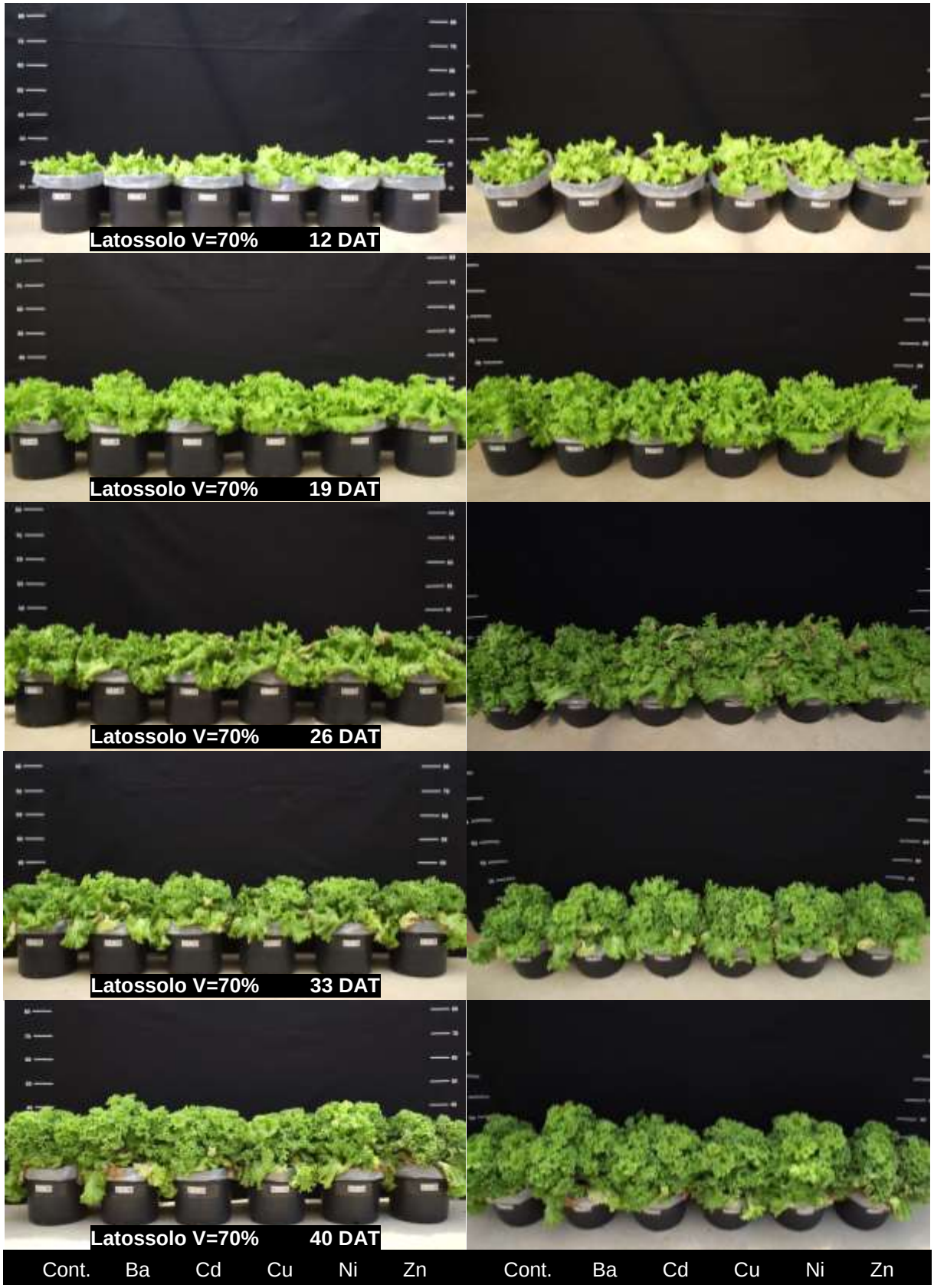
Apêndice A.1 - Alface cultivada no Neossolo com 30% de saturação por bases, aos 12, 19, 26, 33 e 40 dias após o transplante (DAT). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas



Apêndice A.2 - Alface cultivada no Neossolo com 70% de saturação por por bases, aos 12, 19, 26, 33 e 40 dias após o transplante (DAT). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas



Apêndice A.3 - Alface cultivada no Latossolo com 30% de saturação por bases, aos 12, 19, 26, 33 e 40 dias após o transplante (DAT). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas



Apêndice A.4 - Alface cultivada no Latossolo com 70% de saturação por bases, aos 12, 19, 26, 33 e 40 dias após o transplante (DAT). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas

Apêndice A.5 - Análise de Variância para as variáveis “massa fresca da parte aérea”, “matéria seca das raízes” e “matéria seca da parte aérea” na cultura da alface

Fator de Variação	Massa fresca da parte aérea (g)		Matéria seca das raízes (g)		Matéria seca da parte aérea (g)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	16,463 ***	5	20,729 ***	5	11,797 ***
Solo	1	190,435 ***	1	9,688 **	1	212,514 ***
Saturação	1	75,258 ***	1	6,834 *	1	112,223 ***
Bloco	2	17,860 ***	2	6,452 **	2	12,499 ***
Elemento*Solo	5	10,585 ***	5	18,979 ***	5	16,250 ***
Elemento*Saturação	5	3,014 *	5	0,428 ^{ns}	5	1,921 ^{ns}
Solo*Saturação	1	2,037 ^{ns}	1	1,468 ^{ns}	1	0,107 ^{ns}
Elemento*Solo *Saturação	5	3,062 *	5	2,148 ^{ns}	5	1,748 ^{ns}
Erro	46		46		46	
Total corrigido	71		71		71	
CV (%)		17		24		16
Média geral		162,70		3,29		19,07
Nº de observações		72		72		72

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns}, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice A.6 - Massa fresca da parte aérea da alface em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 70%	Média	V = 30%	V = 70%	Média	
	g						
Controle	133,14 aaB	167,54 aaB	150,34 abB	179,66 abA	239,67 aaA	209,66 aA	180,00 a
Bário	156,92 aaA	194,14 aaB	175,53 aB	191,96 abA	243,06 aaA	217,51 aA	196,52 a
Cádmio	142,01 aaA	181,88 aaB	161,95 abB	182,97 abA	242,37 aaA	212,67 aA	187,31 a
Cobre	40,72 bbB	211,76 aaA	126,24 bB	182,06 abA	235,52 aaA	208,79 aA	167,51 a
Níquel	14,64 bbB	96,75 baB	55,69 cB	181,25 aaA	209,19 aaA	195,22 aA	125,46 b
Zinco	17,42 baB	51,20 baB	34,31 cB	187,49 aaA	221,44 aaA	204,47 aA	119,39 b
Média	84,14	150,57	117,34 B	184,23	231,87	208,05 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice A.7 - Matéria seca das raízes da alface em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 70%	Média	V = 30%	V = 70%	Média	
	g						
Controle	4,99	4,35	4,67 aA	3,13	4,22	3,68 aB	4,17 a
Bário	4,05	4,72	4,38 aA	3,23	3,58	3,40 aB	3,89 a
Cádmio	5,14	5,35	5,24 aA	3,58	3,90	3,74 aB	4,49 a
Cobre	1,24	3,16	2,20 bB	3,50	3,63	3,56 aA	2,88 b
Níquel	0,18	1,71	0,94 bcB	3,78	3,44	3,61 aA	2,27 b
Zinco	0,27	0,86	0,56 cB	3,48	3,50	3,49 aA	2,03 b
Média	2,64	3,36	3,00 B	3,45	3,71	3,58 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice A.8 - Matéria seca da parte aérea da alface em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo				Latossolo				Média	
	V = 30%	V = 70%	Média		V = 30%	V = 70%	Média			
	g									
Controle	15,83	20,27	18,05	abB	19,96	28,79	24,37	aA	21,21	a
Bário	18,51	23,72	21,11	aA	20,50	26,55	23,53	aA	22,32	a
Cádmio	15,28	22,04	18,66	aB	19,13	28,17	23,65	aA	21,16	a
Cobre	5,12	20,43	12,77	bB	20,46	29,13	24,79	aA	18,78	ab
Níquel	2,08	12,43	7,25	cB	21,63	28,46	25,05	aA	16,15	bc
Zinco	3,56	6,15	4,85	cB	20,68	28,74	24,71	aA	14,78	c
Média	10,06	17,51	13,78	B	20,39	28,31	24,35	A		

