

Disponibilidade de cádmio e zinco em Latossolo Amarelo Distrófico contaminado⁽¹⁾

Antonio Rodrigues Fernandes⁽²⁾; Deyvison Andrey Medrado Gonçalves⁽³⁾; João Roberto Rosa e Silva⁽³⁾; Viviane Escaleira⁽⁴⁾

⁽¹⁾Trabalho executado com recursos financeiros do CNPQ

⁽²⁾Professor Associado III; Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA – Belém - PA; antonio.fernandes@ufra.edu.br; ⁽³⁾Discente do PPG em Agronomia; Universidade Federal Rural da Amazônia - UFRA; Belém – PA; ⁽⁴⁾Técnica da Embrapa Solos, Rio de Janeiro

RESUMO: Metais pesados ocorrem naturalmente nos solos ou são introduzidos nos ecossistemas a partir de atividades antrópicas. O monitoramento dos teores disponíveis, utilizando métodos adequados para cada elemento, serve de subsídio para uma tomada de decisão mais acertada, quando os valores de prevenção e/ou investigação são atingidos. O objetivo foi avaliar a fitodisponibilidade de cádmio (Cd) e zinco (Zn), a partir da extração com soluções de Mehlich 1 e DTPA. Foram aplicadas as doses dos metais considerando os valores de prevenção, investigação e duas vezes o valor de investigação de cada metal. As soluções de Mehlich 1 e DTPA proporcionaram relação altamente significativa entre o Cd e Zn extraídos e o aplicados no solo. Maiores teores dos metais foram recuperados pela solução de Mehlich 1, porém apresentou alta correlação com pelo DTPA.

Termos de indexação: Teores disponíveis, Extratores, Metais pesados.

INTRODUÇÃO

O solo é um meio que possui diversas funções vitais para manutenção da vida, uma das principais é a produção de alimentos (Hu et al., 2013). No entanto, em diversas partes do mundo a contaminação do solo por metais pesados tem se tornado um problema cada vez mais comum, e a maior preocupação deve ser em relação às áreas agricultáveis (Melo et al., 2011).

Além da ocorrência natural, os metais pesados podem ser adicionados pelo uso contínuo e intensivo de insumos agrícolas, deposição de resíduos urbanos e industriais, rejeitos da mineração de Zn (poluição por Zn). A partir da disposição no os metais se acumulam principalmente na camada superficial, tornando-se disponível para absorção pelas plantas.

Para isso o monitoramento de fontes de contaminação e dos teores de metais é fundamental para a manutenção da qualidade do solo em relação a sua função agrícola, ecológica e para a segurança alimentar (Campos & Guilherme, 2007; Mendes et al., 2010).

A fitodisponibilidade é controlada por um conjunto complexo de processos biológicos,

químicos e suas interações. Varia em função da espécie vegetal e atributos do solo, assim como por fatores externos como clima, manejo e atividades antrópicas (Li et al., 2006; Bose et al., 2008).

O Cd é considerado um dos metais pesados com maior poder ecotóxico, em especial por apresentar efeitos deletérios em inúmeros processos biológicos de animais, plantas e seres humanos (Kabata-Pendias, 2010).

O zinco (Zn) é um elemento muito comum na crosta terrestre, que segundo Kabata – Pendias (2010) é naturalmente disponibilizado em função do processo de intemperismo de rochas que possuem o elemento em sua estrutura, como é o caso da esfalerita (67% de Zn) e a zincita (92% de ZnO).

O objetivo foi determinar a fitodisponibilidade e de Cd e Zn, em um Latossolo Amarelo Distrófico, textura muito argilosa, a partir de dois extratores.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em casa de vegetação na Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém – PA. Foi utilizado como substrato um Latossolo Amarelo Distrófico, textura muito argilosa, coletado em área adjacente a rodovia PA - 256 (2°58'49" S e 47°24'32" W), no município de Paragominas, região Nordeste do estado do Pará. O solo foi cultivado com mudas de paricá (*Schizolobium amazonicum*) durante 90 dias.

