

PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA E DE GRÃOS POR PLANTAS DE FEIJOEIRO (*Phaseolus vulgaris* L.) CULTIVADAS EM SOLOS TRATADOS COM METAIS PESADOS

Alexandre Vitor Santana de Carvalho*, Ruy Carvalho e Celeste Maria Patto de Abreu

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Antônio Eduardo Furtini Neto

Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras – MG, Brasil

Recebido em 18/5/06; aceito em 11/10/07; publicado na web em 2/4/08

PRODUCTION OF DRY MATERIAL AND GRAINS BY BEAN PLANTS (*Phaseolus vulgaris* L.) CULTIVATED IN SOILS TREATED WITH HEAVY METALS. This work aimed at evaluating the contents of extractable Cd, Pb, Zn and Cu with a solution of DTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid) and to relate them with the production of dry material and grain production of bean plants under two conditions of experimentally contaminated soil materials with Cd, Pb, Cu and Zn: (i) samples of dystrophic red latosol and (ii) humic yellow-red latosol. A decrease in the yield of dry matter was observed for all treatments, if compared with the zero-dose control sample; the grain yield was affected for the soil samples treated with Cd and Cu but only slightly for those treated with Pb and Zn.

Keywords: extractor; dry material; heavy metals.

INTRODUÇÃO

O solo é um componente muito específico da biosfera, pois além de ser um depósito geoquímico de metais contaminantes controla também o transporte das substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota.

A contaminação dos solos, decorrente das altas concentrações de metais pesados, comumente ocorre onde há grande concentração de indústrias, que destinam seus resíduos a soterramentos e sedimentação.¹ Esses sedimentos geram grande preocupação porque agem como acumuladores e transportadores de possíveis fontes de contaminação e se tornam importantes indicadores de poluição ambiental.²⁻⁴ Os metais pesados acumulam-se frequentemente na camada superficial do solo (0 – 20 cm), também denominada camada agricultável dos solos, tornando-se assim acessíveis às raízes das plantas e, por consequência, acumuláveis em algumas espécies de organismos vivos. Metais pesados podem persistir no solo por causa da baixa mobilidade, ou serem absorvidos pelas plantas e serem incorporados na cadeia trófica.⁵ A mobilidade desses elementos depende, fundamentalmente, das reações químicas de adsorção e dessorção que ocorrem entre os metais e os componentes sólidos do sistema mineral. As reações são influenciadas por vários fatores, merecendo destaque a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos e a CTC (capacidade de troca de cátions) dos solos.⁶ A disponibilidade de micronutrientes para as plantas, incluindo a de metais pesados, é influenciada por muitos fatores, particularmente pelo pH.⁷ O efeito da acidez tem implicações importantes na retenção, na mobilidade e na distribuição de metais, principalmente em solos contaminados.⁸ Condições ácidas (pH 4 a 5), por exemplo, são comuns na classe dos solos muito intemperizados, pobres em sílica, como os Latossolos, que ocorre em grandes áreas do território brasileiro e são amplamente utilizados na produção agrícola.⁹ Alguns metais, como Cu, Zn, Mn, e Fe são considerados essenciais aos seres vivos quando em pequenas concentrações e como tais denominados micronutrientes.¹⁰ Com relação aos elementos Bi, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Sb são considerados não-essenciais e até mesmo tóxicos, dependendo da concentração, merecendo destaque os metais Cd, Pb, Cu e Zn,

que podem representar toxicidade e ser bioacumulados.¹¹ Os metais pesados, como Hg, Pb e Cd, são perigosos nas suas formas catiônicas se ligados a cadeias curtas de átomos de carbono.¹² Percebe-se que o termo “metais pesados” engloba elementos não metálicos em que se incluem As, At, e Sb, pela elevada densidade e potencial de toxidez.¹³ Esses metais pesados no solo provêm do intemperismo das rochas de origem do solo, principalmente aquelas ricas em sulfetos, óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos,¹⁴ por ações antropogênicas, por deposição atmosférica ou da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos ou inorgânicos urbanos industriais, lodo de esgoto, fertilizantes ou corretivos.^{15,16}

Os teores de metais pesados presentes em solos e disponíveis às plantas são fundamentais na avaliação do risco de entrada desses elementos potencialmente tóxicos na cadeia alimentar.¹⁷

Para avaliar a disponibilidade de metais pesados, têm sido utilizados métodos de extrações simples, tais como sais neutros, ácidos, bases e agentes quelantes ou complexantes.¹⁸ Vários outros extratores vêm sendo utilizados para a determinação dos teores de metais pesados em solo. Merecem destaque o Mehlich-1, uma solução duplo-ácida de HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ e a solução DTPA-TEA (ácido dietileno-triaminopentacético-trietanolamina),¹⁹ um agente quelatizante.²⁰

