



EFICIÊNCIA DE EXTRATORES DE BÁRIO EM LATOSSOLO CONTAMINADO COM SAIS DE DIFERENTES SOLUBILIDADES E CULTIVADO COM SORGO

Ana Paula G. **Massucato**¹; Bárbara Z. **Ramos**²; Aline R. **Coscione**³

Nº 14101

RESUMO – *Objetivou-se com o projeto de pesquisa avaliar a eficiência de diferentes extratores para o Bário (Ba) em solo contaminado com BaSO₄ (SB) e BaCl₂ (CB), a correlação entre os teores de Ba nas folhas diagnósticas e a sensibilidade do teste de Neubauer com plantas de arroz ao Ba. O solo utilizado foi o Latossolo Vermelho textura média. Os tratamentos foram: testemunha, sem adição de Ba e com fertilização mineral, 150, 300 e 600 mg kg⁻¹ Ba na forma de BaSO₄ ou de BaCl₂ e cultivados com sorgo. Aos 56 e aos 101 dias após o transplante das mudas (DAT) foram realizadas as amostragens de solo, no qual foram realizadas extrações de Ba com soluções Mehlich-3, cloreto de amônio 1 mol L⁻¹, ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹, acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 7,0 e cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ e com resina de troca iônica. Nas mesmas amostras foram determinados os teores totais de Ba por meio da digestão das mesmas em forno de micro-ondas segundo método 3051A. Em todos os extratos os teores foram determinados em ICP-OES. Dos extratores avaliados nos tratamentos a resina e o ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ foram os métodos mais eficientes em avaliar a disponibilidade de Ba para o sorgo. O extrator EPA apresentou baixa eficiência na avaliação da disponibilidade de Ba para a planta. O arroz cultivado no solo contaminado com BaCl₂ e BaSO₄ nos doses 150, 300 e 600 mg kg⁻¹, não apresentou quaisquer sintomas visíveis de deficiência nutricional ou toxicidade causada pelo Ba.*

Palavras-chaves: extratores químicos, metal pesado, solo contaminado.

1 Autora, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, PUCC, Campinas-SP; ana_massucato@hotmail.com.

2 Colaboradora: Pós-Doutoranda do IAC, Campinas-SP.

3 Orientadora: Pesquisadora do IAC, Campinas -SP; aline@iac.sp.gov.br.



ABSTRACT- *The objective of the research project to evaluate the efficiency of different extractants for Ba in soil contaminated with BaSO₄ (SB) and BaCl₂ (CB), and the difference between the solubility of salts, the correlation between the concentrations of Ba in leaves diagnostic, the extracted soil by extracting and exploiting the available soil Ba by rice plants. The resin was extracted would most exchangeable forms of Ba and the EPA who else was extracted forms available in both samples collected at 56 and 101 in the DTA. Samples in which SB is used regardless of the extractor used, the content of Ba have been always lower, because of its low solubility, compared with the samples CB. The non-significant correlation with the extractor calcium chloride 0.01 mol L⁻¹ in samples with CB and hydrochloric Extractor 0.1 mol L⁻¹ acid in samples with SB is due to the low content of Ba in soil extracted by these extractors. Of extractants in treatments BC, the EPA, the resin and Mehlich-3 were the most efficient methods to assess the availability of Ba for sorghum. The Mehlich-3 solutions, ammonium chloride 1 mol L⁻¹, calcium chloride 0.01 mol L⁻¹, EPA evaluated the availability and resin from Ba to plants in soils with SB. Rice grown in soil contaminated with CB and SB in doses 150, 300 and 600 mg kg⁻¹, showed no visible symptoms of nutrient deficiency or toxicity caused by Ba.*

Key-words: chemical extractors, heavy metal, contaminated soil.

1. INTRODUÇÃO

A solubilização do Ba, com conseqüente liberação de Ba²⁺ para a solução do solo pode ocorrer em condições ácidas, em ambientes de extrema redução e/ou devido a atuação de microrganismos, como algumas bactérias (Magalhães et al., 2011). Em contrapartida, o Ba pode precipitar na forma de sulfato e/ou carbonato em condições de pH neutro ou alcalino, reduzindo assim sua disponibilidade para as plantas, os riscos de lixiviação e os efeitos nocivos à saúde (Abreu et al., 2012). Ele pode entrar na cadeia alimentar humana por meio do consumo de alimentos e/ou água, já que sua absorção pelas raízes das plantas e o seu transporte para a parte aérea pode aumentar a exposição de humanos e animais ao Ba através do consumo de vegetais ou forragem, respectivamente.