Baseado na análise preliminar da fertilidade do solo (Tabela 1) fez-se a correção da acidez pelo método de saturação por bases utilizando calcário dolomítico (PRNT 90%), com objetivo de atingir 60% de saturação por bases (V) (Raij, 1991). O solo foi umedecido para que fossem preenchidos 70% do volume total de poros. A capacidade de campo foi calculada de acordo com metodologia descrita por Salvador (2011). Após isso o solo permaneceu incubado em sacos fechado por 60 dias, sendo homogeneizados a cada dois dias.

O experimento foi conduzido sob um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2 x 4, com quatro repetições totalizando, 32 unidades experimentais. Os fatores foram dois métodos de extração (Mehlich 1 e DTPA) e tratamentos com Cd (controle; 1,3; 3,0 e 6,0 mg

kg^{-1}) e Zn (controle; 300, 450 e 900 mg kg^{-1}), adicionados com soluções preparadas a base de sal puro para análise de cloreto de cádmio e cloreto de zinco. As doses foram definidas de acordo com os valores de qualidade do solo, dispostos na resolução nº 420 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). O conteúdo dos vasos depois de contaminados permaneceu 60 dias em repouso para que as reações entre os metais. Após este período foi realizada a adubação de plantio com 10 g/vaso da fórmula NPK (06-30-06). A recomendação de adubação foi realizada a partir da metodologia descrita por Barros, Neves e Novais (2005).

As amostras de solo após o cultivo foram coletadas, secas ao ar e tamisadas em malha de 2 mm de abertura e em seguida em peneiras com abertura de 0,149 mm (100 mesh), sendo reservadas em potes plásticos esterilizados.

A determinação dos teores totais de Cd e Zn foi realizada pelo método EPA 3051 (USEPA < 1996). Foi pesado 0,5 g de TFSa em frascos de alta pressão de polietileno modificado (PTFE) e adicionado 10 mL de HNO_3 concentrado (65% PA) e submetido a digestão em microonda cujo aquecimento foi dividido em duas etapas: 5:30 min de rampa e 4:30 min com temperatura constante de $175 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma potência de 1400 w (Perkin Elmer, Multiwave 3000). Procedeu-se filtragem em papel quantitativo faixa azul.

Para determinação dos teores disponíveis pelo extrator Mehlich 1 procedeu-se da seguinte forma: transferiu-se 5 cm^3 de solo para erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se em seguida 25 mL de solução extratora duplo-ácida. Na sequência Os frascos passaram por agitação de 5 min em um agitador orbital a 176 rpm, em seguida filtragem em papel quantitativo para obtenção do extrato límpido. Na extração com a solução DTPA a pH 7,3 obedeceu os seguintes procedimentos: transferiu-se 10 cm^3 de solo para erlenmeyer de 125 mL adicionando-se em seguida 20 mL de solução extratora, submeteu-se a agitação por 120 min em um agitador orbital a 200 rpm. Imediatamente procedeu-se a filtragem com papel faixa azul, para obtenção do extrato límpido (Donagema et al., 2011).

Todas as determinações foram realizadas em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP – OES) (Perkin Elmer, Optima 3000). Os dados obtidos submetidos à análise de regressão e correlação pelo programa Assistat 7.6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Cd e Zn determinados por Mehlich 1 (Figuras 1A e 1C) e DTPA (Figuras 1B e 1D),

aumentaram de forma linear em razão das doses desses elementos aplicadas no solo. Aumentos do teor de Zn no solo em função das doses aplicadas também foram observados por Rodrigues et al. (2012) em estudo com mudas clonais de eucalipto, cultivadas em solos do cerrado.

Maior quantidade de metais pesados foi extraída a partir da solução de Mehlich 1 (M1), para ambos os metais, em comparação a extração obtida por DTPA. A maior eficiência na extração por Mehlich 1, ocorre em função da sua acidez elevada, que possivelmente é responsável pela solubilização de parte do Zn adsorvido em óxidos (SILVA; LEVY; VITTI, 2012). Por outro lado, o DTPA por ser um extrator alcalino, não apresenta capacidade de extrair o Zn adsorvido nos óxidos. Em um Latossolo Vermelho Distrófico, Ortiz et al. (2007), comparando a eficiência entre os extratores Mehlich 1 e DTPA para Zn, Cu e Mn, observaram que a solução de Mehlich 1 expressou a maior quantidade de extração.

