

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP**  
**CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**DISPONIBILIDADE DE BÁRIO PARA PLANTAS DE SORGO**  
**CULTIVADAS EM SOLO CONTAMINADO COM O**  
**ELEMENTO**

**Luciana Cristina Souza Merlino**

Engenheira Agrônoma

**2013**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**DISPONIBILIDADE DE BÁRIO PARA PLANTAS DE SORGO  
CULTIVADAS EM SOLO CONTAMINADO COM O  
ELEMENTO**

**Luciana Cristina Souza Merlino**

**Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo**

**Coorientadora: Profa. Dra. Aline Renée Coscione Gomes**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Agronomia (Produção Vegetal)

**2013**

M565d Merlino, Luciana Cristina Souza  
Disponibilidade de bário para plantas de sorgo cultivadas em solo  
contaminado com o elemento / Luciana Cristina Souza Merlino. – –  
Jaboticabal, 2013  
xi, 73 p. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Ciências Agrárias e Veterinárias, 2013  
Orientador: Wanderley José de Melo  
Coorientadora: Aline Renée Coscione Gomes  
Banca examinadora: Maria Olímpia de Oliveira Rezende, Cássio  
Hamilton Abreu Júnior, Luciana Maria Saran, Mara Cristina Pessoa da  
Cruz

Bibliografia

1. Biodisponibilidade. 2. Fitotoxicidade. 3. Poluição do Solo. I.  
Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.453:633.19

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação –  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**CAMPUS DE JABOTICABAL**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS DE JABOTICABAL**

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** DISPONIBILIDADE DE BÁRIO PARA PLANTAS DE SORGO CULTIVADAS EM SOLO CONTAMINADO COM O ELEMENTO

**AUTORA:** LUCIANA CRISTINA SOUZA MERLINO

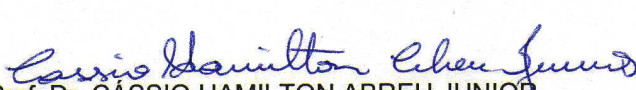
**ORIENTADOR:** Prof. Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

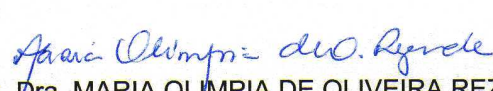
**CO-ORIENTADORA:** Profa. Dra. ALINE RENEE COSCIONE GOMES

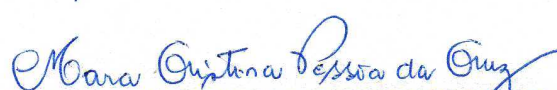
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR EM AGRONOMIA (PRODUÇÃO VEGETAL), pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

Departamento de Tecnologia / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

  
Prof. Dr. Cássio HAMILTON ABREU JUNIOR  
Universidade de São Paulo / Piracicaba/SP

  
Profa. Dra. MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE  
Universidade de São Paulo / São Carlos/SP

  
Profa. Dra. MARA CRISTINA PESSOA DA CRUZ  
Departamento de Solos e Adubos / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

  
Profa. Dra. LUCIANA MARIA SARAN  
Departamento de Tecnologia / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

Data da realização: 25 de junho de 2013.

## **DADOS CURRICULARES DO AUTOR**

**LUCIANA CRISTINA SOUZA MERLINO** – nascida em Lins – SP, no dia 04 de julho de 1983, ingressou no curso de Engenharia Agrônômica na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista (FCAV/UNESP), em Jaboticabal – SP, em fevereiro de 2003, obtendo o título de Engenheira Agrônoma em fevereiro de 2008. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/PIBIC) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Trabalha na área de química e contaminação de solo e plantas por metais pesados desde 2004. Em março de 2008 iniciou o curso de Mestrado em Agronomia na mesma instituição em que foi graduada, sendo bolsista FAPESP, obtendo o título de Mestre em Agronomia “Produção Vegetal” em fevereiro de 2010. Em março de 2010 iniciou o curso de Doutorado em Agronomia também com bolsa FAPESP, na mesma Universidade que cursou a graduação e mestrado, obtendo o título de Doutor em Agronomia “Produção Vegetal” em junho de 2013. Em 2010 atuou como docente bolsista na FCAV/UNESP, ministrando aulas na disciplina de Bioquímica I para alunos da graduação em Agronomia. No início de 2011 atuou como docente na Universidade Camilo Castelo Branco (Campus de Fernandópolis). Em 2012 estagiou na “Universidad de Antioquia” (Medellín - Colômbia) e na “Universidad de Salamanca” (Salamanca – Espanha). Durante sua vida acadêmica, da graduação ao doutorado, participou de diversos congressos e reuniões científicas nacionais e internacionais, além de possuir artigos publicados na íntegra em periódicos científicos nacionais e internacionais de elevado impacto.

Penso no que faço, com fé. Faço o que devo fazer, com amor. Eu me esforço para ser cada dia melhor, pois bondade também se aprende. Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir.

Cora Coralina

Àqueles que sempre foram minha base mais sólida e segura, meus pais (Adenir e Fátima) e minha irmã (Luzia), aos quais jamais conseguirei expressar em palavras todo meu amor, respeito e gratidão. Pelos infinitos exemplos de honestidade, confiança e por me ensinarem os verdadeiros valores da vida,

***Ofereço***

Ao meu marido, Júnior Merlino, pelo amor incondicional, companheirismo, incentivo, proteção, compreensão nos momentos em que estive ausente, por acreditar nos meus sonhos e principalmente por estar sempre ao meu lado, fazendo com que os meus sonhos também se tornassem os seus sonhos,

***Dedico***

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pai de amor e misericórdia, criador de todo o Universo, pela vida, pelas pessoas que me cercam, pelas oportunidades e por sempre guiar meus passos, dando-me forças e a oportunidade de sempre recomeçar.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV/UNESP) pela acolhida e estrutura no curso de doutorado.

À FAPESP pelo suporte financeiro concedido (Processo 2010/18963-1).

Ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo pela orientação, confiança, amizade e respeito em tantos anos de parceria e por todos os ensinamentos transmitidos.

À Profa. Dra. Aline Renée Coscione do Instituto Agronômico de Campinas (IAC) por toda confiança em mim depositada, pela prestatividade na realização das análises químicas, por todo o incentivo, paciência e principalmente pelo exemplo de profissionalismo e dedicação a serem seguidos.

Aos membros das Bancas Examinadoras do Exame Geral de Qualificação (Profa. Dra. Luciana Maria Saran, Prof. Dr. Marcos Omir Marques, Prof. Dr. Jorge de Lucas Júnior e Prof. Dr. José Frederico Centurion) e de Defesa da Tese (Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende, Prof. Dr. Cássio Hamilton Abreu Júnior, Profa. Dra. Luciana Maria Saran e Profa. Dra. Mara Cristina Pessoa da Cruz), que com suas sugestões e críticas fizeram engrandecer e abrilhantar esse trabalho.

A todos os professores da FCAV/UNESP. O meu sucesso, sem dúvida, é devido à dedicação de cada um destes incríveis profissionais que eu tive o prazer de conviver e aprender muito durante toda minha vida acadêmica.

Aos técnicos do Laboratório de Biogeoquímica, Sueli Sangalli Leite e Rodrigo Thomas, pela amizade, respeito e por toda ajuda e dedicação nas análises químicas.

A todos os amigos do Laboratório de Biogeoquímica, em especial à Iolanda, Suelen, Amanda, Fabiana, Danilo e Chelli, por todos os conhecimentos e bons momentos compartilhados.

À Ana Carolina Trisztz Perassolo Guedes, amiga mais que especial que compartilhou comigo momentos inesquecíveis durante os últimos anos de trabalho. Por toda dedicação, força (em muitos casos física mesmo... rs), carinho, respeito,

honestidade, lealdade, alegria e alto astral contagiantes. Pessoa rara que merece todo o meu respeito e admiração.

À Universidad de Antioquia (Colômbia) pela acolhida e oportunidade de ampliar meus conhecimentos e a todos do “Grupo Interdisciplinário de Estudios Moleculares”, especialmente ao Prof. Dr. Carlos Alberto Pelaez Jaramillo pela orientação e a Carlos Elías Arroyave, sua esposa Tati e família por me fazerem sentir parte dessa família.

À Facultad de Ciencias Químicas da Universidad de Salamanca (Espanha) na pessoa da Profa. Dra. Maria Inmaculada González Martín, pela oportunidade de estágio, pela dedicação desmedida, auxílio e ensinamentos durante minha estadia em Salamanca.