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice A.9 - Análise de Variância para as variáveis "área foliar por vaso", "índice SPAD" (índice obtido pela média de quatro pontos (um por quadrante da folha) em uma folha recém-madura de cada planta, totalizando 12 medidas por parcela) e "Assimilação de CO_2" (ACO_2) na cultura da alface

Fator de Variação	Área foliar por vaso (cm^2)		Índice SPAD		ACO_2 ($\mu mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	15,558 ***	5	7,886 ***	5	3,743 **
Solo	1	181,605 ***	1	25,336 ***	1	0,211 ^{ns}
Saturação	1	59,372 ***	1	13,614 ***	1	0,050 ^{ns}
Bloco	2	9,867 ***	2	39,139 ***	2	3,895 *
Elemento*Solo	5	11,477 ***	5	6,038 ***	5	4,149 **
Elemento*Saturação	5	3,558 **	5	0,515 ^{ns}	5	1,269 ^{ns}
Solo*Saturação	1	2,550 ^{ns}	1	0,262 ^{ns}	1	0,082 ^{ns}
Elemento*Solo *Saturação	5	3,233 *	5	0,417 ^{ns}	5	1,419 ^{ns}
Erro	46		46		46	
Total corrigido	71		71		71	
CV (%)		17		9		51
Média geral		3044		12,59		8,55
Nº de observações		72		72		72

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns}, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice A.10 - Teores médios[1] de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) acumulados nas raízes, colmo e folhas da alface e suas concentrações em massa seca, para as raízes e colmos+folhas da alface cultivada em dois solos e duas saturações por bases (V) e o número médio de plantas por tratamento ao final do experimento

Tratamento	Neossolo		Latossolo	
	V = 30%	V = 70%	V = 30%	V = 70%
	Teor acumulado em toda a planta, mg			
Bário	10,3 ± 2,4	11,8 ± 2,4	6,4 ± 0,5	3,3 ± 0,5
Cádmio	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,1
Cobre	1,3 ± 0,3	2,3 ± 0,4	1,3 ± 0,3	0,9 ± 0,1
Níquel	1,2 ± 1,1	4,6 ± 1,4	2,5 ± 0,3	0,9 ± 0,1
Zinco	5,3 ± 3,4	7,9 ± 5,0	18,5 ± 2,3	10,7 ± 0,4
	Concentração nas raízes, mg kg^{-1}			
Bário	1917,8 ± 234,5	1655,7 ± 426,8	1113,1 ± 67,7	292,9 ± 83,1
Cádmio	58,0 ± 10,9	48,4 ± 9,1	14,6 ± 2,7	13,7 ± 2,2
Cobre	911,7 ± 346,5	581,9 ± 91,3	266,3 ± 50,7	128,0 ± 21,2
Níquel	522,1 ± 263,7	724,8 ± 356,1	344,3 ± 30,9	106,9 ± 3,4
Zinco	2530,8 ± 535,4	2412,2 ± 1521,6	1167,7 ± 183,8	694,6 ± 150,5
	Concentração nos colmos e folhas, mg kg^{-1}			
Bário	133,7 ± 12,2	189,0 ± 41,1	136,0 ± 10,1	87,1 ± 7,4
Cádmio	53,5 ± 2,0	33,0 ± 0,5	14,5 ± 1,0	9,0 ± 0,8
Cobre	69,6 ± 23,3	24,9 ± 4,0	19,1 ± 2,3	14,8 ± 0,3
Níquel	488,7 ± 37,9	328,7 ± 121,0	55,2 ± 3,2	19,9 ± 1,1
Zinco	1419,6 ± 364,5	1314,6 ± 436,2	728,5 ± 174,0	295,7 ± 57,4
	Nº de plantas por vaso			
Controle	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0
Bário	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0	2,7 ± 0,6	3,0 ± 0,0
Cádmio	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0
Cobre	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0
Níquel	1,7 ± 1,2	2,7 ± 0,6	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0
Zinco	2,7 ± 0,6	2,7 ± 0,6	3,0 ± 0,0	3,0 ± 0,0

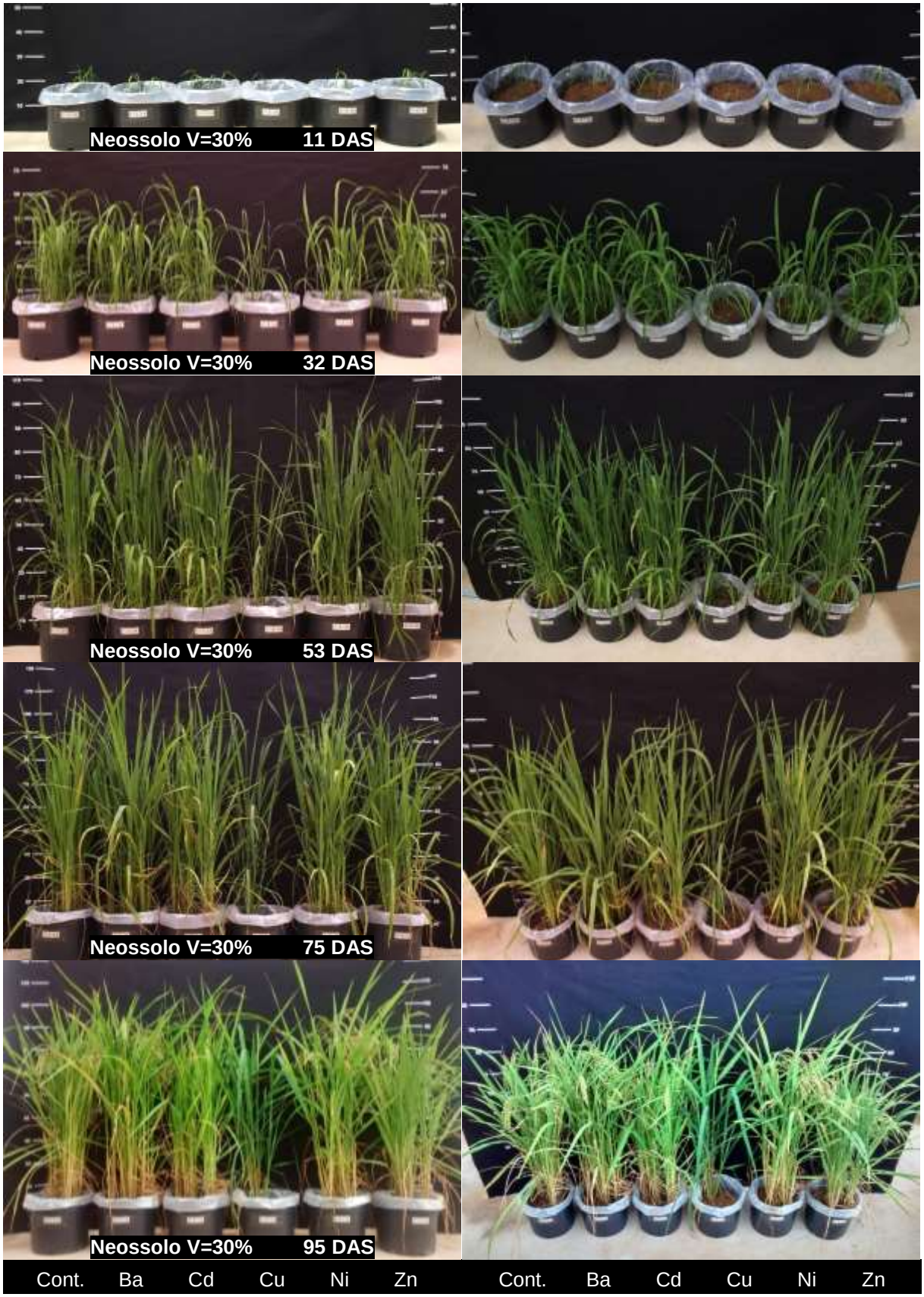
[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão

Apêndice A.11 - Análise de Variância para as variáveis “Carbono interno” (Ci), “condutância estomática” (g_s), “Transpiração” (E) e “Temperatura do limbo foliar” (Temp.) na cultura da alface