Em experimento realizado por Oliveira et al. (2008), em solos do Rio Grande do Norte, foram avaliados cinco extratores de Cd (Mehlich 1, Mehlich 3, DTPA –TEA, CaCl_2 e água régia), a solução de Mehlich 1, apresentou a maior capacidade de recuperação entre as soluções listadas como extratoras de teores disponíveis de metais pesados.

A solução extratora de Mehlich 1 apresentou maiores porcentagens de recuperação de metais pesados do que a solução de DTPA, em relação ao teor total do metal no solo para todas as doses avaliadas, com exceção apenas do tratamento controle de Cd (Tabela 1).

Quando os teores disponíveis de Cd e Zn no solo extraídos pelas soluções de Mehlich 1 (Figura 2A) e DTPA (Figura 2B) os foram correlacionados, estas foram altamente significativas ($p < 0,01$), demonstrando eficácia equivalente, para predição desses elementos na fração do solo. Avaliando a eficiência de extração de Cd, Cr e Pb em Latossolo Vermelho Eutroférico tratado com lodo de esgoto, a partir da análise de correlação entre os teores extraídos do solo com os obtidos das plantas, Macedo et al. (2012) aponta a solução de Mehlich 1 como mais eficiente na predição da fitodisponibilidade dos elementos avaliados.

Em estudo recente de solos sob vegetação natural, no entorno do trecho Paraense da rodovia Transamazônica, Souza (2013) avaliou a eficiência dos extratores Mehlich 1, Mehlich 3 e DTPA para teores disponíveis de metais e encontrou correlações significativas entre os extratores. Neste estudo foi observado que o Mehlich 1 é o mais recomendado para predição de teores disponíveis de Cu, Zn, Mn, Co, Cd e Ba, pois o mesmo apresenta maior simplicidade na utilização e já é



comumente encontrado na rotina laboratorial para extração de P disponível e K trocável.

CONCLUSÕES

As soluções de Mehlich 1 e DTPA apresentaram relação altamente significativa entre o Cd e Zn extraídos e o aplicados no solo.

Maiores teores de Cd e Zn foram recuperados pela solução de Mehlich 1.

As soluções de Mehlich 1 e DTPA apresentaram alta correlação na extração de Cd e Zn no solo contaminado.