Por esse motivo é importante considerar que as diferenças de solubilidade entre os compostos de Ba podem refletir em diferentes ou ausência de efeitos tóxicos nas plantas, considerando também as diferenças existentes entre as espécies vegetais. Devido à pequena quantidade de informações sobre o tema, é importante que sejam desenvolvidos novos estudos para que o destino ambiental do Ba seja melhor caracterizado, determinando sua distribuição no solo e



nas plantas para, assim, definir a importância do seu acúmulo na cadeia alimentar para a saúde humana. Uma série de extratores vem sendo utilizados para estimar a quantidade de elementos disponíveis para as plantas, e normalmente esses extratores estão bem estabelecidos para diversos elementos nutrientes, mas existem poucas informações para alguns elementos tóxicos, como é o caso do Ba. Por isso é necessário que sejam testados o maior número possível de extratores para estabelecer qual é o mais indicado para a determinação do Ba fitodisponível.

Diante disso, o presente trabalho objetivou avaliar a eficiência de diferentes extratores para o Bário (Ba) em solo contaminado com BaSO_4 (SB) e BaCl_2 (CB), a correlação entre os teores de Ba nas folhas diagnósticas e a sensibilidade do teste de Neubauer com plantas de arroz ao Ba.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Solo

O solo utilizado foi o Latossolo Vermelho textura média, coletado na Fazenda de Ensino e Pesquisa da FCAV/UNESP na camada 0-20 cm. Proveniente da tese de Merlino (2013), UNESP Jaboticabal, com os seguintes tratamentos: B0= testemunha, sem adição de Ba e com fertilização mineral,- SB1= 150 mg kg^{-1} Ba na forma de BaSO_4 ,- SB2= 300 mg kg^{-1} Ba na forma de BaSO_4 ,- SB3= 600 mg kg^{-1} Ba na forma de BaSO_4 ,- CB1= 150 mg kg^{-1} Ba na forma de BaCl_2 ,- CB2= 300 mg kg^{-1} Ba na forma de BaCl_2 ,- CB3= 600 mg kg^{-1} Ba na forma de BaCl_2 e cultivados com sorgo.

Aos 56 e aos 101 dias após o transplante das mudas (DAT), foi realizada as amostragens de solo. Nas amostras de solo foram realizadas extrações de Ba com soluções Mehlich-3, cloreto de amônio 1 mol L^{-1} , ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} , acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 7,0 e cloreto de cálcio 0,01 mol L^{-1} e com resina de troca iônica. Nas mesmas amostras foram determinados os teores totais de Ba por meio da digestão das mesmas em forno de micro-ondas segundo método 3051A. Os teores totais e extraíveis de Ba foram determinados em ICP-OES.

2.2 Avaliação da absorção de Ba pelas plantas

A avaliação do aproveitamento do Ba disponível no solo pelas plantas foi realizada utilizando-se o método de Neubauer (Catani & Bergamin Filho, 1961) nas amostras obtidas aos 56 e 101 DAT. O delineamento usado foi em blocos casualizados com quatro repetições. As quantidades germinadas e o tamanho das plantas de arroz foram submetidos à análise de variância. Não foi possível analisar a absorção de Ba pelas plantas de arroz devido a pouca quantidade de matéria seca obtida.



2.5 Análises dos resultados

Para o teste com extratores foram estabelecidas regressões lineares entre os teores extraídos de Ba pelos métodos em estudo e a quantidade acumulada de Ba pelas folhas diagnósticas das plantas de sorgo. Para o experimento com Neubauer as comparações das médias foram realizadas pelo teste de Tukey, adotando-se valores de $p \leq 0,05$ como critério de significância de F e de diferença entre médias. Os dados foram processados utilizando-se o software SISVAR 5.1 Build 72.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação dos extratores

A correlação foi feita para os teores de Ba encontrados nas folhas diagnósticas, no entanto, a amostragem e posterior análise dessas folhas foram feitas apenas aos 56 DAT e portanto os dados que se seguem são para os solos coletados aos 56 DAT em todos os tratamentos B0, CB1, CB2, CB3, SB1, SB2 e SB3.

Como os teores de Ba extraídos por acetato de amônio (pH 7,0) foram sempre iguais a 0,63 mg kg⁻¹, não foi possível realizar a correlação desses teores com os da planta, portanto a correlação somente foi realizada com os demais extratores testados.