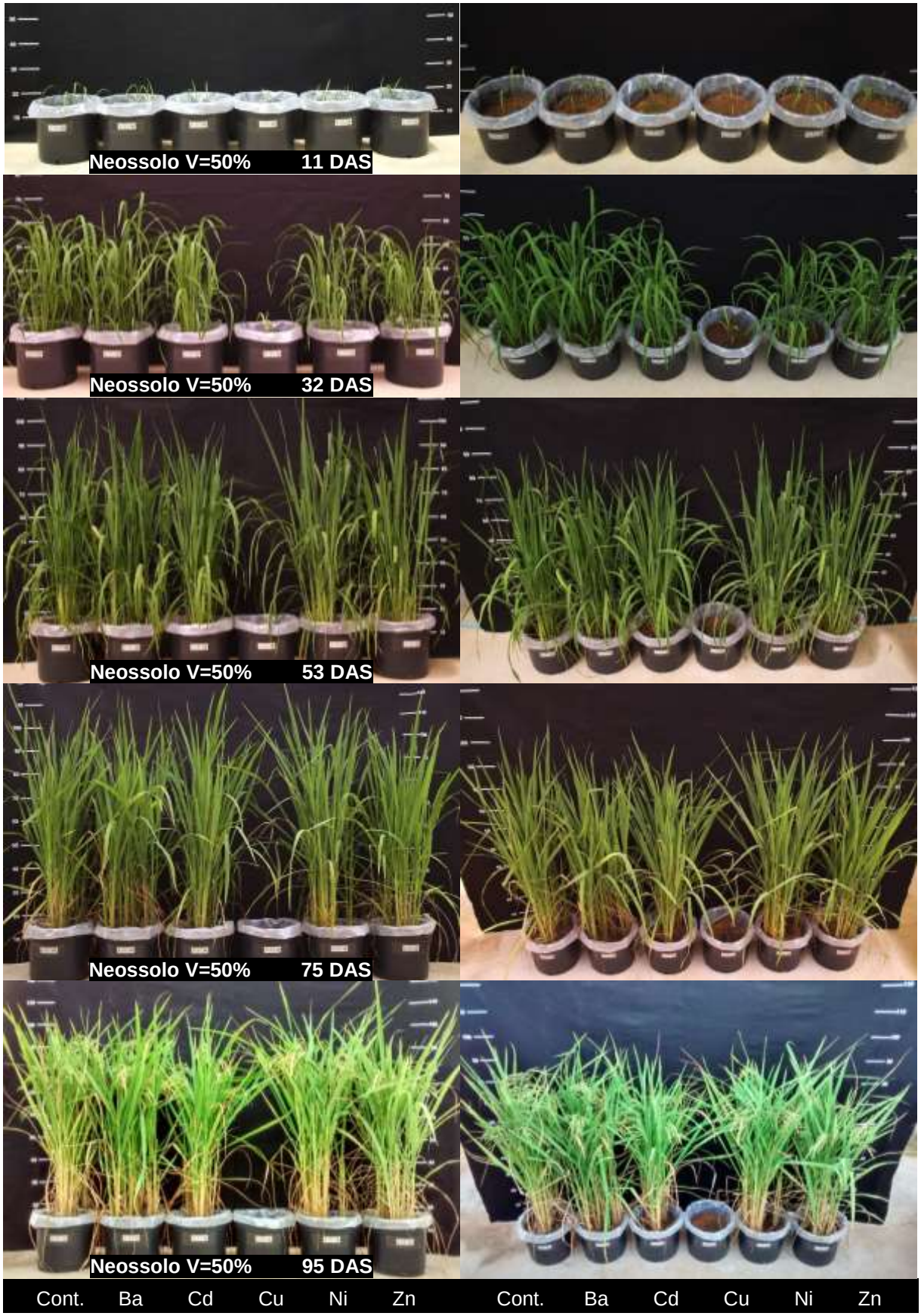
Fator de Variação	C_i (µmol mol^{-1})		g_s (mol m^{-2} s^{-1})		E (mmol m^{-2} s^{-1})		Temp. (ºC)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	1,485 ^{ns}	5	5,854 ***	5	5,432 ***	5	2,728 *
Solo	1	0,000 ^{ns}	1	0,478 ^{ns}	1	0,009 ^{ns}	1	0,009 ^{ns}
Saturação	1	11,383 **	1	4,881 *	1	4,049 *	1	3,534 ^{ns}
Bloco	2	0,126 ^{ns}	2	1,570 ^{ns}	2	1,122 ^{ns}	2	3,239 *
Elemento*Solo	5	0,959 ^{ns}	5	2,464 *	5	2,491 *	5	1,172 ^{ns}
Elemento*Saturação	5	1,387 ^{ns}	5	4,156 **	5	3,628 **	5	3,969 **
Solo*Saturação	1	0,075 ^{ns}	1	0,288 ^{ns}	1	0,181 ^{ns}	1	0,047 ^{ns}
Elemento*Solo *Saturação	5	1,272 ^{ns}	5	0,893 ^{ns}	5	1,029 ^{ns}	5	0,668 ^{ns}
Erro	46		46		46		46	
Total corrigido	71		71		71		71	
CV (%)		17		77		61		4
Média geral		293,60		0,26		4,39		31,91
Nº de observações		72		72		72		72

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns}, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