Ao amigo Milton Carlos Soto-Barajas pela acolhida durante minha estadia em Salamanca, pelo cuidado e por tantos momentos de descontração.

À amiga Olga Escuredo (Universidad de Vigo) também estagiária da Universidad de Salamaca, por sempre se preocupar comigo, por tornar meus dias mais agradáveis e por me apresentar a cultura espanhola.

Ao meu cunhado, Eudes, meu irmão, Luciano, e minha cunhada, Juliana, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

Aos meus sobrinhos amados (Gustavo, Guilherme, Arthur, Juliana e Mariana) por me fazerem enxergar o mundo de maneira mais simples e alegre.

Às pedras preciosas que Deus colocou em meu caminho, Regimara e Lucilene, irmãs de alma que tanto amo, pela cumplicidade, preces, por estarem sempre perto do mim e por compartilharem de todas as minhas conquistas.

Aos mais que amigos Emília e Marlon, irmãos que só fazem alegrar nossas vidas (minha e do meu marido)... verdadeiros presentes de Deus.

À Carla e Sra. Darcy Berchieri Merlino pelo carinho e incentivo, e especialmente ao Sr. Aparecido José Merlino (em memória), pessoa adorável que me queria como sua filha e que tanto fez por mim... o plano espiritual está em festa por tê-lo de volta...

Aos amigos da “Trupe da Esperança”, especialmente à Bruna, Susana, Danilo, Maria do Carmo e Marlene por todos os ensinamentos, companheirismo e incentivo.

À vovó Sebastiana (em memória) pelo exemplo de vida e à vovó de coração, Naysa Volpe Merlino, pelo amor e carinho de sempre.

À amiga Maria Angela Coelho Silva pelas horas de conversas descontraídas nos intervalos de trabalho e pela torcida de sempre.

Aos funcionários do Departamento de Tecnologia, Seção de Pós-Graduação, Biblioteca e Fazenda Experimental, por tornarem possível a realização desse curso.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, proporcionando a concretização de um sonho, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

## SUMÁRIO

|                                                                  | Página |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| RESUMO .....                                                     | iii    |
| ABSTRACT .....                                                   | v      |
| LISTA DE ABREVIATURAS .....                                      | vi     |
| LISTA DE FÓRMULAS QUÍMICAS .....                                 | viii   |
| LISTA DE TABELAS .....                                           | ix     |
| LISTA DE FIGURAS .....                                           | xi     |
| 1. INTRODUÇÃO .....                                              | 1      |
| 1.1. Objetivo geral .....                                        | 2      |
| 1.2. Objetivos específicos .....                                 | 2      |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA .....                                   | 3      |
| 2.1. Generalidades .....                                         | 3      |
| 2.2. Bário no solo .....                                         | 5      |
| 2.3. Bário nas plantas .....                                     | 10     |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS .....                                      | 13     |
| 3.1. Local de condução do experimento .....                      | 13     |
| 3.2. Solo .....                                                  | 13     |
| 3.3. Planta teste .....                                          | 14     |
| 3.4. Delineamento experimental e tratamentos .....               | 14     |
| 3.5. Preparo do solo .....                                       | 15     |
| 3.6. Instalação e condução dos experimentos .....                | 17     |
| 3.6.1. Primeira etapa .....                                      | 17     |
| 3.6.2. Segunda etapa .....                                       | 18     |
| 3.7. Preparo das amostras de solo .....                          | 19     |
| 3.8. Preparo das amostras de folhas, raízes, colmo e grãos ..... | 19     |
| 3.9. Avaliações nas amostras de solo .....                       | 20     |
| 3.9.1. Teores pseudototais de bário .....                        | 20     |
| 3.9.2. Extração sequencial de bário .....                        | 20     |

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.9.3. Bário extraível com Mehlich 3 .....                                                      | 21 |
| 3.10. Avaliações nas amostras de plantas .....                                                  | 21 |
| 3.10.1. Estado nutricional .....                                                                | 21 |
| 3.10.2. Teores totais e acúmulo de Ba, Ca, Mg, S e K nas raízes, folhas,<br>colmo e grãos ..... | 22 |
| 3.11. Validação dos resultados .....                                                            | 22 |
| 3.12. Análise dos resultados .....                                                              | 23 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                 | 25 |
| 4.1. Primeira etapa experimental .....                                                          | 25 |
| 4.1.1. Teores pseudototais de bário .....                                                       | 25 |
| 4.1.2. Extração sequencial de bário .....                                                       | 26 |
| 4.1.3. Bário extraível com Mehlich 3 .....                                                      | 30 |
| 4.1.4. Nutrientes, bário foliar e produção de grãos .....                                       | 34 |
| 4.1.5. Acúmulo de matéria seca e bário .....                                                    | 45 |
| 4.1.6. Acúmulo de Ba, Ca, Mg, S e K nas partes das plantas de sorgo.....                        | 49 |
| 4.2. Segunda etapa de experimentação .....                                                      | 52 |
| 4.2.1. Teores pseudototais de bário .....                                                       | 52 |
| 4.2.2. Extração sequencial de bário .....                                                       | 54 |
| 4.2.3. Bário extraível com Mehlich 3 .....                                                      | 60 |
| 5. CONCLUSÕES .....                                                                             | 63 |
| 6. REFERÊNCIAS .....                                                                            | 64 |

## DISPONIBILIDADE DE BÁRIO PARA PLANTAS DE SORGO CULTIVADAS EM SOLO CONTAMINADO COM O ELEMENTO

**RESUMO** – Atividades antrópicas têm aumentado a concentração de elementos tóxicos no ambiente, especialmente no solo. Dentre esses elementos, estão os metais pesados, estando o bário (Ba) na lista dos elementos que apresentam risco à saúde humana e cujas informações sobre seu comportamento no solo e nas plantas ainda são muito limitadas. Em assim sendo, objetivou-se, no presente estudo, avaliar a influência do Ba, fornecido por meio de sais com diferentes solubilidades, na nutrição e produção de grãos por plantas de sorgo; conhecer sua distribuição e acúmulo nas diferentes partes das plantas e os possíveis sintomas de toxicidade; conhecer sua fitodisponibilidade e dinâmica no solo e a biodegradação dos restos vegetais e sua liberação para o solo. O experimento, dividido em duas etapas, foi conduzido em casa de vegetação, utilizando amostras de um Latossolo Vermelho coletado a 0-20 cm de profundidade. A primeira etapa foi desenvolvida em delineamento experimental em blocos casualizados com 7 tratamentos [2 fontes de Ba ( $\text{BaSO}_4$  e  $\text{BaCl}_2$ ) em 3 doses (150, 300 e 600  $\text{mg kg}^{-1}$ ), mais uma testemunha, sem adição de Ba] e 4 repetições. A segunda etapa teve início após o término da primeira, sendo testados 6 tratamentos [S0A0R0= solo dos vasos do tratamento testemunha (T) do experimento da primeira etapa; S0A0R1= T + R (raízes das plantas cultivadas no solo com 300  $\text{mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  do experimento da primeira etapa); S0A1R1= T + R + A (parte aérea das plantas cultivadas no solo com 300  $\text{mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  do experimento da primeira etapa); S1A0R0= solo dos vasos do tratamento com 300  $\text{mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  do experimento da primeira etapa (S300); S1A0R1= S300 + R; S1A1R1= S300 + R + A] em delineamento experimental inteiramente casualizado com 4 repetições. Na primeira etapa, foi realizada amostragem de solo e de folhas diagnósticas (FD) aos 56 dias após o transplante das mudas (DAT) e de plantas inteiras (raízes, folhas e colmo) e grãos no final do ciclo da cultura (101 DAT). Na segunda etapa, amostragens de solo foram realizadas aos 0, 15, 30, 60 e 90 dias após a instalação. Nas amostras de solo foram determinados os teores pseudototais, extraíveis com Mehlich 3 e a distribuição do Ba nas frações solúvel (SL), adsorvida (AD), matéria orgânica (MO), óxidos (OX) e residual (RE). Nas FD foram realizadas análises químicas para determinar o estado nutricional das plantas e o teor total de Ba. Nas raízes, grãos, colmo e folhas totais foi determinado o teor e acúmulo de Ba, Ca, Mg, S e K. Também foi avaliada a produção de grãos e o acúmulo de matéria seca (MS). O  $\text{BaCl}_2$  e o  $\text{BaSO}_4$  em doses até 600  $\text{mg kg}^{-1}$  Ba não alteraram a produção de grãos e a concentração dos nutrientes nas FD, com exceção de P e Mn, que diminuíram, e de Ca, que aumentou com a adição de  $\text{BaCl}_2$ . A dose de 600  $\text{mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  proporcionou maior teor do metal nas FD e maior acúmulo de Ba nas folhas, raízes, colmo e grãos, mas não influenciou a produção de MS pelas mesmas partes da planta. O uso do  $\text{BaSO}_4$  até a dose de 600  $\text{mg kg}^{-1}$  de Ba não influenciou os parâmetros avaliados nesse estudo devido a sua baixa solubilidade. Após 101 DAT, o Ba adicionado ao solo como  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{BaSO}_4$ , não atingiu situação de equilíbrio, com predominância nas frações mais fitodisponíveis. O Ba acumulado nas raízes, colmo, folhas e grãos da planta de sorgo não interferiu no acúmulo de Ca, Mg, S e K nas mesmas partes da planta. Os teores pseudototais de