A presença do metal pesado no solo não significa que ele está numa forma prontamente assimilável pelas plantas. Portanto, para determinar a fração do elemento no solo que está à disposição das plantas são utilizados os extratores químicos, cuja eficiência está relacionada ao grau de correlação entre as quantidades extraídas do solo e as absorvidas pelas plantas, uma vez que a seleção de um extrator na determinação da disponibilidade de um elemento no solo baseia-se num extrator padrão: a planta.

Os extratores EPA 3051 e o ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ são hoje utilizados para se determinar o teor total dos metais no solo. Embora os teores totais sejam utilizados para prognosticar a poluição do solo por metais pesados, seu resultado não é suficiente para predizer o quanto desse teor é considerável disponível para as plantas. Segundo Merlino (2013), mesmo que se encontre o Ba em grande concentração, o metal pode não estar fitodisponível. Portanto, o ideal é se utilizar métodos que forneça os teores disponíveis de Ba e não o teor total que tem pouco a dizer sobre a disponibilidade do metal.

A figura 1 apresenta 4 extratores (Resina, Mehlich-3, Cloreto de Amônio e Cloreto de Cálcio), que extraíram o Ba das amostras contaminadas por BaCl₂ (CB). Se observa que todos os extratores



apresentaram correlação (R) significativa com o Ba presente nas folhas diagnósticas. Pode-se dizer que essas soluções extraem as formas mais disponíveis de Ba no solo.

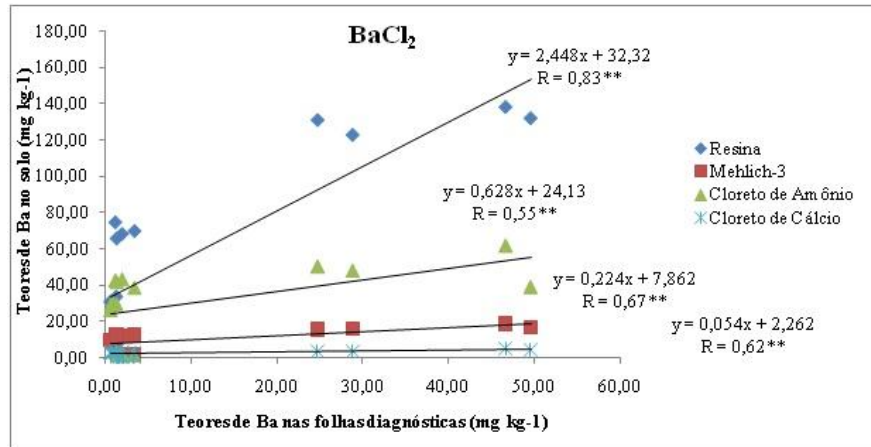


Figura 1. Correlação entre teores disponíveis de Ba pelo extrator Resina, Mehlich-3, Cloreto de amônio e Cloreto de cálcio e teores nas folhas diagnósticas de plantas de sorgo de um Latossolo Vermelho contaminado com BaCl₂ aos 56 dias após o transplante. ** significativo ao nível de 5% de probabilidade

Dos extratores testados, observa-se que foi a resina quem apresentou o maior coeficiente de correlação (R) 0,83, ou seja, o aumento das doses de Ba (0, 150, 300 e 600 mg kg⁻¹) promoveu aumento de seu teor nas folhas diagnósticas, o que foi constatado no trabalho de Merlino (2013), a dose de 600 mg kg⁻¹ de Ba na forma de BaCl₂ proporcionou maior teor do metal nas folhas diagnósticas e acúmulo nas folhas, raízes, colmo e grãos, mas não influenciou na produção de matéria seca.

No entanto, para os mesmo extratores, mas em solo com aplicação de SB, os resultados se apresentaram bem diferentes (Tabela 1). É possível observar que somente o Ba extraído com o Mehlich-3 não apresentou correlação significativa com o Ba presente nas folhas diagnósticas.

Tabela 1. Correlação entre teores de Ba extraído do solo e teores nas folhas diagnósticas de plantas de sorgo de um Latossolo Vermelho contaminado com BaSO₄ aos 56 dias após o transplante de mudas.