REFERÊNCIAS

- BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L. & NOVAIS, R.F. Recomendação de fertilizantes minerais em plantios de eucalipto, p.135-165. In: GONÇALVES, J. L. M.; BENEDETTI. (Eds.). Nutrição e fertilização florestal. v.2. Instituto de Pesquisas Florestais, Piracicaba, São Paulo, 2005.
- BOSE, S.; JAIN, A.; RAI, V. & RAMANATHAN, A L. Chemical fractionation and translocation of heavy metals in *Canna indica* L. grown on industrial waste amended soil. *Journal of hazardous materials*, v. 160, n. 1, p. 187-93, 2008.
- CAMPOS, M.; GUILHERME, L.; ANTUNES, A. et al. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 31, n. 1, p. 1311-1318, 2007.
- CUNHA, K. P. V. DA; NASCIMENTO, C. W. A. DO; et al. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, n. 4, p. 1319-1328, 2008.
- DONAGEMA, G.K.; CAMPOS, D.V.B. de; CALDERANO, S.B. & TEIXEIRA, W.G. Manual de métodos de análises do solo. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p.
- HU, J.; WU, F.; WU, S. et al. Phytoavailability and phytovariety codetermine the bioaccumulation risk of heavy metal from soils, focusing on Cd-contaminated vegetable farms around the Pearl River Delta, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 91, p. 18-24, 2013.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC press, 2010. 505 p.
- LI, S.; LIU, R.; WANG, M. et al. Phytoavailability of cadmium to cherry-red radish in soils applied composted chicken or pig manure. *Geoderma*, v. 136, n. 1-2, p. 260-271, 2006.
- MACEDO, F. G. DE; MELO, W. J. DE; MERLINO, L. C. S. et al. Acúmulo e disponibilidade de cromo, cádmio e chumbo em solos tratados com lodo de esgoto por onze anos consecutivos. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 33, n. 1, p. 101-114, 2012.
- MELO, L. C. A.; ALLEONI, L. R. F.; CARVALHO, G. & AZEVEDO, R. A. Cadmium- and barium-toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 174, n. 5, p. 847-859, 2011.
- MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W.A. et al. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 14, n. 8, p. 791-796, 2010.
- ORTIZ, F.; BRITO, O.; BORKERT, C. Extratores para a quantificação de zinco, cobre e manganês em solo arenoso. *Scientia Agraria*, v. 8, n. 1, p. 95-98, 2007.
- RAIJ, B. V. Fertilidade do solo e adubação. São Paulo: Agronômica Ceres; Piracicaba: POTAFOS, 1991. 343p.
- RODRIGUES, F. A. V.; BARROS, N. F. DE; NEVES, J. C. L. et al. Disponibilidade de zinco para mudas de eucalipto em solos de Cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 36, n. 1, p. 1249-1257, 2012.
- SALVADOR, J.T.; CARVALHO, T. C. & LUCCHESI, L. A. C. Relações cálcio e magnésio presentes no solo e teores foliares de macronutrientes. *Revista Acadêmica Ciências Agrárias e Ambientais*, v. 9, n. 1, p. 27-32, 2011.
- SILVA, M.; LEVY, C. & VITTI, G. Availability of heavy metals in contaminated soil evidenced by chemical extractants. *Revista Ceres*, v. 59, n. 3, p. 406-413, 2012.
- SOUZA, E. S. de. Atributos dos solos do estado do Pará e teores naturais de Elementos potencialmente tóxicos em solos no entorno da Rodovia transamazônica, Amazônia-Oriental. 65 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2013.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Soil screening guidance: technical background document. Washington DC: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.