Ba no solo permaneceram, aos 56 e 101 DAT, próximos às quantidades adicionadas. Doses de Ba de até  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  na forma de  $\text{BaCl}_2$  e de até  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  na forma de  $\text{BaSO}_4$  proporcionaram maior concentração do elemento na fração AD, enquanto a maior dose de Ba na forma de  $\text{BaSO}_4$  foi a responsável pela maior concentração na fração RE. Não foi possível detectar a liberação de Ba dos restos culturais da planta de sorgo cultivada em solo contaminado com  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  pela baixa absorção do metal pelas plantas. A disponibilidade do Ba, com extrator Mehlich 3, foi maior quanto maior a solubilidade e dose do sal, correlacionando-se diretamente com o teor de Ba nas FD e na planta toda e com o Ba ligado às frações SL, AD e MO do solo.

**Palavras-Chave:** bário, biodisponibilidade, extração sequencial, fitotoxicidade, metal pesado, poluição do solo

## AVAILABILITY OF BARIUM FOR SORGHUM PLANTS CULTIVATED IN SOIL CONTAMINATED WITH THE ELEMENT

**ABSTRACT** – Anthropogenic activities have increased the content of toxic elements in the environment, especially in soil. Trace elements, among them barium (Ba), whose informations on soil behavior and plant effects are much reduced, are one of this toxic components. The objective of this study was to evaluate the influence of Ba, supplied as salts of different solubilities, on the nutrition and grain production by sorghum plant; to know the distribution and accumulation in different parts of the plant and possible toxicity symptoms; to know Ba phytoavailability and soil dynamic during plant biodegradation. The experiment was conducted in greenhouse, using samples of Red Oxisol sampled at the 0-20cm depth. The experiment was divided into two steps. The first one was developed using randomized complete block design with seven treatments [2 sources of Ba ( $\text{BaSO}_4$  and  $\text{BaCl}_2$ ) in 3 doses (150, 300 and 600  $\text{mg kg}^{-1}$ ) and a control] and 4 replications. The second step started soon after the first step and consisted of 6 treatments [SOA0R0= soil from the control of the first step (T); SOA0R1= T + R (roots from the plants cropped in soil that received 300  $\text{mg kg}^{-1}$  Ba as  $\text{BaCl}_2$  in the first step); SOA1R1= T + R + A (aerial part from the plants cropped in soil that received 300  $\text{mg kg}^{-1}$  Ba as  $\text{BaCl}_2$  in the first step); S1A0R0= soil that receive 300  $\text{mg kg}^{-1}$  Ba in the first step (S300); S1A0R1= S300 + R; S1A1R1= S300 + R + A] in experimental design totally randomized and 5 replications. In the first step soil samples and leaves (DL) were taken 56 days after seedlings transplanting (DAT). For whole plant analysis (roots, leaves and culms), grains and dry mass (DM) production the samples were taken 101 DAT. In the second step soil samples were taken at 0, 15, 30, 60 and 90 days after plant addition. Soil samples were analyzed for pseudo-total Ba, Mehlich 3 extracted Ba and its distribution in the soil fractions soluble (SL), adsorbed (AD), organic matter (OM), oxides (OX) and residual (RE). Diagnostic leaves were analyzed for nutrients and Ba and the parts of the plants were analyzed for K, Ca, Mg, S and Ba. Doses of Ba as  $\text{BaCl}_2$  and  $\text{BaSO}_4$  till 600  $\text{mg kg}^{-1}$  Ba did not affect grain production and nutrient content in the DL, exception to P and Mn, which are reduced, and Ca, which was increased when  $\text{BaCl}_2$  was added. The addition of 600  $\text{mg kg}^{-1}$  Ba as  $\text{BaCl}_2$  increased the content of Ba in the DL and in the leaves, roots, culms and grains but did not affect the DM of these same parts. Barium sulphate till the doses 600  $\text{mg kg}^{-1}$  did not affect the attributes evaluated due to its little solubility. Till 101 days Ba added as  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{BaSO}_4$  did not get the equilibrium prevailing in phytoavailable forms. Ba present in roots, culms, leaves and grains did not affect the content of Ca, Mg, S and K in the same parts of the plant. The pseudototal Ba soil concentration after 101 days after transplanting stayed near the added Ba. It was not possible to estimate the soil Ba originated from the decomposition of the plant debris due the low quantity absorbed. Barium extracted by Mehlich 3 increased with the increase in salt solubility and positively correlated with the content of Ba in the DL, in the whole plant and in the fractions SL, AD and OM.

**Keywords:** barium, bioavailability, sequential extraction, phytotoxicity, heavy metal, soil pollution

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                 |                                                                                                                                             |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A               | Parte aérea das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg <sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl <sub>2</sub> do experimento da primeira etapa |
| AAH             | Análise de agrupamento hierárquico                                                                                                          |
| ACP             | Análise de componentes principais                                                                                                           |
| AD              | Fração adsorvida                                                                                                                            |
| Al              | Alumínio                                                                                                                                    |
| B               | Boro                                                                                                                                        |
| B0              | Tratamento testemunha (sem adição de Ba e com fertilização mineral)                                                                         |
| Ba              | Bário                                                                                                                                       |
| Ca              | Cálcio                                                                                                                                      |
| CB1             | 150 mg kg <sup>-1</sup> Ba na forma de BaCl <sub>2</sub>                                                                                    |
| CB2             | 300 mg kg <sup>-1</sup> Ba na forma de BaCl <sub>2</sub>                                                                                    |
| CB3             | 600 mg kg <sup>-1</sup> Ba na forma de BaCl <sub>2</sub>                                                                                    |
| Cd              | Cádmio                                                                                                                                      |
| Co              | Cobalto                                                                                                                                     |
| CP              | Componentes principais                                                                                                                      |
| Cr              | Cromo                                                                                                                                       |
| CRA             | Capacidade de retenção de água                                                                                                              |
| CTC             | Capacidade de troca de cátions                                                                                                              |
| Cu              | Cobre                                                                                                                                       |
| CV              | Coeficiente de variação                                                                                                                     |
| DAS             | Dias após a semeadura                                                                                                                       |
| DAT             | Dias após o transplante                                                                                                                     |
| DMS             | Diferença mínima significativa                                                                                                              |
| DTPA            | Ácido dietileno triamino penta-acético                                                                                                      |
| EAA             | Espectroscopia de absorção atômica                                                                                                          |
| EDTA            | Ácido etileno diamino tetra-acético                                                                                                         |
| EPA             | Environmental Protection Agency                                                                                                             |
| FCAV            | Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias                                                                                               |
| FD              | Folhas diagnósticas                                                                                                                         |
| Fe              | Ferro                                                                                                                                       |
| H+Al            | Acidez potencial                                                                                                                            |
| ICP-OES         | Espectroscopia de emissão ótica por plasma com acoplamento induzido                                                                         |
| K               | Potássio                                                                                                                                    |
| KCl             | Cloreto de potássio                                                                                                                         |
| K <sub>ps</sub> | Constante de produto de solubilidade                                                                                                        |
| Mg              | Magnésio                                                                                                                                    |
| Mn              | Manganês                                                                                                                                    |
| MO              | Matéria orgânica                                                                                                                            |
| Mo              | Molibdênio                                                                                                                                  |
| MS              | Matéria seca                                                                                                                                |
| N               | Nitrogênio                                                                                                                                  |