A solução com DTPA é utilizada para extrair predominantemente as formas lábeis de metais pesados, e é adotada como método oficial dos laboratórios de análise de solo do estado de São Paulo. O princípio de atuação do DTPA é fundamentado em sua capacidade de quelatizar de forma muito estável os íons metálicos da solução do solo.¹⁸

Há necessidade de se ampliar as pesquisas sobre a produção vegetal, principalmente de grãos, por plantas cultivadas em solos contaminados por metais pesados, especialmente Cd e Pb. Assim, este trabalho objetivou avaliar os teores de Cd, Pb, Cu e Zn, solúveis em solução de DTPA em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico – LV_d e de um Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico – LVA_h, um complexante de uso rotineiro em análises de baixos teores de elementos de transição (Fe, Cu, Mn e Zn), micronutrientes essenciais às plantas em solos agrícolas e, relacionar os teores de Cd, Pb, Cu e Zn à produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro cultivadas em casa de vegetação.

*e-mail: avscarvalho@bol.com.br

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem e preparação das amostras de solo

Foram utilizados materiais de dois solos: Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d) da região de Jaguará, município de São João del Rey, MG e Latossolo Vermelho Amarelo Húmico (LVA_h) do município de Barroso, MG. As amostras foram coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade. No laboratório, foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de diâmetro. Os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos materiais dos solos são apresentados na Tabela 1. O pH foi determinado na relação 1:2,5 (solo:água) por leituras potenciométricas; Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e analisados por titulometria;²¹ H₂PO₄⁻ e K⁺ disponíveis foram obtidos com extrator Mehlich-1 e determinados, respectivamente, por colorimetria e fotometria de chama.^{21,22} A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) foi determinada de forma indireta, por meio de solução Shomacker-Mclean-Pratt (SMP) (CaCl₂ · H₂O + K₂CrO₄ + CaC₂O₄ + trietanolamina, corrigido a pH 7,5).²³

Experimentos

Os experimentos foram conduzidos nos laboratórios dos De-

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

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

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

partamentos de Ciência do Solo e de Química e em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras.

Cada unidade experimental constou de um frasco de polietileno com capacidade para 4 dm³ de solo passado em peneira de 2 mm de diâmetro. Todos os frascos contendo os materiais foram submetidos a duas incubações com soluções contendo os metais em estudo, por um período total de 60 dias, sob condição de umidade equivalente a 60% do volume total de poros (VTP).²⁴ Na primeira incubação, as doses dos metais pesados utilizados neste experimento foram as seguintes: Cd: 0; 5; 10 e 20; Pb: 0; 125; 250 e 500; Cu: 0; 1,5; 4,5 e 13,5; Zn: 0; 6; 18 e 54 mg dm⁻³. As doses de Cd e Pb foram escolhidas levando-se em conta valores capazes de "intoxicar sem eliminar" as plantas durante o cultivo.¹⁰ Quanto ao Cu e ao Zn, elementos essenciais à nutrição das plantas, os valores das doses utilizadas foram múltiplos dos teores que devem existir nos solos em geral para garantir adequada nutrição: 1,5 mg dm⁻³ de Cu e 6 mg dm⁻³ de Zn.²⁵ Foram utilizados sais p. a. como fontes dos elementos contaminadores: Cd(NO₃)₂ · 4H₂O; Pb(NO₃)₂ · 3H₂O e Zn(NO₃)₂ · 4H₂O. Após a aplicação dos metais, as amostras foram incubadas em sacos de polietileno por um período de 30 dias, com o solo mantido sob nível de umidade equivalente a 60% do VTP. Os teores dos metais pesados solúveis em solução DTPA-TEA obtidos após a primeira incubação são apresentados na Tabela 2. Decorridos 30 dias da primeira incubação, foi feita a fertilização básica das unidades experimentais diferencialmente para cada tipo de solo, de acordo com o teor individual de argila (Tabela 1). Para o LV_d foram aplicados: 80 mg dm⁻³ de N; 100 mg dm⁻³ de K; 350 mg dm⁻³ de P; 40 mg dm⁻³ de S; 0,81 mg dm⁻³ de B; 3,6 mg dm⁻³ de Mn e 0,15 mg dm⁻³ de Mo. Para o LVA_h foram aplicados: 80 mg dm⁻³ de N; 100 mg dm⁻³ de K; 250 mg dm⁻³ de P; 40 mg dm⁻³ de S; 0,81 mg dm⁻³ de B; 3,6 mg dm⁻³ de Mn e 0,15 mg dm⁻³ de Mo. Em ambos os solos foi aplicado calcário dolomítico suficiente para manter em 4:1 a relação Ca:Mg. Os sais p. a. usados nessa etapa foram: NH₄NO₃; H₃PO₄; K₂SO₄; H₃BO₃; MnSO₄ · H₂O; (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O e calcário dolomítico calcinado e micro-pulverizado {Cão = 35% MgO = 14%, PRNT (poder relativo de neutralização total) = 100%}. Os cálculos referentes à fertilização básica foram feitos considerando-se 3,7 dm³ de amostras de solo. Em seguida foi iniciada a segunda incubação sob condição de umidade equivalente a 60% do VTP. Os resultados analíticos das amostras compostas dos solos obtidos após a segunda incubação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2. Teores dos metais pesados solúveis em solução DTPA-TEA obtidos após a primeira incubação