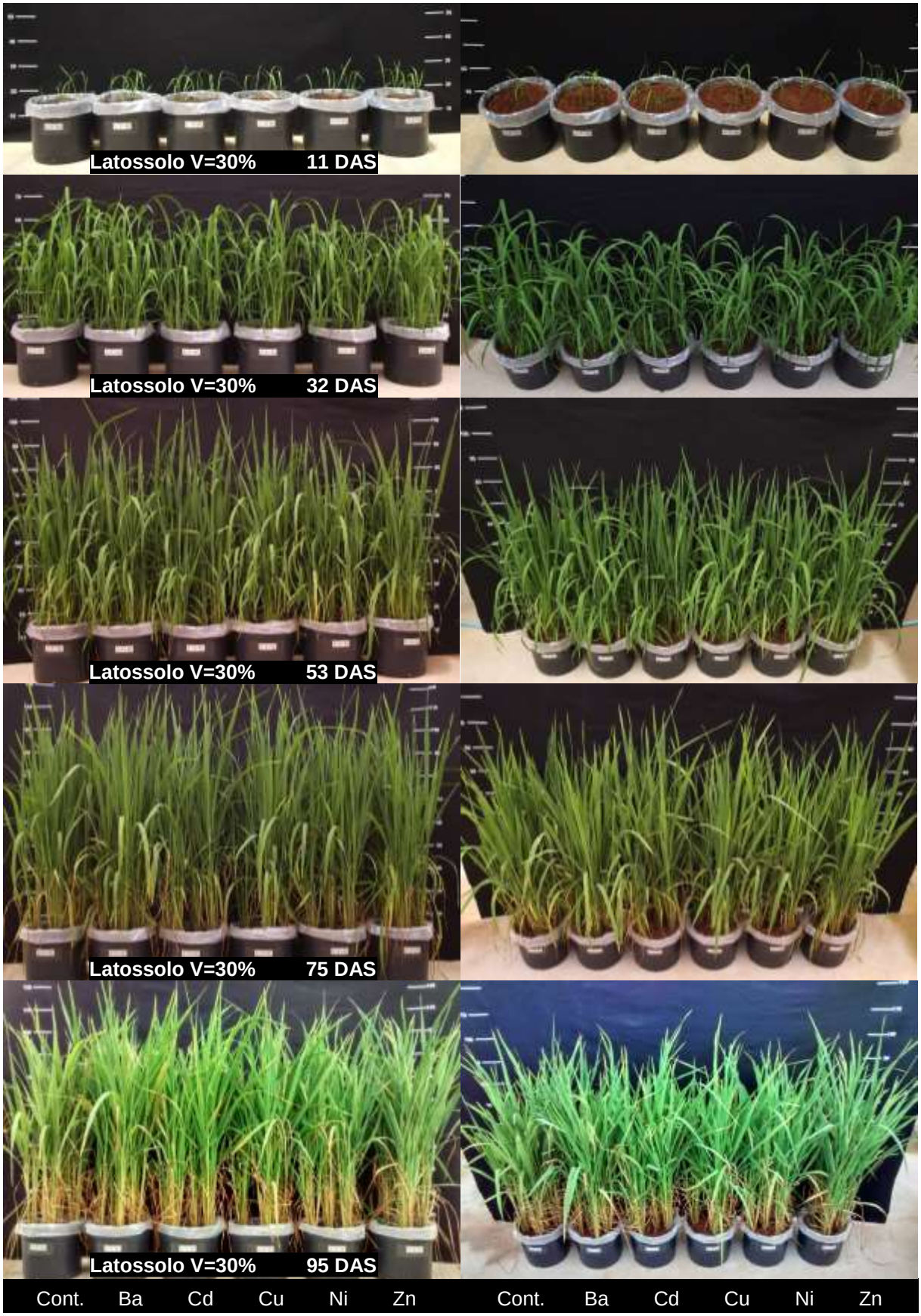
Apêndice B - Cultura do Arroz



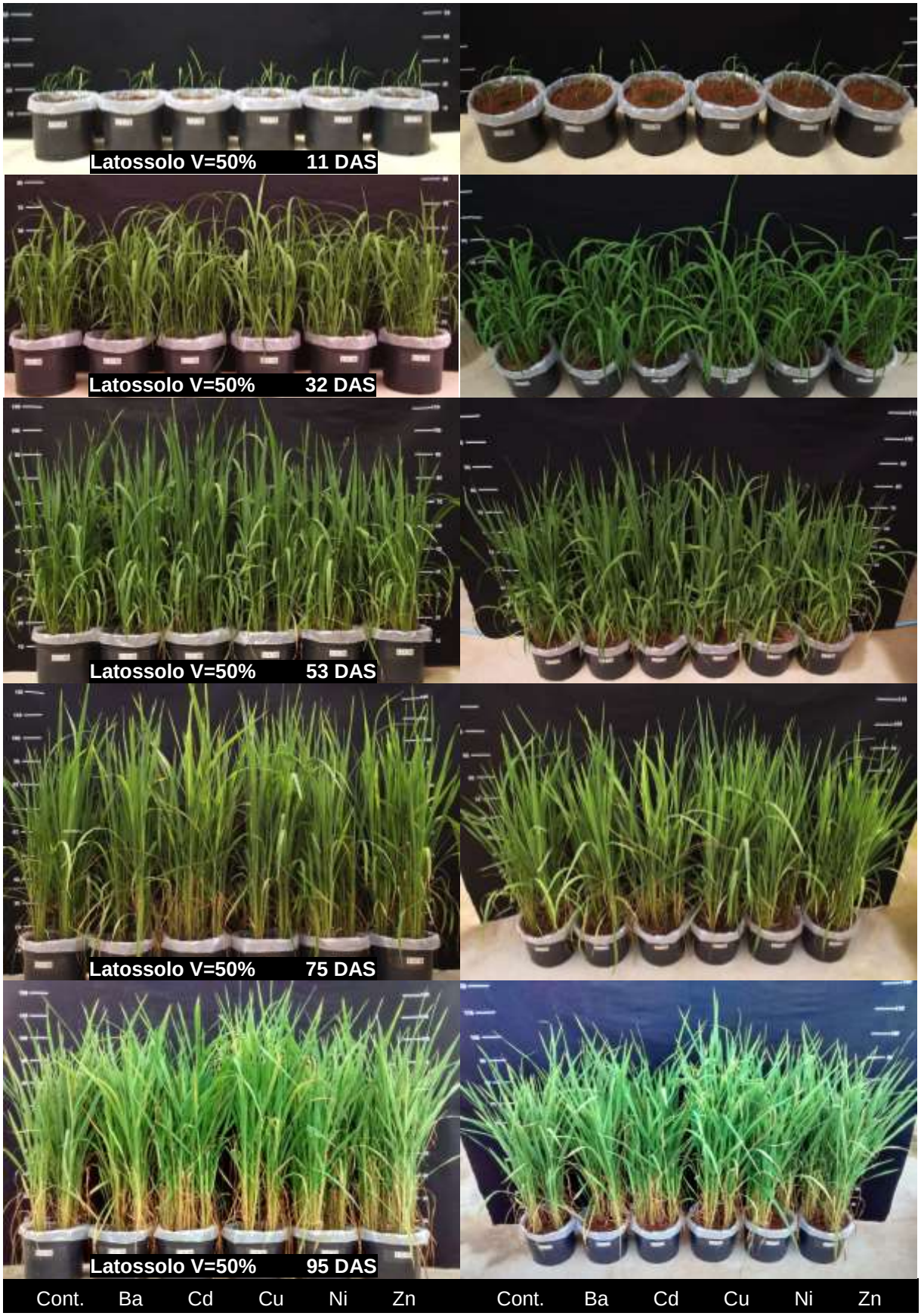
Apêndice B.1 - Arroz cultivado no Neossolo com 30% de saturação por bases, aos 11, 32, 53, 75 e 95 dias após a semeadura (DAS). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas



Apêndice B.2 - Arroz cultivado no Neossolo com 50% de saturação por bases, aos 11, 32, 53, 75 e 95 dias após a semeadura (DAS). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas



Apêndice B.3 - Arroz cultivado no Latossolo com 30% de saturação por bases, aos 11, 32, 53, 75 e 95 dias após a semeadura (DAS). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas



Apêndice B.4 - Arroz cultivado no Latossolo com 50% de saturação por bases, aos 11, 32, 53, 75 e 95 dias após a semeadura (DAS). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas

Apêndice B.5 - Análise de Variância para as variáveis “matéria seca das raízes”, “matéria seca da parte aérea” e “matéria seca dos grãos” na cultura do arroz

Fator de Variação	Matéria seca das raízes (g)		Matéria seca da parte aérea (g)		Matéria seca dos grãos (g)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	22,126 ***	5	12,710 ***	5	16,078 ***
Solo	1	196,034 ***	1	369,794 ***	1	70,116 ***
Saturação	1	0,045 ns	1	0,381 ns	1	0,142 ns
Bloco	2	4,046 *	2	6,168 **	2	26,612 ***
Elemento*Solo	5	12,647 ***	5	16,098 ***	5	11,059 ***
Elemento*Saturação	5	1,850 ns	5	3,817 **	5	2,059 ns
Solo*Saturação	1	6,742 *	1	8,610 **	1	1,008 ns
Elemento*Solo *Saturação	5	2,491 *	5	7,248 ***	5	2,106 ns
Erro	46		46		46	
Total corrigido	71		71		71	
CV (%)		14		11		26
Média geral		21,99		64,36		26,32
Nº de observações		72		72		72

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ns, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice B.6 - Matéria seca das raízes do arroz em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 50%	Média	V = 30%	V = 50%	Média	
	g						
Controle	20,99 abaA	21,11 aaB	21,05 aB	24,75 abaA	28,28 aaA	26,52 abA	23,78 ab
Bário	20,24 abaA	21,00 aaB	20,62 aB	23,64 abaA	27,52 aaA	25,58 bA	23,10 ab
Cádmio	20,90 abaB	19,75 aaB	20,33 abB	29,95 abaA	24,72 abA	27,34 abA	23,83 ab
Cobre	7,76 caB	0,00 bbB	3,88 cB	23,14 baA	27,64 aaA	25,39 bA	14,64 c
Níquel	14,69 bcaB	15,81 aaB	15,25 bB	24,52 abaA	26,63 aaA	25,57 bA	20,41 b
Zinco	23,76 aaB	18,83 abB	21,30 aB	30,43 aaA	31,69 aaA	31,06 aA	26,18 a
Média	18,06 aB	16,08 aB	17,07 B	26,07 aA	27,75 aA	26,91 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice B.7 - Matéria seca da parte aérea do arroz em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 50%	Média	V = 30%	V = 50%	Média	
	g						
Controle	51,13 aaB	57,41 aaB	54,27 aB	77,26 aaA	78,58 aaA	77,92 aA	66,09 a
Bário	53,03 aaB	55,39 aaB	54,21 aB	69,05 aaA	78,26 aaA	73,65 aA	63,93 a
Cádmio	52,98 aaB	57,09 aaB	55,04 aB	84,29 aaA	83,30 aaA	83,79 aA	69,41 a
Cobre	39,63 aaB	0,00 bbB	19,82 bB	75,82 aaA	86,97 aaA	81,39 aA	50,60 b
Níquel	53,94 aaB	60,94 aaB	57,44 aB	74,58 aaA	80,51 aaA	77,54 aA	67,49 a
Zinco	53,93 aaB	51,48 aaB	52,71 aB	80,78 aaA	88,41 aaA	84,59 aA	68,65 a
Média	50,77 aB	47,05 aB	48,91 B	76,96 bA	82,67 aA	79,82 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice B.8 - Matéria seca dos grãos de arroz em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo				Latossolo				Média	
	V = 30%	V = 50%	Média		V = 30%	V = 50%	Média			
	g									
Controle	35,33	32,37	33,85	aA	20,38	17,50	18,94	abB	26,39	b
Bário	42,31	41,44	41,88	aA	25,43	20,16	22,79	abB	32,33	ab
Cádmio	31,70	41,01	36,35	aA	14,71	18,27	16,49	abB	26,42	b
Cobre	11,73	0,00	5,86	bB	18,29	19,12	18,70	abA	12,28	c
Níquel	44,12	43,91	44,01	aA	26,06	26,46	26,26	aB	35,14	a
Zinco	26,48	46,26	36,37	aA	15,70	13,00	14,35	bB	25,36	b
Média	31,94	34,16	33,05	A	20,09	19,08	19,59	B		