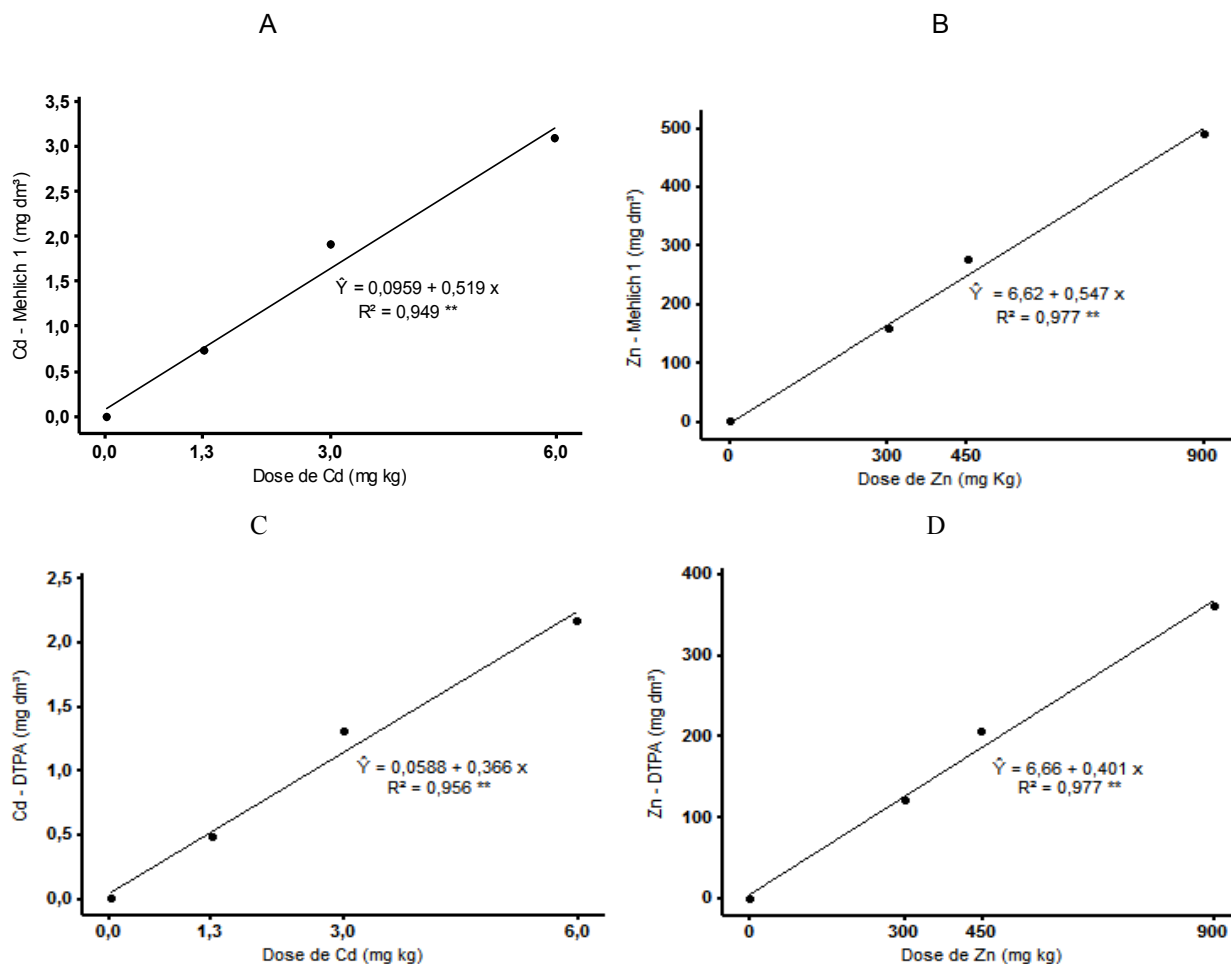


Figura 1 - Teores de Cd e Zn extraídos por Mehlich 1 e DTPA em solo cultivado com paricá (A e C) e eucalipto (B e D), respectivamente, em função das doses de cada elemento. ** = $p < 0,01$.

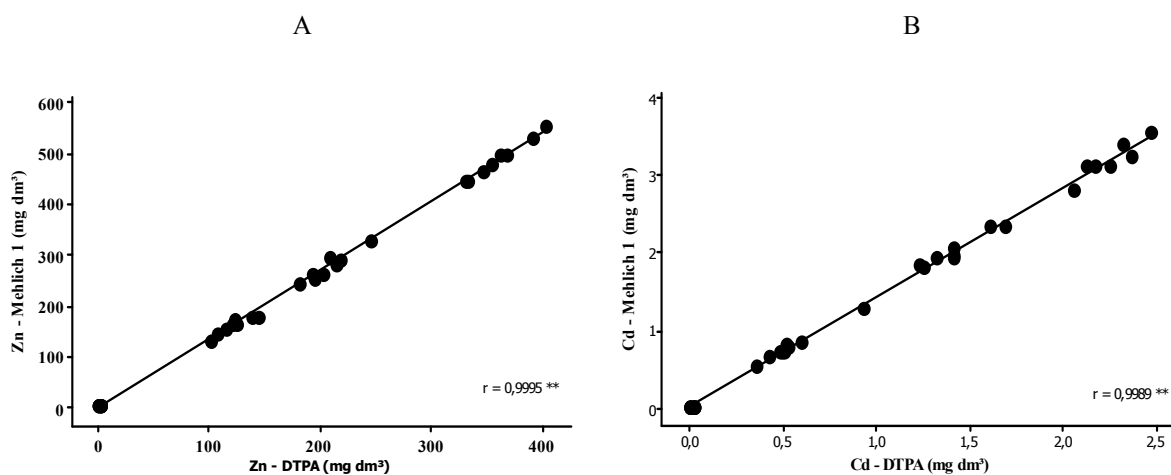


Figura 2 – Correlação entre os teores de Cd e Zn extraídos por Mehlich 1 (A) e DTPA (B), em solo cultivado com paricá. ** = $p < 0,01$.

Tabela 4. Porcentagem de recuperação de Cd e Zn em relação aos teores totais no solo.

Extratores	Cádmio				Zinco			
	Controle	D1	D2	D3	Controle	D1	D2	D3
	%							
Mehlich 1	0,33	38,72	66,03	76,04	17,92	93,27	98,49	98,69
DTPA	0,93	26,04	45,79	53,62	15,57	70,12	73,50	72,48