|        |                                                                                                                                                                                                 |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Na     | Sódio                                                                                                                                                                                           |
| Ni     | Níquel                                                                                                                                                                                          |
| NS     | Não significativo                                                                                                                                                                               |
| OX     | Fração óxidos                                                                                                                                                                                   |
| P      | Fósforo                                                                                                                                                                                         |
| Par.   | Parcela                                                                                                                                                                                         |
| Pb     | Chumbo                                                                                                                                                                                          |
| PDG    | Produção de grãos                                                                                                                                                                               |
| pH     | Potencial hidrogeniônico                                                                                                                                                                        |
| PRNT   | Poder relativo de neutralização total                                                                                                                                                           |
| PT     | Planta toda                                                                                                                                                                                     |
| R      | Raízes das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg <sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl <sub>2</sub> do experimento da primeira etapa                                                          |
| RE     | Fração residual                                                                                                                                                                                 |
| S      | Enxofre                                                                                                                                                                                         |
| S0A0R0 | Solo dos vasos do tratamento testemunha do experimento da primeira etapa                                                                                                                        |
| S0A0R1 | Solo dos vasos do tratamento testemunha e raízes das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg <sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl <sub>2</sub> do experimento da primeira etapa                |
| S0A1R1 | Solo dos vasos do tratamento testemunha e raízes e parte aérea das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg <sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl <sub>2</sub> do experimento da primeira etapa  |
| S1A0R0 | Solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg <sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl <sub>2</sub> do experimento da primeira etapa                                                                   |
| S1A0R1 | Solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg <sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl <sub>2</sub> do experimento da primeira etapa e raízes das plantas cultivadas no mesmo tratamento               |
| S1A1R1 | Solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg <sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl <sub>2</sub> do experimento da primeira etapa e raízes e parte aérea das plantas cultivadas no mesmo tratamento |
| S300   | Solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg <sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl <sub>2</sub> do experimento da primeira etapa                                                                   |
| SA     | Sulfato de amônio                                                                                                                                                                               |
| SB     | Soma de bases                                                                                                                                                                                   |
| SB1    | 150 mg kg <sup>-1</sup> Ba na forma de BaSO <sub>4</sub>                                                                                                                                        |
| SB2    | 300 mg kg <sup>-1</sup> Ba na forma de BaSO <sub>4</sub>                                                                                                                                        |
| SB3    | 600 mg kg <sup>-1</sup> Ba na forma de BaSO <sub>4</sub>                                                                                                                                        |
| SL     | Fração solúvel                                                                                                                                                                                  |
| SS     | Superfosfato simples                                                                                                                                                                            |
| Subp.  | Subparcela                                                                                                                                                                                      |
| T      | Solo dos vasos do tratamento testemunha do experimento da primeira etapa                                                                                                                        |
| UNESP  | Universidade Estadual Paulista                                                                                                                                                                  |
| V      | Saturação por bases                                                                                                                                                                             |
| Zn     | Zinco                                                                                                                                                                                           |

## LISTA DE FÓRMULAS QUÍMICAS

|                                               |                                     |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | Acetato de bário                    |
| $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$                    | Nitrato de bário                    |
| $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$                  | Fosfato de bário                    |
| $\text{BaCl}_2$                               | Cloreto de bário                    |
| $\text{BaCO}_3$                               | Carbonato de bário                  |
| $\text{BaSO}_4$                               | Sulfato de bário                    |
| $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$              | Ácido oxálico                       |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$              | Ácido ascórbico                     |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                  | Fosfato de cálcio                   |
| $\text{CaCl}_2$                               | Cloreto de cálcio                   |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$                      | Ácido acético glacial               |
| $\text{CH}_3\text{COONa}$                     | Acetato de sódio                    |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$     | Sulfato de cobre pentahidratado     |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$     | Sulfato ferroso heptahidratado      |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                       | Ácido sulfúrico                     |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                       | Ácido bórico                        |
| $\text{HF}$                                   | Ácido fluorídrico                   |
| $\text{HNO}_3$                                | Ácido nítrico                       |
| $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$                  | Fosfato de manganês                 |
| $\text{MnCO}_3$                               | Carbonato de manganês               |
| $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$     | Sulfato de manganês tetra hidratado |
| $\text{MnO}_2$                                | Dióxido de manganês                 |
| $\text{NaCl}$                                 | Cloreto de sódio                    |
| $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$    | Molibdato de sódio di hidratado     |
| $\text{NaOCl}$                                | Hipoclorito de sódio                |
| $\text{NaOH}$                                 | Hidróxido de sódio                  |
| $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$         | Oxalato de amônio                   |
| $\text{NH}_4\text{F}$                         | Fluoreto de amônio                  |
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$                      | Nitrato de amônio                   |
| $\text{ZnSO}_4$                               | Sulfato de zinco                    |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>Página</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Tabela 1. Teores pseudototais de Ba em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades e cultivado com sorgo.                                                                                                                                                                              | 25            |
| Tabela 2. Extração sequencial de Ba em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades e cultivado com sorgo.                                                                                                                                                                              | 27            |
| Tabela 3. Teores extraíveis de Ba, com extrator Mehlich 3, de um Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                                                                                                                                                          | 31            |
| Tabela 4. Correlação entre teores extraíveis de Ba pelo extrator Mehlich 3 e teores de Ba nas folhas diagnósticas de plantas de sorgo, produção de grãos, matéria seca total e Ba retido nas frações de um Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades aos 56 dias após o transplante. | 33            |
| Tabela 5. Correlação entre teores extraíveis de Ba pelo extrator Mehlich 3 e total acumulado de Ba nas plantas de sorgo, produção de grãos, matéria seca total e Ba retido nas frações de um Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades aos 101 dias após o transplante.              | 34            |
| Tabela 6. Teores médios de nutrientes e Ba em folhas diagnósticas e produção de grãos (em massa) por plantas de sorgo, cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                                                                                      | 36            |
| Tabela 7. Correlação entre as variáveis produção e concentração foliar de nutrientes e Ba em plantas de sorgo, nas componentes principais 1, 2 e 3.                                                                                                                                                                  | 38            |
| Tabela 8. Resumo da análise de variância da produção de grãos (em massa) e teor de Ba e nutrientes em folhas diagnósticas de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                                                                           | 40            |
| Tabela 9. Valores médios da interação significativa, entre sais e doses de Ba, da análise de variância referente ao teor de Ba em folhas diagnósticas de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                                               | 42            |
| Tabela 10. Resumo da análise de variância do acúmulo de matéria seca e Ba nas folhas, colmos, raízes e grãos de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                                                                                        | 43            |
| Tabela 11. Médias dos valores de matéria seca e Ba acumulado em folhas, colmo, raízes e grãos de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                                                                                                       | 44            |
| Tabela 12. Valores médios da interação significativa, entre sais e doses de Ba, da análise de variância referente ao acúmulo de Ba em                                                                                                                                                                                | 46            |

folhas e colmo de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 13. Resultado da análise multivariada de fatores para as variáveis produção de grãos e acúmulo de Ba, Ca, Mg, S e K nas partes de plantas de sorgo cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                  | 50 |
| Tabela 14. Multicomparação de médias pelo teste de Tukey para as variáveis acúmulo de Ba em raízes, colmo e folhas de sorgo cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                                                | 51 |
| Tabela 15. Teores pseudototais de Ba em Latossolo Vermelho contaminado ou não com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba.                                                                                                       | 53 |
| Tabela 16. Extração sequencial de Ba em Latossolo Vermelho contaminado ou não com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba, em diferentes épocas de amostragem.                                                                   | 56 |
| Tabela 17. Evolução do Ba ligado a diferentes frações de um Latossolo Vermelho contaminado ou não com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba, em função do tempo.                                                               | 58 |
| Tabela 18. Teores de Ba extraíveis com extrator Mehlich 3 de um Latossolo Vermelho contaminado ou não com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba, em várias épocas de amostragem.                                               | 61 |
| Tabela 19. Correlação entre teores extraíveis de Ba pelo extrator Mehlich 3 e teores de Ba retido nas frações de um Latossolo Vermelho, contaminado com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba, em várias épocas de amostragem. | 62 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <b>Página</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Figura 1. Biplot da análise de componentes principais CP1 x CP2 (A) e CP2 x CP3 (B), para as variáveis nutrientes e Ba foliar e produção de grãos por plantas de sorgo cultivadas em solo contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.                                 | 39            |
| Figura 2. Dendrograma resultante da análise de agrupamento por método hierárquico, obtido dos dados relativos ao acúmulo de matéria seca e de Ba nas folhas, colmo, grãos e raízes de plantas de sorgo cultivadas em solo contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades. | 45            |

## 1. INTRODUÇÃO

O acúmulo de elementos tóxicos no ambiente, em especial os metais pesados, é consequência de vários processos, sendo as atividades antrópicas um dos mais importantes.