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice B.9 - Análise de Variância para as variáveis “área foliar por vaso”, “Índice SPAD” (índice obtido pela média de dois pontos na porção central da segunda folha de cada planta (última completamente expandida), totalizando 10 medidas por parcela) e “Assimilação de CO_2” (ACO_2) na cultura do arroz

Fator de Variação	Área foliar por vaso (cm^2)		Índice SPAD		ACO_2 ($\mu mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	3,32 *	5	43,15 ***	5	1,96 ^{ns}
Solo	1	531,07 ***	1	162,74 ***	1	0,90 ^{ns}
Saturação	1	6,02 *	1	65,50 ***	1	1,40 ^{ns}
Bloco	2	2,96 ^{ns}	2	0,37 ^{ns}	2	11,68 ***
Elemento*Solo	5	0,75 ^{ns}	5	37,53 ***	5	2,06 ^{ns}
Elemento*Saturação	5	9,94 ***	5	28,81 ***	5	2,92 *
Solo*Saturação	1	13,40 ***	1	35,55 ***	1	1,48 ^{ns}
Elemento*Solo *Saturação	5	4,23 **	5	22,64 ***	5	3,17 *
Erro	46		46		46	
Total corrigido	71		71		71	
CV (%)		9		4		17
Média geral		4031		35,05		13,40
Nº de observações		69		70		69

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns}, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice B.10 - Teores médios[1] de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) acumulados nas raízes, colmo, folhas e frutos do arroz e suas concentrações em massa seca, para as raízes, colmos+folhas e frutos do arroz cultivado em dois solos e duas saturações por bases (V) e o número médio de plantas por tratamento ao final do experimento

Tratamento	Neossolo		Latossolo	
	V = 30%	V = 70%	V = 30%	V = 70%
	Teor acumulado em toda a planta, mg			
Bário	27,2 ± 3,4	33,3 ± 4,8	12,3 ± 2,3	6,6 ± 1,1
Cádmio	0,7 ± 0,0	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,6 ± 0,1
Cobre	1,9 ± 0,8	p n d	3,6 ± 0,3	4,0 ± 0,6
Níquel	7,1 ± 1,3	6,0 ± 1,5	3,6 ± 0,8	3,1 ± 0,8
Zinco	51,9 ± 2,9	40,6 ± 7,5	40,3 ± 3,4	41,3 ± 2,7
	Concentração nas raízes, mg kg^{-1}			
Bário	923,9 ± 199,7	1055,4 ± 158,9	277,2 ± 36,5	92,6 ± 29,3
Cádmio	25,7 ± 2,1	30,1 ± 3,1	18,1 ± 5,6	16,5 ± 5,0
Cobre	164,1 ± 17,7	p n d	113,3 ± 6,0	108,5 ± 4,8
Níquel	328,5 ± 53,6	251,8 ± 35,0	100,9 ± 13,6	85,2 ± 24,7
Zinco	903,1 ± 90,8	675,5 ± 30,4	440,8 ± 13,4	536,8 ± 39,8
	Concentração nos colmos e folhas, mg kg^{-1}			
Bário	160,0 ± 34,5	191,4 ± 37,2	81,5 ± 13,4	52,1 ± 10,4
Cádmio	3,6 ± 0,3	3,8 ± 0,5	4,4 ± 1,0	2,5 ± 0,0
Cobre	15,9 ± 3,5	p n d	11,0 ± 0,6	9,6 ± 1,3
Níquel	25,2 ± 4,7	19,8 ± 3,0	10,2 ± 2,5	6,4 ± 0,8
Zinco	537,6 ± 32,5	510,8 ± 139,5	322,0 ± 7,1	267,9 ± 20,3
	Concentração nos frutos, mg kg^{-1}			
Bário	5,5 ± 0,3	7,6 ± 1,7	5,3 ± 2,6	5,7 ± 1,8
Cádmio	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,5	0,0 ± 0,0
Cobre	11,7 ± 2,7	p n d	8,9 ± 1,1	8,3 ± 1,0
Níquel	21,4 ± 4,4	17,4 ± 2,0	15,6 ± 6,1	13,9 ± 3,1
Zinco	53,1 ± 10,6	43,8 ± 7,2	60,9 ± 18,3	58,9 ± 7,8
	Nº de plantas por vaso			
Controle	5,0 ± 0,0	4,7 ± 0,6	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0
Bário	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0
Cádmio	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0
Cobre	1,7 ± 1,2	p n d	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0
Níquel	4,7 ± 0,6	4,7 ± 0,6	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0
Zinco	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; p n d: plantas não desenvolveram

Apêndice B.11 - Análise de Variância para as variáveis “Carbono interno” (Ci), “condutância estomática” (g_s), “Transpiração” (E) e “Temperatura do limbo foliar” (Temp.) na cultura do arroz

Fator de Variação	C_i (µmol mol^{-1})		g_s (mol m^{-2} s^{-1})		E (mmol m^{-2} s^{-1})		Temp. (ºC)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	1,42 ^{ns}	5	4,85 **	5	5,94 ***	5	1,14 ^{ns}
Solo	1	12,40 ***	1	6,54 *	1	5,17 *	1	6,93 *
Saturação	1	0,10 ^{ns}	1	0,01 ^{ns}	1	0,14 ^{ns}	1	0,01 ^{ns}
Bloco	2	17,96 ***	2	8,91 ***	2	13,15 ***	2	22,25 ***
Elemento*Solo	5	1,09 ^{ns}	5	3,55 **	5	3,36 *	5	0,52 ^{ns}
Elemento*Saturação	5	1,04 ^{ns}	5	1,71 ^{ns}	5	2,45 *	5	0,44 ^{ns}
Solo*Saturação	1	0,19 ^{ns}	1	0,11 ^{ns}	1	0,03 ^{ns}	1	1,32 ^{ns}
Elemento*Solo *Saturação	5	0,43 ^{ns}	5	2,07 ^{ns}	5	2,32 ^{ns}	5	0,71 ^{ns}
Erro	46		46		46		46	
Total corrigido	71		71		71		71	
CV (%)		18		28		23		2
Média geral		222,57		0,16		3,26		27,63
Nº de observações		69		69		69		69

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns}, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice C - Cultura do Girassol

Apêndice C.1 - Girassol cultivado no Neossolo com 30% de saturação por bases, 12, 19, 33, 40 e 47 dias após a semeadura (DAS). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas. Obs: aos 47 DAS a escala está 20 cm acima do nível dos vasos

Apêndice C.2 - Girassol cultivado no Neossolo com 70% de saturação por bases, 12, 19, 33, 40 e 47 dias após a semeadura (DAS). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas. Obs: aos 47 DAS a escala está 20 cm acima do nível dos vasos

Apêndice C.3 - Girassol cultivado no Latossolo com 30% de saturação por bases, 12, 19, 33, 40 e 47 dias após a semeadura (DAS). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas. Obs: aos 47 DAS a escala está 20 cm acima do nível dos vasos

Apêndice C.4 - Girassol cultivado no Latossolo com 70% de saturação por bases, 12, 19, 33, 40 e 47 dias após a semeadura (DAS). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas. Obs: aos 47 DAS a escala está 20 cm acima do nível dos vasos

Apêndice C.5 - Análise de Variância para as variáveis “matéria seca das raízes”, “matéria seca da parte aérea” e “matéria seca dos grãos” na cultura do girassol

Fator de Variação	Matéria seca das raízes (g)		Matéria seca da parte aérea (g)		Matéria seca dos grãos (g)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	12,638 ***	5	19,351 ***	5	16,167 ***
Solo	1	131,854 ***	1	265,368 ***	1	433,298 ***
Saturação	1	85,338 ***	1	56,155 ***	1	125,020 ***
Bloco	2	9,649 ***	2	0,761 ^{ns}	2	7,327 **
Elemento*Solo	5	2,226 ^{ns}	5	9,216 ***	5	6,018 ***
Elemento*Saturação	5	1,391 ^{ns}	5	2,378 ^{ns}	5	1,966 ^{ns}
Solo*Saturação	1	0,022 ^{ns}	1	12,616 ***	1	55,913 ***
Elemento*Solo *Saturação	5	1,713 ^{ns}	5	0,638 ^{ns}	5	2,469 *
Erro	46		46		46	
Total corrigido	71		71		71	
CV (%)		23		16		16
Média geral		10,48		73,52		25,23
Nº de observações		72		72		72