| Dose (mg dm ⁻³) | Teor de Cd (mg dm ⁻³) | | Teor de Pb (mg dm ⁻³) | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|--------|--------|
| | LVd | LVAh | LVd | LVAh | LVAh |
| 0 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0,48 | 1,88 |
| 5 | 1,13 | 1,82 | 125 | 47,04 | 21,34 |
| 10 | 1,79 | 3,78 | 250 | 115,41 | 161,57 |
| 20 | 5,85 | 8,42 | 500 | 221,62 | 207,52 |

| Dose (mg dm ⁻³) | Teor de Cu (mg dm ⁻³) | | Teor de Zn (mg dm ⁻³) | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|-------|-------|
| | LVd | LVAh | LVd | LVAh | LVAh |
| 0 | 0,11 | 0,64 | 0 | 0,11 | 0,43 |
| 1,5 | 0,75 | 1,17 | 6 | 1,15 | 1,12 |
| 4,5 | 1,36 | 1,95 | 18 | 3,69 | 3,73 |
| 13,5 | 3,39 | 5,97 | 54 | 11,26 | 14,05 |

Avaliação experimental

Ao final do ciclo vegetativo as plantas foram colhidas, separadas em parte aérea, vagens e sistema radicular, secas em estufa

(65-70 °C), pesadas e moídas, sendo os teores de Cu, Zn, Pb e Cd da matéria seca da parte aérea (MSPA) e dos frutos dosados utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica, Carl Zeiss Jena AAS 4, com chama de gás acetileno e lâmpadas de cátodo

Tabela 3. Atributos químicos e físicos dos solos após a aplicação dos tratamentos e fertilização básica.

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

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

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

Tabela 3. continuação

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

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

ôco: Cd (228,8 nm, fenda de 0,5) ; Pb (217 nm, fenda de 1,0) ; Cu (324,8 nm, fenda de 0,5) e Zn (213,9 nm, fenda de 0,5). Nesta pesquisa as produções de MSPA e de grãos foram comparadas com os teores de Cd, Pb, Cu e Zn presentes dos solos após a segunda incubação, extraídos pela solução DTPA-TEA, utilizando-se uma relação solo-extrator igual a 1:5.¹⁹

Extração com DTPA

Após um período de 30 e 60 dias da aplicação das doses, foram transferidos de cada tratamento 10 cm³ de terra fina seca ao ar (TFSA) para frascos de vidro, juntamente com 50 mL da solução extratora (DTPA 0,005 mol L⁻¹ + trietanolamina 0,1 mol L⁻¹ + cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ + 5 mL de HCl e corrigido a pH 7,3).¹⁹ Após agitação mecânica (velocidade de 240 rpm) por 2 h, decantou-se a solução e procedeu-se à análise de Cd, Pb, Cu e Zn, por espectrofotometria de absorção atômica.

Delineamento experimental e estatístico

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), arranjado em um esquema fatorial (2 x 4), sendo dois solos (Latossolo Vermelho distrófico e Latossolo Vermelho-Amarelo-Húmico) e quatro doses para cada metal: Cd: 0; 5; 10 e 20 mg dm⁻³; Pb: 0; 125; 250 e 500 mg dm⁻³; Cu: 0; 1,5; 4,5 e 13,5 mg dm⁻³ e Zn: 0; 6; 18 e 54 mg dm⁻³, com quatro repetições para cada tratamento. Os resultados de valores médios de quatro repetições foram submetidos à teste de Tukey utilizando-se o programa SANEST.²⁶

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cádmio

Em relação aos teores de Cd extraídos com DTPA (Figura 1a) ocorreu menor extração no LV_d foi de 3,72 mg dm⁻³ (18,6%) e no LVA_h foi de 8,09 mg dm⁻³ (40,5%), considerando a maior dose aplicada que foi de 20 mg dm⁻³. Os dados obtidos neste estudo parecem coincidir com aqueles do trabalho realizado por Pierangeli *et al.*⁸ que avaliaram a adsorção e a desorção de Cd em Latossolos

brasileiros. Demonstraram que a elevação do pH resulta em um aumento da capacidade de adsorção do Cd. Pode-se verificar que os valores de pH da Tabela 3 estão entre 7 e 7,2 para o LV_d, coincidem com os menores teores extraídos (Figura 1a), enquanto para o LVA_h, com pH entre 6,1 e 6,3 (Tabela 3), ocorre uma maior extração. Esse fato pode também ser observado em relação ao pH do solo amostrado que foi de 6,1 para LV_d e 5,4 para LVA_h. O Cd é fracamente adsorvido à matéria orgânica, argilominerais e óxidos de Fe e Al em pH inferior a 6,0.⁶ Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato das superfícies de troca sofrerem desprotonação com a conseqüente geração de cargas negativas.²⁷ Essa é a dinâmica dos Latossolos, um material cujas superfícies de troca são dependentes de pH. Para o LVA_h, pH entre 6,1 e 6,3 (Tabela 3), parece que a matéria orgânica (MO) não influenciou a retenção do Cd já que houve uma maior extração (Figura 1a).