O bário (Ba) é um dos metais pesados que apresenta elevado potencial poluidor e por ser usado extensivamente na indústria, tem se tornado um problema principalmente com relação à saúde humana.

Na natureza, normalmente não é encontrado na forma de íon livre ( $Ba^{2+}$ ), ocorrendo associado a outros elementos do solo formando minerais pouco solúveis. No entanto, a concentração de Ba no ambiente vem aumentando expressivamente, especialmente no solo devido à sua grande utilização em diversos processos industriais, de mineração e extração de petróleo.

Uma vez no solo, alguns compostos ou minerais contendo Ba podem ser solubilizados liberando íons  $Ba^{2+}$  para o meio, que podem ser absorvidos e acumulados pelas plantas ou lixiviados, provocando a contaminação dos lençóis de águas subterrâneas.

O Ba é acumulativo no organismo humano e o consumo de água e/ou alimentos contaminados é uma das formas de entrada na cadeia alimentar humana.

A ingestão diária máxima de Ba por kg de massa corporal é de 0,2 mg (USEPA, 2005), sendo esse valor facilmente atingido com o consumo, por exemplo, de arroz cultivado em área contaminada com Ba e em ambiente reduzido, em conjunto com o consumo de outros alimentos em que o Ba é rotineiramente encontrado em pequenas quantidades (MAGALHÃES et al., 2012).

Em todo o planeta já foram identificadas diversas áreas contaminadas com Ba, inclusive no Brasil, porém, a presença do metal pesado no solo não significa que ele esteja na forma em que pode ser prontamente absorvido pelas plantas, podendo estar combinado a outros elementos, a colóides ou agregados do solo que o torna indisponível por um longo tempo.

Apesar da importância, as informações sobre os efeitos tóxicos do Ba no solo e nas plantas ainda são muito limitadas.

Uma série de estudos apontam a ausência de efeitos tóxicos em plantas cultivadas em solos contaminados com Ba ou adubadas com resíduos ricos em Ba (COSCIONE; BERTON, 2009; MERLINO et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010; ABREU et al., 2012). No entanto, outros pesquisadores afirmam que o Ba interfere negativamente no crescimento de plantas, na produção de matéria seca (MS) e na absorção de nutrientes como Ca, Mg, K e S (LLUGANY; POSCHENRIEDER; BARCELÓ, 2000; SUWA et al., 2008; MONTEIRO et al., 2011; MELO et al., 2011).

É importante considerar que as diferenças de solubilidade entre os compostos de Ba podem refletir em diferenças ou em ausência de efeitos tóxicos nas plantas (MENZIE et al., 2008), 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.

### **1.1. Objetivo geral**

Objetivou-se, no presente estudo, avaliar a absorção de Ba e o comportamento de plantas de sorgo cultivadas em solo contaminado com sais de Ba, bem como a dinâmica desse metal pesado no solo após a distribuição dos restos culturais na superfície.

### **1.2. Objetivos específicos**

Verificar a influência do Ba fornecido por meio de sais de diferentes solubilidades na (i) concentração foliar de nutrientes e de Ba, (ii) na produção de grãos por plantas de sorgo, (iii) no acúmulo de MS, Ba, Ca, Mg, S e K nas folhas, colmo, grãos e raízes das plantas, (iv) verificar a dinâmica do Ba no solo durante o cultivo e após a distribuição e degradação dos restos culturais, por meio da quantificação do Ba ligado às diversas frações do solo.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Generalidades

Devido à intensificação das atividades agrícolas, industriais e de mineração, proporcionadas principalmente pelo elevado crescimento demográfico mundial e desenvolvimento tecnológico, a concentração de elementos tóxicos aos seres vivos vem aumentando nos solos e na água, o que traz grande preocupação à população. Entre esses elementos estão os metais pesados, que podem causar danos graves, principalmente à saúde humana.

De maneira geral, desde o primeiro levantamento realizado pelo órgão ambiental do Estado de São Paulo em 2002, já foram identificadas mais de 4.000 áreas contaminadas com vários agentes contaminantes (CETESB, 2011).

Dentre os metais pesados com elevado potencial poluidor, o Ba, usado extensivamente na indústria, é um dos presentes na lista dos elementos que apresentam risco potencial à saúde humana (CETESB, 2001).

O Ba é um elemento alcalino-terroso pertencente ao Grupo IIA da tabela periódica (número atômico 56 e massa atômica 137,34u), apresentando configuração  $6s^2$  na sua camada externa de elétrons (ATSDR, 2007). É encontrado em pequenas quantidades em rochas ígneas, em minerais como feldspatos e micas e em combustíveis fósseis (WHO, 1990). Na natureza, devido a sua grande reatividade, é pouco encontrado como íon livre, ocorrendo principalmente na forma de minerais pouco solúveis como baritina,  $BaSO_4$  ( $K_{ps} = 1,08 \times 10^{-10}$  a  $25^\circ C$ ) e whiterita,  $BaCO_3$  ( $K_{ps} = 2,58 \times 10^{-9}$  a  $25^\circ C$ ) (USEPA, 2005; LIDE, 1997), assim como combinado com outros elementos, formando compostos comercialmente importantes como acetato de Ba [ $Ba(C_2H_3O_2)_2$ ] e cloreto de Ba ( $BaCl_2$ ), entre outros (ATSDR, 2007).

A produção e a utilização de compostos de Ba em dispositivos pirotécnicos, cerâmicas, tintas, vernizes e vidros ópticos podem resultar na sua liberação para o ambiente por meio de vários fluxos de resíduos. Também pode ser emitido para a atmosfera, principalmente por processos industriais envolvidos na mineração, refino

e produção de Ba e de produtos químicos a base de Ba e, como resultado da combustão do carvão e do petróleo, podendo permanecer na atmosfera por vários dias (USEPA, 2005; WHO, 1990).

O Ba não é essencial aos seres vivos, sendo considerado muito tóxico quando presente no ambiente na forma de íons  $Ba^{2+}$  livres, mesmo em baixas concentrações, por ser acumulativo nos organismos dos seres humanos e dos animais (CUNHA; MACHADO, 2004). 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 pelo consumo de vegetais (MONTEIRO et al., 2011), mas ainda não existem dados referentes à sua concentração máxima em alimentos (MERLINO et al., 2010) que definam a segurança alimentar.

Os sintomas do envenenamento por Ba são dores abdominais, diarreia, vômitos, náuseas, agitação, ansiedade, astenia, lipotimia (desmaio), sudorese, tremores, fibrilação (tremor) muscular, hipertonia (aumento da tensão) dos músculos da face e pescoço, dispnéia (dificuldade respiratória), arritmia cardíaca, parestesias (desordens nervosas caracterizadas por sensações anormais e alucinações sensoriais) de membros inferiores e superiores, crises convulsivas e coma (TUBINO; SIMONI, 2007).

Considerando o carbonato e o cloreto de Ba ( $BaCO_3$  e  $BaCl_2$ , respectivamente), as doses mínimas letais para humanos são de 57 e 11,4 mg  $kg^{-1}$  de massa corporal, respectivamente (OLIVEIRA et al., 2005). Portanto, o acompanhamento do acúmulo de Ba no solo, na água e consequentemente nas plantas, merece atenção especial de órgãos ambientais nacionais e internacionais.

Foi relatado que os teores de Ba no lixiviado de um solo contaminado com baritina (100, 300 e 3.000 mg  $kg^{-1}$  Ba) foram maiores do que o valor máximo para potabilidade da água (0,7 mg  $L^{-1}$ ), evidenciando, assim, o risco de contaminação das águas subterrâneas (LIMA et al., 2012) e elevação da exposição do Homem ao Ba.