Correlação	Coefficiente Correlação (R).	Equação
Teores planta X Resina	-0,7944**	y = -43,3x + 96,3
Teores planta X Mehlich-3	-0,4767 ^{ns}	y = -0,1x + 2,1
Teores planta X Cloreto de amônio	-0,8361**	y = -2,0x + 6,8
Teores planta X Cloreto de cálcio	-0,5135**	y = -0,08x + 0,8

** significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns= não significativo, n=4

A correlação não significativa deve-se ao baixo teor de Ba extraído por esse extrator no solo. Notou-se que nas amostras em que se utilizou como fonte de Ba o BaSO₄ (SB1, SB2 e SB3), os teores de Ba extraídos foram mais baixos as amostras cuja fonte de Ba foi BaCl₂ (CB1, CB2 e CB3). No solo, o SB é relativamente imóvel, pouco biodisponível e apresenta baixíssima solubilidade



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

(Merlino, 2013; Lima et al., 2012) o que portanto, explicaria os baixos teores de Ba extraídos não somente pelo Mehlich-3 como também pelo cloreto de amônio e cloreto de cálcio.

Observa-se na tabela 1, que a resina apresentou R elevado (-0,80), ou seja, ela superestimou o teor de Ba disponíveis nos solos tratados com $BaSO_4$ (SB). Comportamento semelhante foi encontrado no trabalho de Coscione & Berton (2009), ou seja, em seu trabalho verificaram que a resina extraiu conteúdos surpreendentemente altos em relação à baixa quantidade de Ba absorvido pelas espécies testadas, levando a crer que a resina trocadora de íons pode não ser adequada para prever a fitodisponibilidade de Ba presente no solo. Portanto está ocorrendo algum mecanismo na resina que demanda estudos para melhor compreender seu efeito na extração de Ba. No entanto, verificou-se que até a dose 300 mg kg^{-1} (CB2 e SB2) não houve diferença significativa entre as fontes testadas, ou seja, a resina foi capaz de extrair o Ba disponível para a planta mesmo na fonte considerada menos solúvel no solo (SB), já para a maior dose CB3 e SB3 (600 mg kg^{-1}), os teores de Ba disponíveis foi menor nos tratamentos com SB.

Em ordem decrescente os extratores que foram eficientes em avaliar a disponibilidade de Ba para o sorgo foram resina (para todos os tratamentos com CB e para os tratamentos SB até a dose de 300 mg kg^{-1}) > Mehlich-3 > cloreto de cálcio > cloreto de amônio.

A tabela 3 apresenta 2 extratores (EPA e ácido clorídrico), que extraíram o Ba das amostras contaminadas tanto por CB como por SB. Se observa que todos os extratores apresentaram correlação (R) significativa com o Ba presente nas folhas diagnósticas, independentemente da fonte de Ba utilizada. Pode-se dizer que essas soluções extraem as formas totais de Ba no solo.

Tabela 3. Correlação entre teores de Ba extraído pelos diferentes extratores e teores de Ba nas folhas diagnósticas de plantas de sorgo de um Latossolo Vermelho contaminado com $BaCl_2$ (CB) e $BaSO_4$ (SB) aos 56 dias após o transplante de mudas.

Correlação	Coefficiente Correlação	Equação
	<i>BaCl₂-BC</i>	
Teores planta X Ácido clorídrico	0,7249**	$y = 0,03x + 2,7$
Teores planta X EPA	0,7935**	$y = 7,5x + 120$
	<i>BaSO₄-SB</i>	
Teores planta X Ácido clorídrico	0,8606**	$y = 0,45x + 1,37$
Teores planta X EPA	-0,7320**	$y = -157x + 344$

** significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns= não significativo, n=4

Embora se tenha verificado que a extração de Ba pela solução com ácido clorídrico foi menor nos tratamentos cuja fonte de Ba foi $BaSO_4$, a correlação tanto para os tratamentos com BC como para os tratamentos com SB, foi significativa e apresentou coeficientes de correlação elevados (0,73 e 0,86 respectivamente). Portanto, pode-se dizer que é um extrator que avalia adequadamente a disponibilidade de Ba para as plantas em solos com aplicação de tanto de $BaSO_4$ como de $BaCl_2$.