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

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

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

Na Figura 1c encontram-se a relação das doses aplicadas e a produção de grãos. Observa-se que há queda na produção de grãos

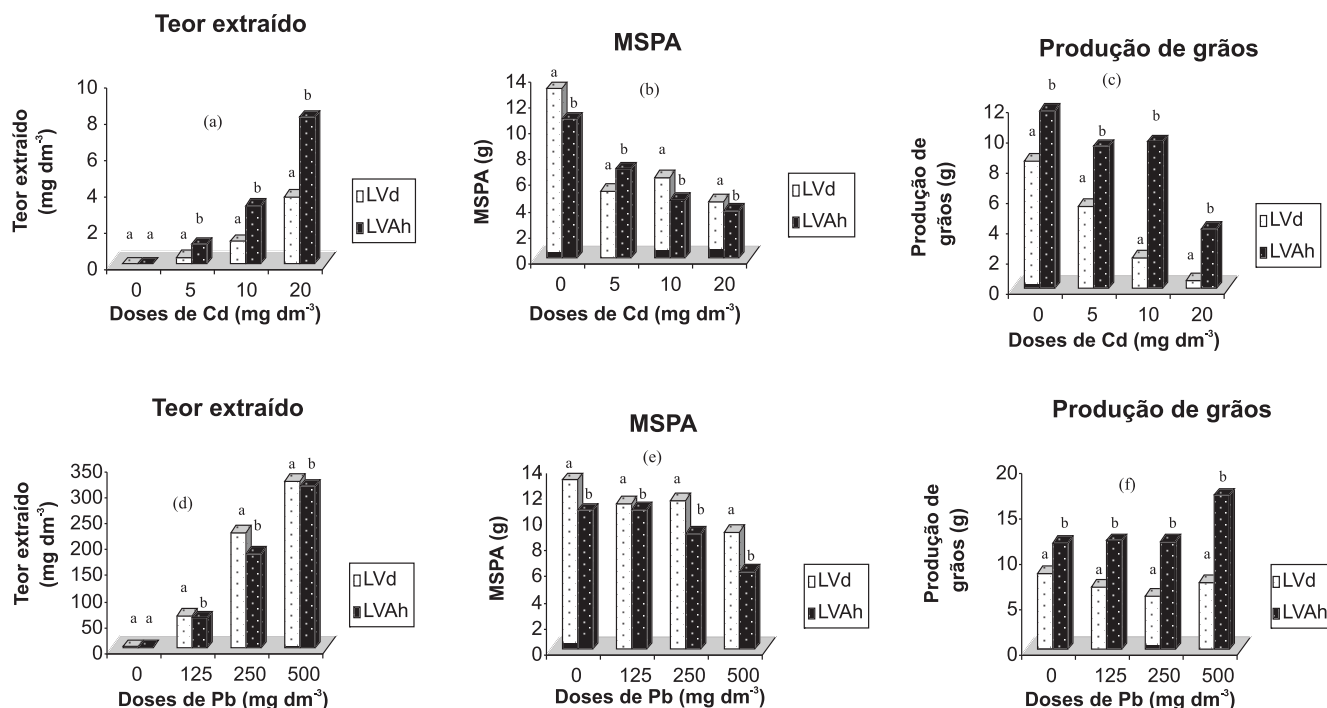


Figura 1. Teores de metais solúveis no extrator DTPA, produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro cultivadas em dois solos, em função das doses de Cd (a,b,c) e de Pb (d,e,f) aplicadas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade

à medida que se aumentam as doses aplicadas. No LV_d, considerando as doses 5, 10 e 20 mg dm⁻³, o decréscimo de produção foi de 35,0; 75,0 e 93,0%, respectivamente. Já no LVA_h, comparando-se o teor extraído de Cd pelo DTPA (Figura 1a) que foi maior que no LV_d, a produção de grãos decresceu linearmente do tratamento-controle para a dose de 20 mg dm⁻³, tendo uma redução de 66,0%. No LV_d, a queda da produção de grãos comparando os dois extremos das doses foi de 93,0%. Percebe-se que embora altamente nocivo às plantas nos dois solos, os efeitos do Cd foram mais evidentes nas plantas cultivadas no material de solo mais pobre em matéria orgânica e mais rico em argila.