## 2.2. Bário no solo

Devido à necessidade de prevenção da contaminação do solo e a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, bem como o conhecimento de que a existência de áreas contaminadas pode configurar sério risco à saúde pública e ao ambiente, têm sido estabelecidos valores de referência para a concentração de Ba em águas subterrâneas, solos agrícolas, industriais e residenciais (CONAMA, 2009). O primeiro órgão ambiental brasileiro a estabelecer valores máximos de Ba em solos e águas subterrâneas foi a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, em 2001 (CETESB, 2001). Em 2006, o Conselho Nacional do Meio Ambiente estabeleceu a concentração máxima de Ba em lodos de esgoto ou produtos derivados ( $1.300 \text{ mg kg}^{-1}$ , base seca) para uma utilização segura na agricultura (CONAMA, 2006), e em dezembro de 2009 publicou a resolução nº 420, que também dispõe sobre valores orientadores de Ba em solos e águas subterrâneas (CONAMA, 2009). As resoluções da CETESB (2001) e do CONAMA (2009) estabelecem o valor de alerta (menor concentração que causa alguma fitotoxicidade) para solos agrícolas em  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba, e o valor de intervenção em  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ .

A concentração natural de Ba no solo, em escala mundial, varia de 19 a  $2.368 \text{ mg kg}^{-1}$ , podendo ser mobilizado em diferentes condições edafoclimáticas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

Em algumas regiões, o Ba vem sendo encontrado em elevadas concentrações em solos devido ao seu uso, na forma de baritina, na perfuração de poços de prospecção de petróleo (POZEBON et al., 2005).

A baritina é amplamente utilizada como componente de fluidos de perfuração devido a sua elevada densidade ( $4,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) (FAM; DUSSEULT; FOOKS, 2003) e, por ser um mineral pouco solúvel ( $2,47 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), faz com que o Ba nela presente seja pouco biodisponível, no entanto, é altamente tóxico na forma  $\text{Ba}^{2+}$  (USEPA, 2005).

O fluido que contem a baritina é misturado à rocha moída no processo de perfuração de poços de petróleo, liberando assim, as substâncias que o compõe (POZEBON et al., 2005), inclusive o Ba, fazendo com que esse processo seja um

dos principais influenciadores dos teores de Ba e outros elementos, nos resíduos de perfuração de poços de petróleo (MELTON et al., 2000).

Em extensa revisão sobre a concentração de metais pesados em sedimentos na plataforma continental petrolífera nordeste-oriental do Brasil, Lacerda e Marins (2006) afirmam que a atividade de perfuração e extração de petróleo constitui uma fonte significativa de metais pesados ao ambiente, estando entre eles o Ba.

POZEBON et al. (2005) obtiveram aumentos significativos nas concentrações de Ba em sedimentos resultantes de atividades de perfuração de poços petrolíferos em estudos desenvolvidos na plataforma de Campos (RJ).

A exploração de reservas minerais para extração de baritina também tem provocado aumento na concentração de Ba no ambiente, pois essa atividade produz resíduos que normalmente são depositados ao redor da área de mineração e, quando depositados em solos com drenagem insuficiente podem sofrer reações de redução, alterando a dinâmica do elemento no solo (SOUSA; VAHL; OTERO, 2009).

Alguns estudos indicam que, em ambientes com severa redução, a solubilidade do  $\text{BaSO}_4$  pode ser alterada e a baritina poderá funcionar como fonte de sulfato na respiração de bactérias anaeróbias que reduzem sulfato a sulfeto, podendo aumentar a solubilidade e liberação de Ba no ambiente, aumentando a possibilidade de contaminação de águas subsuperficiais e a transferência desse elemento para a cadeia alimentar (LIMA et al., 2012; MAGALHÃES et al., 2011; ULRICH et al., 2003; PHILLIPS et al., 2001; BALDI et al., 1996).

Em diversas partes do mundo são encontradas áreas contaminadas por Ba, decorrentes ou não de processos industriais. No Brasil, contaminação de solo de um aterro industrial por Ba e vários outros metais pesados no Vale do Rio Sinos, no Rio Grande do Sul (OLIVEIRA et al., 2008); em solos da Índia, com concentrações de  $471,7 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba (KRISHNA; GOVIL, 2007); em solo e sedimento de uma área de atividade mineradora na Serra Almagrera, no sudeste da Espanha (NAVARRO et al., 2004); em solo de área de fundição e de depósito de baterias, nos EUA, com concentrações de 132 e  $1.130 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba, respectivamente (PICHTEL; KUROIWA; SAWYER, 2000); em aterros sanitários na Holanda, que receberam 110 toneladas de resíduos de tratamento térmico altamente contaminado com Ba no

período 1956-1971 (LAGAS et al., 1984) e em área de uma mina desativada na Serra de Guadarrama, em Madri, Espanha (HERNÁNDEZ; PASTOR, 2008).

Examinando a concentração de metais pesados na superfície do solo de regiões próximas a uma fábrica de cimento e de um incinerador de resíduos industriais na cidade de Yocsina, na Argentina, Bermudez et al. (2010) verificaram que a concentração total de Ba ( $390\text{--}803\text{ mg kg}^{-1}$ ) estava acima dos limites de uso residencial ( $500\text{ mg kg}^{-1}$ ) e agrícola ( $750\text{ mg kg}^{-1}$ ) declarado na legislação argentina, e estava relacionada com a distância da fábrica de cimento.

A solubilização de alguns sais de Ba ou minerais contendo Ba, com consequente liberação de  $\text{Ba}^{2+}$  para a solução do solo pode ocorrer em condições ácidas (MENZIE et al., 2008), em ambientes de extrema redução e/ou devido a atuação de alguns microrganismos (MAGALHÃES et al., 2011; BALDI et al., 1996). Em contrapartida, íons  $\text{Ba}^{2+}$ , muito tóxicos, podem reagir com outros metais, óxidos e hidróxidos do solo, ou precipitar na forma de sulfato e/ou carbonato em meio neutro ou alcalino, diminuindo assim sua mobilidade e disponibilidade para as plantas, os riscos de lixiviação e os efeitos nocivos à saúde (ABREU et al., 2012; USEPA, 2005).

A solubilidade do  $\text{BaSO}_4$  não é altamente dependente do pH, permanecendo inferior a de outros compostos de Ba, como cloreto, acetato ou nitrato de Ba, em pH na faixa de 2,0 a 7,0 (MENZIE et al., 2008).

O fato de o metal pesado estar presente no solo, não significa que ele esteja numa forma prontamente assimilável pelas plantas, podendo permanecer por longos períodos sem ser absorvido em quantidades tóxicas (SIMONETE; KIEHL, 2002). Por isso, o sucesso do monitoramento de metais pesados no solo depende, em parte, de um método analítico eficiente para quantificar a fração desses elementos colocada à disposição das plantas (MANTOVANI et al., 2004).

As legislações estadual (CETESB, 2001) e nacional (CONAMA, 2009) solicitam a utilização dos métodos analíticos USEPA 3050 ou 3051 (ou suas variações) para a determinação dos teores das substâncias inorgânicas do solo para serem comparados com os valores de referência. No entanto, esses métodos extraem os teores que podem se tornar ambientalmente disponíveis e não apenas os que realmente estão fitodisponíveis. Por isso é necessário que também sejam

utilizados métodos analíticos que permitam definir quanto do teor total (ou pseudototal) está realmente fitodisponível.

Alguns extratores químicos são utilizados para determinar a porção do elemento presente no solo que está disponível para as plantas, cuja eficiência está relacionada ao grau de correlação entre as quantidades extraídas do solo e as absorvidas pelas plantas (KIEKENS; COTTENIE, 1985), uma vez que a seleção de um extrator na determinação da disponibilidade de um elemento no solo baseia-se em um extrator padrão: a planta (MENEZES et al., 2010).

Ao avaliar o efeito de doses de Ba [75, 150, 300 e 600 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] em dois tipos de solo (Latossolo Vermelho e Neossolo) e em plantas de soja, Melo et al. (2011) constataram que a quantidade desse metal pesado extraída com DTPA no Latossolo foi menor ( $\pm 2\%$  do Ba adicionado) que no Neossolo (10% do Ba adicionado), na maior dose aplicada (600 mg kg<sup>-1</sup> Ba). Os mesmos autores afirmam que a disponibilidade de Ba está relacionada, entre outros fatores, à afinidade do metal com os colóides do solo.

Diversos métodos de fracionamento químico ou extrações sequenciais também estão se mostrando muito promissores para separar os metais pesados do solo em diferentes formas reativas, sendo que cada fração está associada a certo grau de mobilidade na biosfera, e, portanto, à fitodisponibilidade (PICHTEL; KUROIWA; SAWYER, 2000).

Um dos inconvenientes do uso de extrações sequenciais em solos se deve à falta de padronização dos métodos utilizados, pois muitos autores fazem seu próprio esquema de fracionamento ou fazem modificações em esquemas já existentes que dificultam a comparação dos resultados obtidos (MATTIAZZO; BERTON; CRUZ, 2001).