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns}, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice C.6 - Matéria seca das raízes do girassol em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 70%	Média	V = 30%	V = 70%	Média	
	g						
Controle	6,80 abbB	14,01 aaA	10,41 aB	14,00 aaA	16,83 aaA	15,41 aA	12,91 a
Bário	8,25 aaB	11,70 aaB	9,97 aB	14,11 aaA	16,22 aaA	15,17 aA	12,57 a
Cádmio	8,10 aaA	11,55 aaB	9,82 aB	11,12 abbA	17,53 aaA	14,32 aA	12,07 a
Cobre	2,75 abcbB	9,71 aaB	6,23 abB	11,70 abbA	16,00 aaA	13,85 aA	10,04 ab
Níquel	0,00 caB	2,99 baB	1,49 cB	7,16 bbA	15,79 aaA	11,47 aA	6,48 c
Zinco	1,19 bcbB	8,75 abaB	4,97 bcB	8,41 abbA	16,79 aaA	12,60 aA	8,78 bc
Média	4,51 bB	9,78 aB	7,15 B	11,08 bA	16,52 aA	13,80 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice C.7 - Matéria seca da parte aérea do girassol em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 70%	Média	V = 30%	V = 70%	Média	
	g						
Controle	64,35 abB	86,64 aaA	75,49 aB	98,39 abaA	103,44 aaA	100,91 aA	88,20 a
Bário	66,46 aaB	81,39 aaB	73,92 aB	97,23 abaA	102,48 aaA	99,85 aA	86,89 a
Cádmio	52,95 abB	78,56 aaB	65,76 aB	96,68 abaA	103,85 aaA	100,26 aA	83,01 ab
Cobre	20,70 bbB	59,61 aaB	40,15 bB	101,53 aaA	104,43 aaA	102,98 aA	71,57 bc
Níquel	0,00 bbB	29,38 baB	14,69 cB	80,52 abbA	101,52 aaA	91,02 aA	52,85 d
Zinco	7,07 bbB	61,51 aaB	34,29 bcB	70,50 bbA	95,35 aaA	82,93 aA	58,61 cd
Média	35,25 bB	66,18 aB	50,72 B	90,81 bA	101,84 aA	96,33 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice C.8 - Matéria seca dos grãos do girassol em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 70%	Média	V = 30%	V = 70%	Média	
	g						
Controle	8,85 abbB	28,08 aaB	18,46 abB	38,47 aaA	39,55 aaA	39,01 aA	28,74 a
Bário	17,08 abB	31,57 aaB	24,33 aB	34,96 aaA	38,46 aaA	36,71 aA	30,52 a
Cádmio	8,83 abbB	25,36 aaB	17,10 bB	35,38 aaA	34,70 aaA	35,04 abA	26,07 a
Cobre	5,78 bbB	27,94 aaB	16,87 bB	35,27 aaA	36,41 aaA	35,84 abA	26,35 a
Níquel	0,00 bbB	7,85 baB	3,92 cB	29,61 abbA	36,40 aaA	33,00 abA	18,46 b
Zinco	1,36 bbB	24,62 aaB	12,99 bB	25,20 bbA	33,92 aaA	29,56 bA	21,27 b
Média	6,98 bB	24,24 aB	15,61 B	33,15 bA	36,57 aA	34,86 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey $p<0,05$

Apêndice C.9 - Análise de Variância para as variáveis “área foliar por vaso”, “Índice SPAD” (índice obtido pela média de doze pontos no segundo par de folhas) e “Assimilação de CO_2” (ACO_2) na cultura do girassol

Fator de Variação	Área foliar por vaso (cm^2)		Índice SPAD		ACO_2 ($\mu mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	2,10 ^{ns}	5	19,91 ***	5	1,60 ^{ns}
Solo	1	11,07 **	1	4,22 *	1	13,99 ***
Saturação	1	10,03 **	1	13,52 ***	1	9,69 **
Bloco	2	9,21 ***	2	1,97 ^{ns}	2	6,90 **
Elemento*Solo	5	2,25 ^{ns}	5	18,34 ***	5	1,25 ^{ns}
Elemento*Saturação	5	1,06 ^{ns}	5	9,43 ***	5	1,88 ^{ns}
Solo*Saturação	1	0,23 ^{ns}	1	2,79 ^{ns}	1	0,85 ^{ns}
Elemento*Solo *Saturação	5	1,14 ^{ns}	5	10,07 ***	5	1,20 ^{ns}
Erro	46		46		46	
Total corrigido	71		71		71	
CV (%)		34		9		22
Média geral		2852		30,79		24,68
Nº de observações		64		67		64

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns}, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice C.10 - Teores médios[1] de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) acumulados nas raízes, colmo, folhas e frutos do girassol e suas concentrações em massa seca, para as raízes, colmos+folhas e frutos do girassol cultivado em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo		Latossolo	
	V = 30%	V = 70%	V = 30%	V = 70%
	Teor acumulado em toda a planta, mg			
Bário	45,5 ± 9,0	92,0 ± 16,8	38,2 ± 5,5	31,8 ± 0,8
Cádmio	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,5	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,0
Cobre	3,4 ± 4,6*	7,6 ± 2,2	4,2 ± 1,5	3,5 ± 0,5
Níquel	p n d	4,9 ± 2,0*	4,1 ± 0,1	4,2 ± 1,0
Zinco	28,1 **	71,0 ± 13,9	38,1 ± 7,7	41,7 ± 4,2
	Concentração nas raízes, mg kg^{-1}			
Bário	1461,0 ± 359,0	2715,8 ± 241,9	1130,7 ± 380,8	757,5 ± 78,6
Cádmio	27,9 ± 9,4	39,1 ± 5,4	11,8 ± 2,0	8,8 ± 3,2
Cobre	438,8 **	508,3 ± 171,0	145,4 ± 34,7	104,2 ± 9,4
Níquel	p n d	272,5 ± 76,9*	96,5 ± 45,4	103,1 ± 34,5
Zinco	1994,0 **	2013,3 ± 284,7	575,0 ± 158,3	556,4 ± 53,8
	Concentração nos colmos e folhas, mg kg^{-1}			
Bário	483,8 ± 68,1	719,1 ± 224,1	224,7 ± 32,8	185,6 ± 15,2
Cádmio	29,5 ± 8,3	15,6 ± 3,1	4,4 ± 1,1	2,7 ± 0,2
Cobre	44,7 ± 1,3*	32,1 ± 3,7	15,5 ± 0,8	10,6 ± 2,0
Níquel	p n d	66,4 ± 11,2*	27,5 ± 2,5	12,0 ± 1,9
Zinco	958,4 **	825,3 ± 21,4	439,0 ± 120,9	300,1 ± 31,5
	Concentração nos frutos, mg kg^{-1}			
Bário	28,2 ± 4,0	31,9 ± 13,0	15,2 ± 2,3	15,5 ± 6,5
Cádmio	9,2 ± 6,4	8,3 ± 1,2	4,5 ± 0,2	3,8 ± 0,3
Cobre	25,9 ± 7,2*	25,5 ± 0,5	21,9 ± 0,3	20,7 ± 1,6
Níquel	p n d	65,5 ± 4,7*	39,0 ± 4,5	35,0 ± 3,0
Zinco	154,2 **	115,7 ± 25,9	109,0 ± 14,6	112,3 ± 0,2