A redução de MSPA e de grãos nas plantas contaminadas com Cd ocorre, provavelmente, em função da exposição de vegetais ao Cd provocar severas mudanças, por exemplo, na taxa fotossintética.²⁸

Chumbo

Os teores de Pb extraídos pela solução de DTPA apresentaram acréscimos significativos com o aumento da dose de chumbo aplicada (Figura 1d), com pequenas diferenças estatísticas nos dois solos, sendo que para a maior dose aplicada o DTPA extraiu cerca de 64,0% do Pb aplicado. Esses resultados parecem demonstrar que a maior parte do metal, independente da dose aplicada, pode estar disponível para as plantas na solução do solo, apesar do Pb ser considerado um dos metais pesados menos móveis no solo.²⁹

Em geral, o pH deve exceder 6,5 a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade de metais pesados.⁸ Tanto no LV_d amostrado (Tabela 1) quanto naquele que recebeu fertilização básica (Tabela 3) o pH oscilou de 6,1 a 7,2, tendendo à neutralidade ou baixa basicidade. Nesse contexto, o pH também parece justificar a menor mobilidade (ou menor disponibilidade) do Pb em solução no LV_d que no LVA_h.

Uma análise mais detalhada da Tabela 3 confirma as observações anteriores: à medida que se aumenta a dose de Pb aplicada o pH decresce, tanto no LV_d quanto no LVA_h, com pH mais baixo no LVA_h. No LV_d a grande quantidade de Pb extraído pode ser devido

ao fato deste solo apresentar incremento de CTC. Afinal, em “condições de vaso”, onde não existem as perdas por percolação, não só o Pb, mas qualquer elemento permanece mais na solução do solo, estando, desse modo, mais disponível às plantas.³⁰

Para a produção de MSPA no LV_d (Figura 1e) houve queda de matéria seca à medida que se aumentou a dose do metal aplicada, tendo uma variação de 31,2% entre o tratamento-controle e a maior dose aplicada (500 mg dm⁻³). Para o LVA_h as doses 125 e 250 mg dm⁻³ parecem ter afetado pouco a produção de MSPA, enquanto a dose de 500 mg dm⁻³ provocou decréscimo de 31,0% na produção de MSPA.

Conforme a Figura 1f, que mostra o comportamento da produção de grãos, o efeito do Pb sobre esse parâmetro não foi tão significativo: na dose 125 mg dm⁻³ houve uma queda de 18,7% na produção para LV_d e um acréscimo de 2,5% para LVA_h; na dose 250 mg dm⁻³, o LV_d apresentou uma queda de aproximadamente 30,0%, enquanto no LVA_h a mesma dose aplicada não afetou a produção de grãos, ocorrendo um aumento de cerca 2,0% em relação ao tratamento-controle. Pode-se notar, que entre as doses 250 e 500 mg dm⁻³ houve um aumento da produção de grãos para os dois tipos de solos comparados ao tratamento controle. Apesar dos teores de Pb extraídos pelo DTPA serem bastante elevados, parece razoável admitir que o metal estivesse pouco disponível às plantas ou que suas raízes atuaram como um filtro natural, limitando a translocação deste elemento para parte aérea, fato constatado por Oliveira *et al.*,³¹ em estudos semelhantes realizados em plantas cultivadas em solos que receberam lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco. Nesses estudos, os teores de metais pesados nas folhas e nas raízes foram superiores aos dos grãos.

Síntese e caracterização recentes de quelatos de Cu, Zn, Cd e Pb com DTPA mostraram tratar-se de estruturas com elevado impedimento estérico.^{32,33} Considerando que o DTPA se assemelha muito aos aminoácidos presentes na seiva das plantas, parece razoável atribuir a baixa translocação de metais pesados, notadamente Pb, à formação de estruturas semelhantes nas plantas.