O Ba é conhecido por ser bastante imóvel no solo, podendo estar associado geoquimicamente a feldspatos e biotita. Os íons Ba<sup>2+</sup> presentes no interior das estruturas desses minerais podem ser substituídos pelo K<sup>+</sup> devido à semelhança do raio iônico. Com o tempo, o Ba<sup>2+</sup> liberado pode ser gradativamente imobilizado por precipitação, adsorção em óxidos e hidróxidos ou por fixação em argilas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992; BODEK, 1988), pois a superfície de troca das argilas mostram alta seletividade de troca catiônica por Ba<sup>2+</sup> em relação ao Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>

(PICHTEL; KUROIWA; SAWYERR, 2000). Porém, a complexação do  $Ba^{2+}$  pela matéria orgânica ocorre de maneira limitada (BODEK, 1988).

Magalhães et al. (2011), estudando a mobilidade do Ba em solo contaminado com doses de  $BaSO_4$  (100, 300 e 3.000  $mg\ kg^{-1}$  Ba) e em diferentes condições de saturação de água, observaram aumento na concentração de Ba na fração solúvel do solo saturado em relação ao solo com umidade a 70% da capacidade de retenção de água. Entretanto, na fração residual, os mesmos autores verificaram uma tendência contrária à observada na fração solúvel, ou seja, houve diminuição dos teores de Ba nas colunas com solo saturado, sendo que essa diferença chegou a 14% com a dose de 300  $mg\ kg^{-1}$  de Ba.

Em experimentação semelhante à de Magalhães et al. (2011), Lima et al. (2012) constataram aumento do teor de Ba em função das doses do elemento (na forma de baritina) nas duas umidades (70% da capacidade de retenção de água e saturação) nas frações solúvel em ácido acético, óxidos e matéria orgânica, enquanto que os maiores teores de Ba foram obtidos na fração residual, quando comparada com as demais frações. Esses resultados demonstram a baixa solubilidade da baritina, visto que a fração residual é a de maior estabilidade e recalcitrância.

Quando da utilização de resíduo orgânico rico em Ba, com o tempo, o Ba solúvel do solo pode passar para a forma de precipitados insolúveis (IPPOLITO; BARBARICK, 2006), o que implica na necessidade de se estabelecer um extrator que indique as quantidades fitodisponíveis desse metal pesado no solo (COSCIONE; BERTON, 2009). Mais estudos são necessários para investigar as formas do Ba, os níveis de biodisponibilidade em solos e seus efeitos sobre as plantas (SUWA et al., 2008).

Merlino (2010) e Souza et al. (2007) estudaram a distribuição de Ba em solos fertilizados com lodo de esgoto por onze e nove anos consecutivos, respectivamente, e constataram que a maior parte desse metal pesado se encontra na fração solúvel do solo, ou seja, a fração com ligações químicas menos estáveis, o que pode resultar em elevada disponibilidade às plantas.

### 2.3. Bário nas plantas

Apesar de comumente estar presente nas plantas, o Ba não é um componente essencial dos tecidos vegetais. Sua concentração varia de 1 a 198 mg kg<sup>-1</sup>, ocorrendo em concentrações elevadas em folhas de cereais e legumes e em baixas concentrações em grãos e frutos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). De maneira geral, na maior parte das plantas, há uma variação nos teores médios de Ba de 2 a 13 mg kg<sup>-1</sup>, sendo os maiores valores, entre 3.000 e 4.000 mg kg<sup>-1</sup>, encontrados na castanha do Brasil (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Grande número de plantas apresenta pequenas quantidades de Ba em seus tecidos, mas quando acumulado em grande quantidade, pode inibir o crescimento e, no caso do sistema radicular, efeitos tóxicos podem ocorrer em concentrações muito baixas de íons Ba<sup>2+</sup> livres em solução hidropônica (LLUGANY; POSCHENRIEDER; BARCELÓ, 2000).

A toxicidade do Ba pode ser amenizada pelo fornecimento de Ca, Mg e S ao meio de cultivo (solução nutritiva ou solo), devido ao resultado da interação antagônica que ocorre entre estes macronutrientes e o Ba, tanto no solo (ou solução nutritiva) quanto no interior da planta (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

Existe pouca documentação abordando a absorção de Ba pelas plantas em ambientes contaminados (PICHTEL; KUROIWA; SAWYER, 2000) e, consequentemente, os mecanismos de captação, transporte e acumulação de Ba em plantas não são totalmente compreendidos, merecendo atenção (NOGUEIRA et al., 2010).

Algumas pesquisas apontam a ausência de efeitos tóxicos em plantas cultivadas em solos contaminados com Ba ou resíduos ricos em Ba (COSCIONE; BERTON, 2009; MERLINO et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010; ABREU et al., 2012). Porém, apesar da literatura apresentar poucas informações com relação à toxicidade de Ba em plantas, Pais e Joner Jr. (1997) relatam que concentrações superiores a 500 mg kg<sup>-1</sup> de Ba são fitotóxicas.

NOGUEIRA et al. (2010) constataram que o cultivo de milho em área fertilizada com resíduo orgânico rico em Ba causou aumento da concentração desse elemento nos grãos com o aumento das doses do resíduo. MERLINO et al. (2010),

em experimentação semelhante à de NOGUEIRA et al. (2010), não obtiveram alteração na concentração de Ba nos grãos de milho com o aumento das doses do resíduo testado. Elevações na concentração de Ba em plantas de arroz cultivadas em solo com baixo potencial redox e contaminado com BaSO<sub>4</sub> também foram observadas (MAGALHÃES et al., 2012).

Até o momento, não existem dados referentes à concentração máxima de Ba em alimentos (MERLINO et al., 2010) que estabeleçam a segurança alimentar.

Monteiro et al. (2011) cultivaram capim-tanzânia (*Panicum maximum* Jacq.) em solução nutritiva contendo doses de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> e constataram que a concentração total desse elemento na solução nutritiva, que causa algum efeito tóxico visual nas plantas, foi de 1,24 mmol L<sup>-1</sup>, e que as concentrações críticas para a toxicidade nos tecidos vegetais foram de 225, 383, 562 e 156 mg kg<sup>-1</sup> nas folhas diagnósticas, demais folhas, colmos+bainhas e raízes, respectivamente. Tais autores afirmam que estas concentrações de Ba poderiam ser usadas como uma referência temporária para avaliar o risco da contaminação desse metal em capim-tanzânia.

Llugany, Poschenrieder e Barceló (2000) obtiveram maiores concentrações em trifólios primários do que em raízes e caules de feijão, quando utilizaram 5 mmol L<sup>-1</sup> de Ba na solução nutritiva, enquanto Monteiro et al. (2011) relataram maiores concentrações de Ba em colmos e bainhas e menores em raízes de capim-tanzânia cultivado em solução nutritiva contaminada com nitrato de Ba.

As diferenças de solubilidade entre os compostos de Ba podem ser refletidas em diferenças de toxicidade nas plantas (MENZIE et al., 2008), o que deve ser avaliado cuidadosamente devido às diferenças existentes entre as espécies.

Suwa et al. (2008) constataram que plantas de soja cultivadas em solução nutritiva contendo Ba apresentaram a atividade fotossintética e, conseqüentemente, o crescimento, reduzidos, além de apresentarem diminuição no transporte de K que, segundo os mesmos autores, é causada pela inibição da abertura dos canais de K na membrana pelo Ba, que resulta em redução na absorção desse macronutriente. Llugany, Poschenrieder e Barceló (2000) cultivando mamona em solução nutritiva, verificaram que a presença de Ba interfere na nutrição de Ca, S e principalmente de

K, mas afirmam que esses resultados não podem ser diretamente extrapolados para condições de campo devido às interações que o elemento pode sofrer no solo.

Monteiro et al. (2011) observaram que o aumento da concentração de Ba em folhas maduras de capim-tanzânia resultaram em clara diminuição na concentração de Ca e Mg, refletindo uma relação antagônica entre esses cátions bivalentes.