Com relação ao extrator EPA, nos tratamentos cuja a fonte de Ba tenha sido BC, a correlação foi positiva, no entanto para as amostras com aplicação de SB a correlação foi negativa. O extrator HNO_3 extrai a chamada fração reativa, que inclui alguns precipitados, íons adsorvidos a argilas, matéria orgânica, óxidos metálicos amorfos e carbonatos. Uma vez que o Ba esteja retido nessas frações, como foi observado no trabalho de Merlino (2013), esse extrator ácido superestima o teor de Ba no solo apresentado dessa maneira uma correlação negativa com os teores de Ba nas plantas. Além disso, verificou-se que os teores de Ba extraídos pelo EPA foram iguais tanto para a dose de 300 como para a dose 600 mg kg^{-1} independentemente da fonte de Ba aplicada (CB2, SB2, CB3, SB3) e portanto, pode-se dizer que o EPA apresentaram baixa eficiência na avaliação da disponibilidade de Ba para a planta O que já era esperado, uma vez que essa solução é utilizada para determinar o teor total dos metais e não os disponíveis.

3.3 Avaliação da absorção de Ba pelas plantas

O arroz, *Oryza sativa*, cultivado no solo contaminado com BaCl_2 e BaSO_4 nos doses 150, 300 e 600 mg kg^{-1} , não apresentou quaisquer sintomas visíveis de deficiência nutricional ou toxicidade causada pelo Ba, além de apresentarem desenvolvimento semelhante ao das plantas do tratamento testemunha, que recebeu apenas fertilização mineral (Figura 2), o mesmo foi observado no trabalho de Merlino (2013), em plantas de sorgo, (Abreu et al., 2012) em girassol, mamona e nabo forrageiro, de Merlino et al., (2010) em milho e no trabalho de Coscione & Berton (2009) em mostarda, girassol e mamona.



Figura 2. Arroz, *Oryza sativa*, cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com BaCl_2 e BaSO_4

Segundo Merlino (2013), isso por ocorrer por dois motivos: (i) no caso do uso de BaSO_4 , parte dos íons SO_4^{2-} que compõe o sal pode estar livre e ao ser adicionado ao solo se associa ao Ba naturalmente presente no mesmo e o indisponibiliza para a absorção; (ii) as plantas podem apresentar diferentes mecanismos de tolerância ao excesso de metais pesados no solo, como redução do transporte pela membrana, exclusão, formação de peptídeos ricos em grupos tiólicos (fitoquelatinas e metalotioneínas), quelação por ácidos orgânicos e aminoácidos e



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

compartimentalização de metal em estruturas subcelulares, reduzindo a absorção e/ou translocação até determinada concentração do elemento.

Observou-se com relação a quantidade de semente de arroz que germinou e o tamanho médio de cada planta (cm) que não houve diferença estatística entre os tratamentos pelo teste de Tukey. Como a quantidade da parte aérea germinada foi pequena, não foi possível submetê-las à digestão com HNO_3 de acordo com método 3051A.

4. CONCLUSÃO

Dos extratores avaliados nos tratamentos a resina e o ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram os métodos mais eficientes em avaliar a disponibilidade de Ba para o sorgo.

O extrator EPA apresentou baixa eficiência na avaliação da disponibilidade de Ba para a planta.

O arroz cultivado no solo contaminado com BaCl_2 e BaSO_4 nos doses 150, 300 e 600 mg kg^{-1} , não apresentou quaisquer sintomas visíveis de deficiência nutricional ou toxicidade causada pelo Ba.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela bolsa concedida e ao IAC pela oportunidade de estágio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; CANTONI, M.; COSCIONE, A. R.; PAZ-FERREIRO, J. Organic matter and barium absorption by plant species grown in an area polluted with scrap metal residue. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2012, p. 1-7, 2012.

CATANI, R.A.; BERGAMIN FILHO, H. Sobre uma modificação no método de Neubauer. An. **ESALQ**, Piracicaba, v.18, p.287-299, 1961.

COSCIONE, A.R.; BERTON, R.S. Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. **Scientia Agricola**, v.66, n.1, p.59-63, 2009.

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**, v. 35, n. 9, p. 1746-1751, 2012.

MAGALHÃES, M. O. L., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., ZONTA, E., CARVALHO, M. M., TOLÓN-BECERRA, A. Effect of variations in the redox potential of Gleysol on barium mobility and absorption in rice plants. **Chemosphere**, v. 89, p. 121–127, 2012.

MERLINO, L. C. S. **Absorção e liberação de bário por plantas de sorgo cultivadas em solo contaminado com o elemento**. 2013. 85 f. Tese (Tese em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2013.

MERLINO, L.C.S.; MELO, W.J.; MACEDO, F.G. GUEDES, A.C.T.P. RIBEIRO, M.H.; MELO, V.P.; MELO, G.M.P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.2031-2039, 2010.