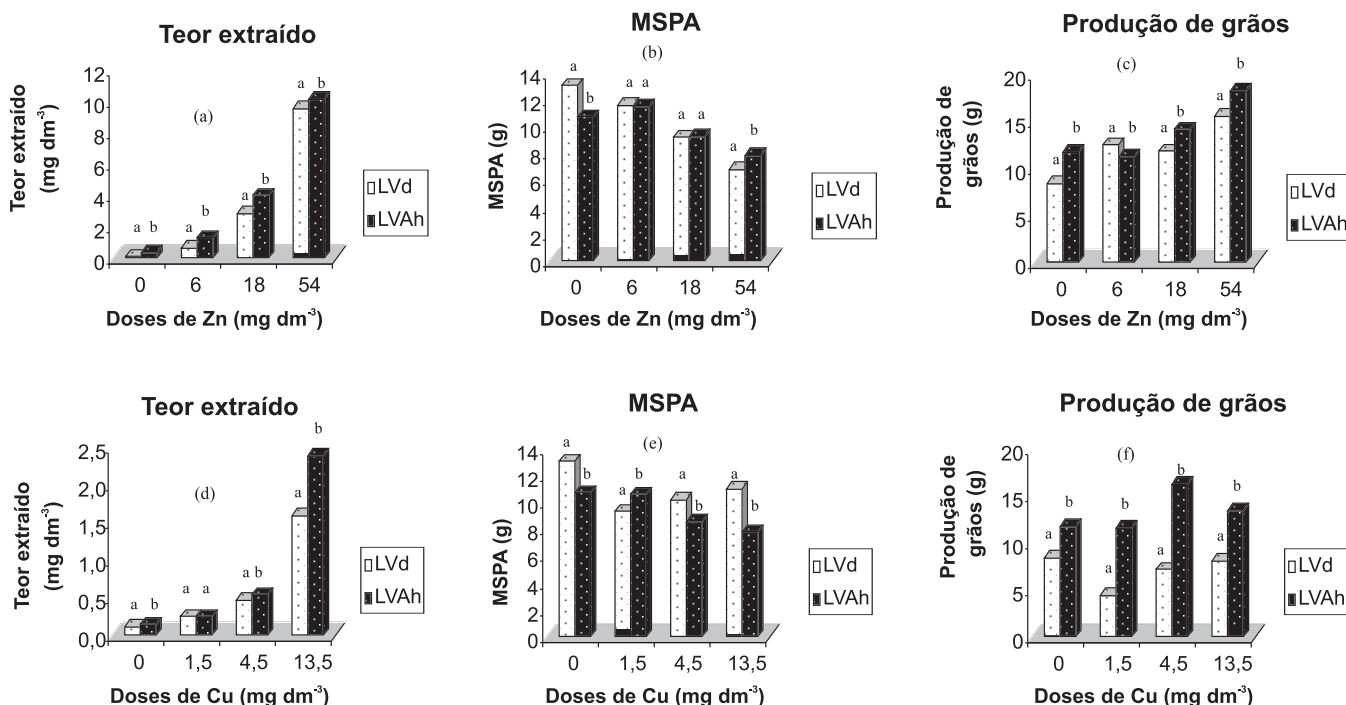


Figura 2. Teores de metais solúveis no extrator DTPA, produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro cultivadas em dois solos, em função das doses de Zn (a, b, c) e Cu (d, e, f) aplicadas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade

Zinco

Os teores de Zn solúveis no DTPA (Figura 2a) em função das doses nos dois solos estudados mostram que houve discreta vantagem para o LV_{Ah}, conforme se deduz da observação dos gráficos. Respectivamente, embora próximos, demonstram a acentuada capacidade de retenção do metal pelos dois solos, já que foram estimados a partir da dose máxima aplicada, de 54 mg dm⁻³. Esses números indicam que apenas cerca de 18,0% da maior dose foram extraídos pelo DTPA permanecendo a maior parte do Zn aplicado retido nos dois solos.

A retenção do Zn parece estar associada à matéria orgânica e à natureza da fração argila dos solos (Tabela 1). Os valores 3,1 e 2,5 g kg⁻¹ de MO para o LV_{Ah} e o LV_d, respectivamente, parecem indicar, não importando o estágio de decomposição do material vegetal de origem, a presença de radicais orgânicos carboxilados, sulfurados e nitrogenados, potenciais doadores de elétrons ao Zn em reações ácido-base de Lewis de formação de quelatos. Estes, devido à estabilidade, permanecem adsorvidos às superfícies sólidas dos solos utilizados neste trabalho, tanto nas amostras naturais de campo (Tabela 1), quanto no material que recebeu os tratamentos experimentais e a fertilização básica para plantio (Tabela 3). Há um predomínio de espécie Zn²⁺ no solo desde que o pH seja menor que 8, enquanto que em valores maiores prevalecem íons do tipo [ZnOH]⁺, [Zn(OH)₃]⁻ e [Zn(OH)₄]²⁻.⁶ Quando o pH do solo aumenta, o Zn é mais adsorvido pelos óxidos e oxi-hidróxidos de Fe e de Al.⁶

Esperava-se uma maior retenção de Zn no LV_{Ah} devido ao maior teor de MO (Tabela 1), entretanto é razoável admitir ter havido uma preferência maior do Zn pelo DTPA como ligante que pelos radicais complexantes do material orgânico. A preferência parece advir do fato da molécula do complexante ser octadentada e, assim, melhor doadora de elétrons que quaisquer outros grupos funcionais da matéria orgânica.

A redução da produção de MSPA pelas plantas cultivadas no

LV_{Ah} correspondeu a uma variação de 44%. Quanto ao LV_d, o percentual de redução da MSPA quadrático foi de 48%, comparando-se as doses máximas e mínima de Zn aplicadas (Figura 2b). Desse números parece lógico deduzir prejuízos às plantas provocados por um excesso de Zn no solo, entretanto, pode-se considerar insignificante a perda de MSPA no LV_{Ah} e ocorrendo um aumento na produção no LV_d com a dose de 6 mg dm⁻³ de Zn, valor próximo do teor ideal no solo desse elemento essencial às plantas²⁵ (Figura 2b).