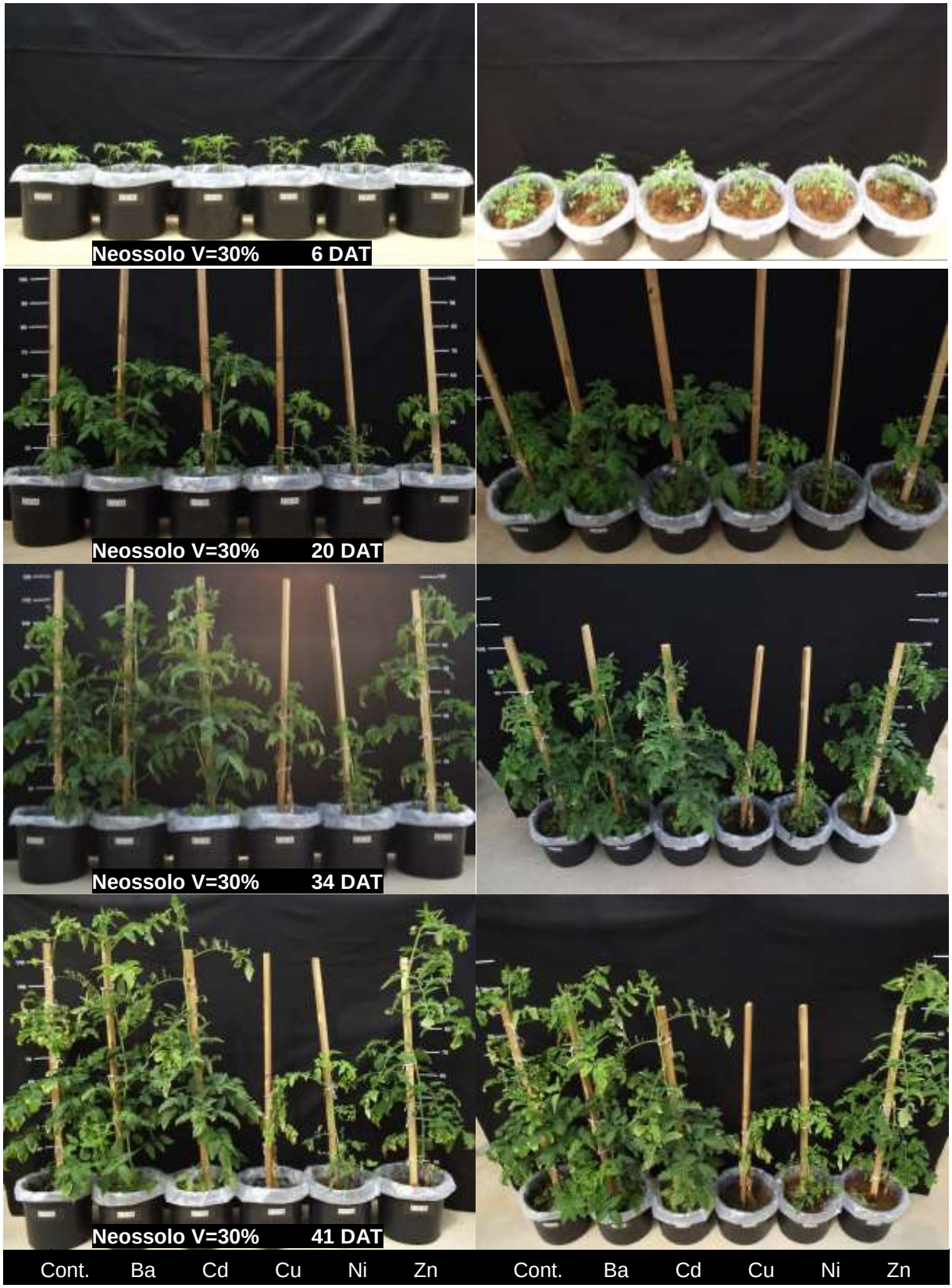
[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; p n d, *, **: plantas não desenvolveram, (n=2) e (n=1), respectivamente

Apêndice C.11 - Análise de Variância para as variáveis “Carbono interno” (Ci), “condutância estomática” (gs), “Transpiração” (E) e “Temperatura do limbo foliar” (Temp.) na cultura do girassol

Fator de Variação	C_i (µmol mol^{-1})		g_s (mol m^{-2} s^{-1})		E (mmol m^{-2} s^{-1})		Temp. (ºC)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	0,54 ^{ns}	5	0,59 ^{ns}	5	0,54 ^{ns}	5	0,41 ^{ns}
Solo	1	25,12 ***	1	34,37 ***	1	47,94 ***	1	27,09 ***
Saturação	1	0,37 ^{ns}	1	6,13 *	1	5,78 *	1	3,16 ^{ns}
Bloco	2	12,16 ***	2	4,67 *	2	3,40 *	2	8,38 ***
Elemento*Solo	5	0,41 ^{ns}	5	0,23 ^{ns}	5	0,37 ^{ns}	5	0,66 ^{ns}
Elemento*Saturação	5	4,40 **	5	2,64 *	5	3,85 **	5	1,63 ^{ns}
Solo*Saturação	1	3,85 ^{ns}	1	5,08 *	1	4,19 *	1	3,56 ^{ns}
Elemento*Solo *Saturação	5	6,35 ***	5	4,90 **	5	4,87 **	5	4,07 **
Erro	46		46		46		46	
Total corrigido	71		71		71		71	
CV (%)		15		32		21		2
Média geral		260,81		0,70		8,48		29,54
Nº de observações		64		64		64		64

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns}, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice D - Cultura do Tomate



Apêndice D.1 - Tomate cultivado no Neossolo com 30% de saturação por bases, 6, 20, 34 e 41 dias após o transplante (DAT). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas

Apêndice D.2 - Tomate cultivado no Neossolo com 70% de saturação por bases, 6, 20, 34 e 41 dias após o transplante (DAT). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas

Apêndice D.3 - Tomate cultivado no Latossolo com 30% de saturação por bases, 6, 20, 34 e 41 dias após o transplante (DAT). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas

Apêndice D.4 - Tomate cultivado no Latossolo com 70% de saturação por bases, 6, 20, 34 e 41 dias após o transplante (DAT). A imagem da esquerda representa a vista frontal, enquanto a direita representa a vista superior, nas mesmas datas

Apêndice D.5 - Análise de Variância para as variáveis “matéria seca das raízes”, “matéria seca da parte aérea” e “matéria seca dos frutos” na cultura do tomate

Fator de Variação	Matéria seca das raízes (g)		Matéria seca da parte aérea (g)		Matéria seca dos frutos (g)	
	GL	Fc	GL	Fc	GL	Fc
Elemento	5	2,416 ns	5	2,722 *	5	1,534 ns
Solo	1	14,869 ***	1	162,471 ***	1	34,458 ***
Saturação	1	13,166 ***	1	92,937 ***	1	13,128 ***
Bloco	2	7,756 **	2	1,098 ns	2	5,913 **
Elemento*Solo	5	3,091 *	5	3,063 *	5	0,751 ns
Elemento*Saturação	5	2,381 ns	5	1,958 ns	5	0,366 ns
Solo*Saturação	1	7,383 **	1	25,112 ***	1	4,666 *
Elemento*Solo *Saturação	5	0,442 ns	5	0,516 ns	5	0,890 ns
Erro	46		46		46	
Total corrigido	71		71		71	
CV (%)		39		15		30
Média geral		4,89		48,50		13,23
Nº de observações		72		72		72

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ns, *, **, ***: representam a ausência de significância e significância à 5, 1 e 0,1%, respectivamente

Apêndice D.6 - Matéria seca das raízes do tomate em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 70%	Média	V = 30%	V = 70%	Média	
	g						
Controle	4,38	6,47	5,42 aA	5,80	6,84	6,32 aA	5,87
Bário	5,09	7,12	6,10 aA	6,27	3,52	4,90 aA	5,50
Cádmio	1,91	6,65	4,28 abA	4,79	6,59	5,69 aA	4,99
Cobre	2,28	4,13	3,20 abA	5,59	4,16	4,87 aA	4,04
Níquel	0,54	2,41	1,48 bB	5,66	6,07	5,86 aA	3,67
Zinco	1,30	5,92	3,61 abB	5,20	8,60	6,90 aA	5,26
Média	2,58 bB	5,45 aA	4,02 B	5,55 aA	5,96 aA	5,76 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice D.7 - Matéria seca da parte aérea do tomate em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 70%	Média	V = 30%	V = 70%	Média	
	g						
Controle	31,30	51,51	41,40 aB	59,25	68,70	63,98 aA	52,69 a
Bário	33,88	51,46	42,67 aB	54,72	51,56	53,14 aA	47,90 ab
Cádmio	31,16	53,06	42,11 aB	58,04	63,94	60,99 aA	51,55 ab
Cobre	23,56	47,89	35,73 abB	53,28	66,58	59,93 aA	47,83 ab
Níquel	11,63	42,28	26,95 bB	56,98	61,52	59,25 aA	43,10 b
Zinco	21,94	54,36	38,15 abB	49,47	65,90	57,68 aA	47,92 ab
Média	25,58 bB	50,09 aB	37,84 B	55,29 bA	63,03 aA	59,16 A	

Letras minúsculas comparam as médias dentro da mesma coluna; letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey p<0,05

Apêndice D.8 - Massa seca dos frutos do tomate em função da adição de metais em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo			Latossolo			Média
	V = 30%	V = 70%	Média	V = 30%	V = 70%	Média	
	g						
Controle	10,27	13,74	12,01	12,52	17,52	15,02	13,51
Bário	10,49	15,08	12,77	17,97	17,56	17,77	15,28
Cádmio	8,87	13,30	11,08	16,32	15,92	16,12	13,60
Cobre	6,51	14,82	10,67	18,09	15,03	16,56	13,61
Níquel	2,91	10,10	6,50	13,67	17,52	15,59	11,05
Zinco	7,48	12,08	9,78	13,22	16,48	14,85	12,31
Média	7,75 bB	13,19 aB	10,47 B	15,30 aA	16,67 aA	15,98 A	

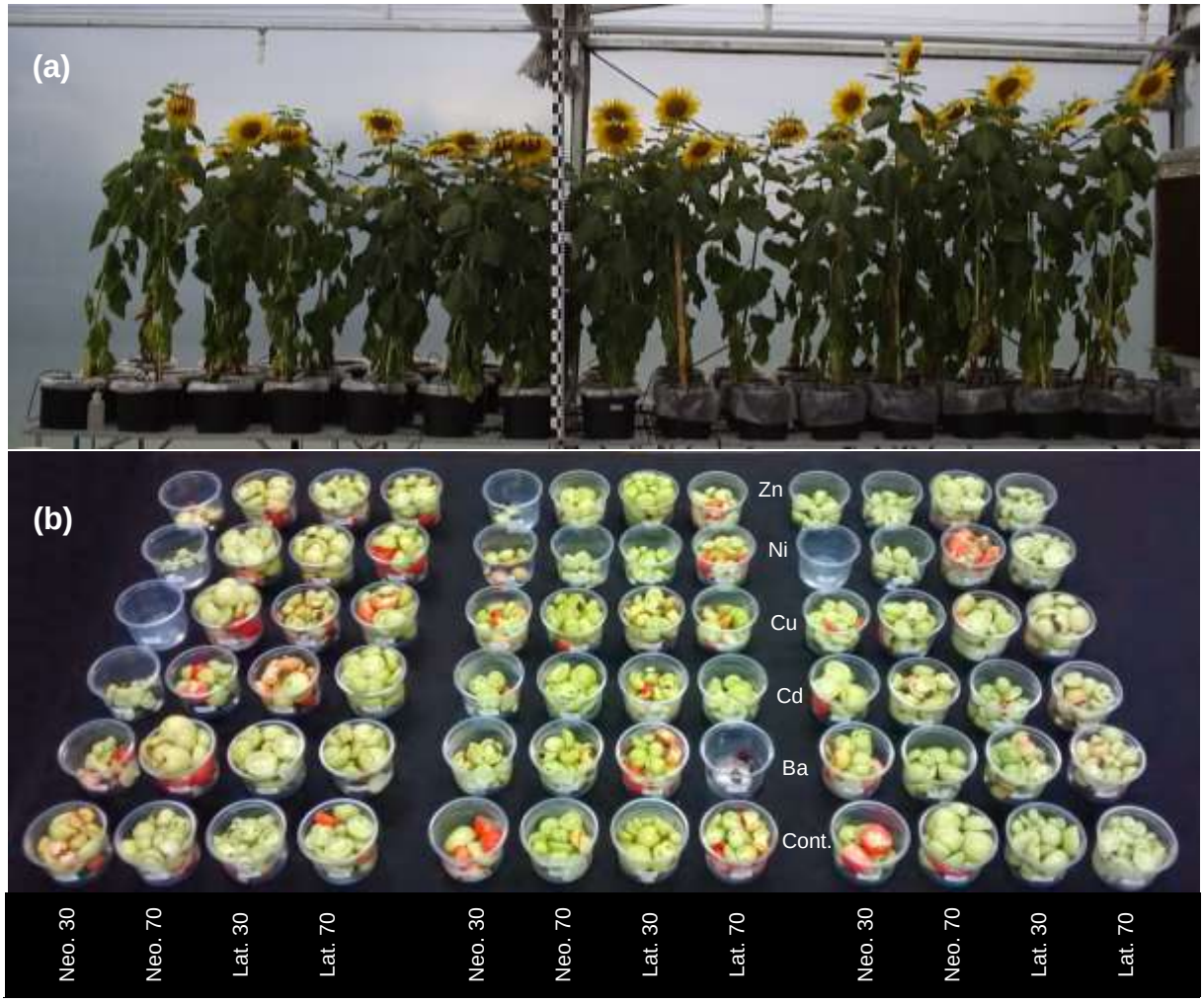
Letras minúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, entre as saturações para cada solo; letras maiúsculas comparam as médias, na mesma linha, entre os solos com as mesmas saturações; letras maiúsculas sublinhadas comparam as médias, na mesma linha, para cada solo. Teste de Tukey $p<0,05$

Apêndice D.9 - Teores médios[1] de bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) acumulados nas raízes, colmo, folhas e frutos do tomate e suas concentrações em massa seca, para as raízes, colmos+folhas e frutos do tomate cultivado em dois solos e duas saturações por bases (V)

Tratamento	Neossolo		Latossolo	
	V = 30%	V = 70%	V = 30%	V = 70%
	Teor acumulado em toda a planta, mg			
Bário	45,0 ± 13,8	45,6 ± 1,8	32,0 ± 11,6	14,8 ± 8,2
Cádmio	0,9 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Cobre	1,8 ± 1,3	2,7 ± 1,0	1,7 ± 0,3	1,3 ± 0,2
Níquel	2,8 ± 1,7	6,4 ± 0,5	3,8 ± 1,3	1,5 ± 0,4
Zinco	25,9 ± 2,9	46,9 ± 3,9	34,0 ± 7,1	25,8 ± 3,6
	Concentração nas raízes, mg kg^{-1}			
Bário	5400,2 ± 1409,1	3938,8 ± 809,3	2481,8 ± 650,3	789,3 ± 277,2
Cádmio	15,7 ± 15,4	21,9 ± 4,2	6,9 ± 1,3	7,5 ± 1,8
Cobre	416,0 ± 80,2	331,5 ± 93,7	113,4 ± 20,1	82,7 ± 15,6
Níquel	337,2 ± 217,2	329,8 ± 47,2	136,8 ± 89,7	66,1 ± 43,0
Zinco	2011,0 ± 1719,1	1999,2 ± 237,1	1146,7 ± 481,7	796,6 ± 136,7
	Concentração nos colmos e folhas, mg kg^{-1}			
Bário	511,0 ± 67,7	351,2 ± 39,7	273,7 ± 13,5	217,8 ± 38,7
Cádmio	25,6 ± 2,1	20,4 ± 0,5	10,2 ± 2,8	9,4 ± 1,7
Cobre	37,0 ± 16,0	21,8 ± 1,6	15,7 ± 1,1	12,2 ± 1,8
Níquel	275,2 ± 151,8	129,1 ± 29,9	43,5 ± 5,1	14,3 ± 2,6
Zinco	1059,5 ± 254,7	635,9 ± 62,9	536,3 ± 115,0	280,1 ± 38,1
	Concentração nos frutos, mg kg^{-1}			
Bário	7,1 ± 2,6	13,3 ± 14,0	10,6 ± 4,5	7,1 ± 1,3
Cádmio	2,4 ± 1,3	2,8 ± 0,6	1,3 ± 0,3	1,4 ± 0,0
Cobre	9,5 ± 0,0*	12,2 ± 0,9	9,7 ± 1,1	13,1 ± 4,0
Níquel	55,2 ± 10,3*	44,1 ± 8,9	28,1 ± 8,1	10,8 ± 2,3
Zinco	37,3 ± 16,2	33,3 ± 2,1	58,4 ± 5,9	32,5 ± 2,9

[1]Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; *: (n=2)

Apêndice E - Visão geral das culturas do Girassol e Tomate



Apêndice E - Girassol 61 dias após a semeadura (a) e os frutos do tomateiro 67 dias após o transplante (b). Obs: para imagem (b), os metais estão separados por linha e indicados como zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu), cádmio (Cd), bário (Ba) e controle (Cont.); os solos estão separados por coluna com suas respectivas saturações por bases, sendo o Neossolo (Neo.) e o Latossolo (Lat.); nos potes já existiam frutos secos de coletas anteriores.