Os dados da Figura 2c, relacionando as doses crescentes de Zn nos solos com a produção de grãos pelo feijoeiro, confirmam que a redução da MSPA das plantas pelo incremento das doses do metal não correspondeu a uma diminuição da produção de grãos como era esperado. Pelo contrário, os ajustes matemáticos para os dois solos, muito semelhantes entre si, mostram aumento da produção de grãos, apesar da diminuição da MSPA.

Cobre

Para o cobre (Figura 2d) observa-se que ocorre um aumento dos teores extraídos pelo DTPA em função do aumento das doses aplicadas para o LV_d e para o LV_{Ah}. Entre o tratamento-controle e a dose 4,5 mg dm⁻³ a extração foi muito semelhante nos dois solos, estando disponível para as plantas somente 20% na dose 1,5 mg dm⁻³ e 10,5% para a dose 4,5 mg dm⁻³ em relação ao LV_d. No LV_{Ah}, a disponibilidade do metal ficou em torno de 17,3% para dose 1,5 mg dm⁻³ e 12,0% para dose 4,5 mg dm⁻³, permanecendo o restante do Cu aplicado retido no solo. Como acontece com a maioria dos metais pesados, pH, CTC, MO, além da composição física, química e mineralógica do solo parecem ter contribuído decididamente para a dinâmica dos metais no solo. Conforme a Tabela 1 (solo amostrado) o pH era de 6,1 para LV_d e 5,4 para LV_{Ah}; após fertilização básica (Tabela 3), o pH teve um acréscimo alcançando um patamar ligeiramente básico de 7,3 para o LV_d e de 6,3 para o LV_{Ah}.

O comportamento do pH parece concordar com as observações de Martinez e Motto,³⁴ segundo os quais o pH em torno de 5,3 é um

indicador de limiar de toxidez do Cu para as plantas. Abaixo desse valor, o Cu torna-se muito móvel e bastante disponível à absorção na solução do solo. Os pHs mais elevados decorrentes da fertilização básica (Tabela 3) podem ter contribuído para imobilizar o Cu por quelatização, fato que aparentemente explica os baixos teores extraídos pelo DTPA nos dois solos (Figura 2d).

A afinidade do Cu por solos, de modo geral, pode ser atribuída à sua forte tendência à hidrólise que gera complexos carregados, fortemente atraídos por superfícies de troca ou por ligantes solúveis na fase líquida dos solos.⁶

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

A complexação do cobre pela MO do solo é mais forte entre os metais de transição divalentes, como é o caso do Cu^{2+} .⁶ A imobilidade do Cu normalmente é atribuída à formação de complexos orgânico-metálicos estáveis e de baixa solubilidade,⁶ além da complexação por substâncias orgânicas, podendo a imobilidade do Cu também ser devida a sua ligação com frações não-trocáveis do solo.³⁵

Na Figura 2e observa-se o comportamento da MSPA em função das doses de Cu aplicadas. No LV_d a partir da dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$ houve um aumento na produção de MSPA, que pode ter ocorrido por estar o elemento pouco disponível em solução para as plantas em relação às doses aplicadas. Infere-se daí que a baixa disponibilidade, ou teor extraído pelo DTPA (dados da Figura 2d), foi suficiente para suprir as necessidades de Cu das plantas. Esse fato parece só ter sido válido para as doses $4,5$ e $13,5 \text{ mg dm}^{-3}$, já que na dose $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$ o teor disponível foi muito baixo por se tratar provavelmente de uma dose baixa. Para o LVA_n , em todas as doses aplicadas observou-se uma queda na produção de MSPA, ocorrendo uma variação de 27,4% comparando o tratamento-controle com a maior dose aplicada.

No LVA_n a partir do tratamento-controle houve um aumento da produção de grãos em todas as doses aplicadas, variando de 11,6 g no tratamento-controle, para 16,2 g na dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$, sendo maior incremento observado na produção, cerca de 45,0%. O aumento de 15,2% verificado para a dose $13,5 \text{ mg dm}^{-3}$ em comparação ao tratamento-controle foi menor quando comparado com a produção na dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$. Com relação ao LV_d houve variações distintas para as doses aplicadas, sendo que somente na dose $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ocorreu uma queda mais brusca, cerca de 48,0%. A partir da dose $4,5 \text{ mg dm}^{-3}$ houve um aumento na produção de grãos, quando comparada com a dose $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$, sendo que a produção foi bem próxima aos valores observados no tratamento-controle.

CONCLUSÕES

Zn, Cu, Cd e Pb extraídos por DTPA aumentam com o aumento das doses aplicadas nos solos.

Nas doses usadas, Cu, Zn, Cd e Pb reduzem a produção de matéria seca da parte aérea e o Pb e Zn pouco afetam a produção de grãos pelo feijoeiro nos dois solos.

REFERÊNCIAS

- Paim, L. A.; Carvalho, R.; Abreu, C. M. P.; Guerreiro, M. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 28.
- Lima, M. C.; Giacomelli, M. B.; Supp, V.; Roberge, F. D.; Barrera, P. B.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 734.
- Jesus, H. C.; Costa, E. A.; Mendonça, A. S. F.; Zandonade, E.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 378.
- Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 40.
- Abdel-Hallem, A. S.; Scroon, A.; El-Bahi, S. M.; Zohny, E.; *Appl. Radiat. Isot.* **2001**, *55*, 569.
- Mc Bride, M. D.; *Environmental Chemistry of soils*, Oxford University: New York, 1994.
- Ferreira, M. E.; Curz, M. C. P.; Raij, B. V.; Abreu, C. A.; *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*, CNPq, FAPESP, Potafos: Jaboticabal, 2001.
- Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; Lima, J. M.; Costa, E. T. S.; *R. Bras. Ci. Solo* **2005**, *29*, 269.
- Moreira, F. M. S.; Siqueira, J. O.; *Microbiologia e bioquímica do solo*, 2ª ed., UFLA: Lavras, 2006.
- Malavolta, E.; *Fertilizantes e seu Impacto ambiental, metais pesados, mitos, mistificações e fatos*, Produquímica: São Paulo, 1994.
- Kabata-Pendias, H.; *Trace elements in soils and plants*, Boca Raton: Flórida, 2001.
- Baird, C.; *Química Ambiental*, 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2003.
- Alloway, B. J.; *Heavy metals in soils*, John Wiley Sons: New York, 1993.
- Campos, M. L.; Silva, F. N.; Neto, A. E. F.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Antunes, A. S.; *R. Bras. Ci. Solo* **2005**, *40*, 265.
- Alcarde, J. C.; Vale, F.; *R. Bras. Ci. Solo* **2004**, *27*, 254.
- Nascimento, C. W. A.; Barros, D. A. S.; Melo, E. E. C.; Oliveira, A. B.; *R. Bras. Ci. Solo* **2004**, *27*, 273.
- Ferreira, M. E. Em ref. 7.
- Curi, N.; Marques, J. J.; Guilherme, L. R. G.; Lima, J. M.; Lopes, A. S.; Alvarez, V.; *Tópicos em ciência do solo*, 2ª ed., UFLA: Lavras, 2002.
- Lindsay, W. L.; Norwell, W. A.; *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1978**, *42*, 421.
- Anjos, A. R. M.; Mattiazzo, M. E.; *Sci. Agric.* **2001**, *58*, 337.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Manual de Métodos de Análise de solo*, Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro, 1997.
- Alvarez, V.; Fonseca, V. H.; *R. Bras. Ci. Solo* **1990**, *14*, 49.
- Quaggio, J. A.; Raij, B. V.; Malavolta, E.; *Commun. Soil. Sci. Plant. Anal.* **1985**, *16*, 245.
- Freire, J. C.; Ribeiro, M. A. V.; Bahia, V. G.; Lopes, A. S.; Aquino, L. H.; *R. Bras. Ci. Solo.* **1980**, *4*, 5.
- Malavolta, E.; *Elementos de nutrição mineral de plantas*, Ceres: São Paulo, 1980.
- Zonta, E. P.; Machado, A. A.; *Manual do SANEST: sistema de análise estatística para microcomputadores*, UFP: Pelotas, 1991.
- Krishnamurti, G. S. R.; Naidu, R.; *Solid-solution equilibria of Cadmium of soils*, Geoderma, 2003.
- Seregin, L. V.; Ivanov, V. B.; *Russ. J. Plant. Physiol.* **2001**, *48*, 523.
- Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; Oliveira, L. R.; Lima, J. M.; *R. Bras. Ci. Solo* **2001**, *25*, 279.
- Miller, J. E.; *J. Environ. Qual.* **1976**, *5*, 157.
- Oliveira, C.; Sobrinho, N. M. B. A.; Marques, V. S.; Mazur, N.; *R. Bras. Ci. Solo* **2005**, *29*, 1.
- Silva, V. L.; Carvalho, R.; Freitas, M. P.; Tormena, C. F.; Melo, W. C.; *Spectrochim. Acta* **2007**, *68*, 1197.
- Silva, V. L.; Carvalho, R.; Freitas, M. P.; Tormena, C. F.; Melo, W. C.; *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 605.
- Martinez, C. E.; Motto, H. L.; *Environ. Pollut.* **2000**, *107*, 153.
- Matos, A. T.; Fontes, M. P. F.; Jordão, C. P.; Costa, L. M.; *R. Bras. Ci. Solo* **1996**, *20*, 379.