Ao avaliar o desenvolvimento de plantas de girassol, mamona e mostarda em solo contaminado com BaSO<sub>4</sub>, Coscione e Berton (2009) observaram que nenhuma das espécies apresentou sintomas de toxidez por Ba ou diminuição da produção de MS da parte aérea, além de não apresentarem alterações significativas na absorção de nutrientes. Entretanto, Melo et al. (2011) avaliando o efeito de doses Ba [75, 150, 300 e 600 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] no cultivo de soja em Latossolo Vermelho e Neossolo, constataram diminuição no rendimento de MS no Neossolo, quando foram adicionados 600 mg kg<sup>-1</sup> de Ba, mas nenhum sintoma visual de fitotoxicidade foi observado. Melo et al. (2011) também observaram que a concentração foliar de Ba no Latossolo Vermelho aumentou com o aumento das doses até 30 dias após a semeadura (DAS) e, no Neossolo, a concentração de Ba aumentou tanto com as concentrações adicionadas, quanto ao longo do tempo (até 45 DAS).

Pesquisas apontam que o Ba interfere de forma negativa no crescimento de plantas e na produção de MS. Suwa et al. (2008) observaram diminuição de 15 e 40% no rendimento de MS de soja quando utilizaram, respectivamente, 0,1 e 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de Ba na solução nutritiva. Monteiro et al. (2011) constataram que plantas de capim-tanzânia cultivadas em solução nutritiva com 2,5 mmol L<sup>-1</sup> de Ba apresentaram desenvolvimento aparentemente normal, mas as lâminas de folhas jovens apresentaram faixas cloróticas internervais; na dose de 5,0 mmol L<sup>-1</sup> Ba, as plantas apresentaram diminuição no crescimento e clorose em todas as lâminas foliares; com o fornecimento de 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de Ba na solução, as plantas tiveram crescimento retardado, senescência estimulada, clorose internerval e manchas necróticas marginais nas lâminas foliares; nas plantas cultivadas na solução com 20 mmol L<sup>-1</sup> de Ba os sintomas se tornaram mais agudos, com indução de clorose e necrose em todas as lâminas foliares, e antecipação da ocorrência de necrose em todas as lâminas maduras, em comparação com as demais doses de Ba.

Alguns pesquisadores afirmam que quando plantas de arroz são cultivadas em ambiente com altos teores de Ba na forma de baritina e sob condição de saturação de água, apresentam maior absorção desse elemento e diminuição da MS da parte aérea (LIMA et al., 2012), enquanto outros afirmam que a produção de MS das plantas de arroz não é afetada pela concentração de Ba no solo (MAGALHÃES et al., 2012).

Ainda não existem na literatura (nacional e internacional) estudos que tratem da biodegradação dos restos vegetais de plantas cultivadas em áreas contaminadas, como forma de liberação de Ba para o solo.

As informações sobre os efeitos tóxicos do Ba nas plantas são limitadas, e poucas investigações têm sido realizadas para avaliar os efeitos desse elemento nas plantas (NOGUEIRA et al., 2010) e no solo. Com isso, se faz necessária a realização de mais estudos para caracterizar melhor o destino ambiental do Ba, determinando sua distribuição no solo e nas plantas para assim definir a importância do seu acúmulo na cadeia alimentar para a saúde humana.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Local de condução do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação localizada no Departamento de Tecnologia da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV) da UNESP, no Município de Jaboticabal, SP (21°15'20"S, 48°10'02"W, 579 m de altitude), no período de maio a dezembro de 2011.

#### 3.2. Solo

O solo utilizado foi o Latossolo Vermelho textura média (302, 42, 74, 350, 201 e 31 g kg<sup>-1</sup> de argila, silte, areia muito fina, areia fina, areia média e areia grossa, respectivamente), de ocorrência muito comum na região e em todo o Estado de São Paulo, sendo coletado na Fazenda de Ensino e Pesquisa da FCAV/UNESP, na camada de 0-20 cm.

Para caracterização química do solo, uma amostra composta por 3 subamostras foi seca ao ar e na sombra, destorroada, passada em peneira com 2 mm de abertura de malha, e submetida à análises químicas para avaliação do nível de fertilidade conforme métodos descritos em Raij et al. (2001), apresentando os seguintes resultados: P-resina= 10 mg dm<sup>-3</sup>; MO= 16 g dm<sup>-3</sup>; pH (CaCl<sub>2</sub>)= 5,0; K<sup>+</sup>= 1,5; Ca<sup>2+</sup>= 14; Mg<sup>2+</sup>= 7; H+Al= 31; SB= 23 e CTC= 54, em mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, e V= 42%.

Na mesma amostra também foram determinadas as concentrações de carbono orgânico (DABIN, 1976); N, pelo método de Kjeldahl (MELO, 1974); P, K, S, Ca, Mg, Na, Ba, Fe, Mn, Zn, Al e Cr por espectroscopia de emissão ótica por plasma com acoplamento induzido (ICP-OES) e Cu, B, Mo, Co, Cd, Ni e Pb, por espectroscopia de absorção atômica (EAA) no extrato da digestão com HNO<sub>3</sub> em forno de micro-ondas segundo método 3051A da EPA (USEPA, 2007). Os resultados foram: carbono orgânico= 10,62; N= 0,51; P= 0,18; K= 0,13; S= 0,08; Ca= 0,36; Mg= 0,30; Na= 0,12 em g kg<sup>-1</sup>; Ba= 7,4; \*B<11,6; \*Mo<0,05; Cu= 9.033; Fe=

\* Concentração abaixo do limite de detecção, determinado pelo método preconizado pela IUPAC (1997).

32.728; Mn= 305; Zn= 5,6; Al= 48.538; Co= 5,8; Cd= 1,3; Cr=84,7 e Pb= 11,1, em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

### 3.3. Planta teste

A planta teste foi o sorgo granífero (*Sorghum bicolor* L. Moench), pertencente à família Gramineae/Poaceae, híbrido BRS 310 da EMBRAPA.

Essa espécie apresenta elevada capacidade de absorver diversos elementos presentes no solo, e com o uso de vasos com 10 kg de solo, é possível conduzir a cultura até a produção de grãos, possibilitando saber em que parte da planta o metal se concentra, além de ser bastante resistente ao ataque de pragas e doenças (MELO et al., 1998).

### 3.4. Delineamento experimental e tratamentos

O experimento foi conduzido em duas etapas.

A primeira etapa foi desenvolvida em delineamento experimental em blocos casualizados com 7 tratamentos [2 fontes ( $\text{BaSO}_4$  e  $\text{BaCl}_2$ ) em 3 doses de Ba e 1 testemunha] e 4 repetições. As doses de Ba foram estabelecidas de acordo com os valores orientadores para solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), considerando-se como referência o valor de intervenção para solos agrícolas, que é de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba. Assim, as doses de Ba foram de 150, 300 e  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  solo, base seca. Houve, ainda, um tratamento testemunha, que recebeu apenas fertilização mineral.

- B0= testemunha, sem adição de Ba e com fertilização mineral
- SB1=  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba na forma de  $\text{BaSO}_4$
- SB2=  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba na forma de  $\text{BaSO}_4$
- SB3=  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba na forma de  $\text{BaSO}_4$
- CB1=  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$
- CB2=  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$
- CB3=  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$

O experimento foi instalado em duplicata, sendo um conjunto para a análise

foliar e análise de solo no momento da diagnose foliar e outro para chegar até a produção de grãos, já que a retirada de um grande número de folhas para a diagnose foliar poderia interferir na produção de grãos.

No caso dos tratamentos B0 e CB2 foram cultivados mais 8 e 16 vasos, respectivamente, para uso na segunda etapa do projeto.

A segunda etapa foi desenvolvida em delineamento experimental inteiramente casualizado, em que foi avaliada a liberação de Ba pela biodegradação das plantas de sorgo, bem como a distribuição do Ba no solo. Foram usados 6 tratamentos, como descrito a seguir, e 4 repetições, fazendo uso dos solos e da MS das plantas de sorgo produzidas na primeira etapa.

- S0A0R0= solo dos vasos do tratamento testemunha do experimento da primeira etapa (T)
- S0A0R1= T + R (raízes das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa)
- S0A1R1= T + R + A (parte aérea das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa)
- S1A0R0= solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa (S300)
- S1A0R1= S300 + R
- S1A1R1= S300 + R + A

### 3.5. Preparo do solo

As amostras de solo coletadas na camada 0-20 cm foram secas ao ar, destorroadas, passadas em peneira com 5 mm de abertura de malha e submetidas à calagem, utilizando 540 g de calcário calcinado, PRNT= 130, para cada 1.000 kg de solo, para elevação da saturação de bases a 70% (RAIJ et al. 1997). O calcário foi incorporado a porções de 50 kg de solo utilizando-se uma betoneira para melhor homogeneização. As amostras foram mantidas a 60% da capacidade de retenção de água (CRA) (MELO et al., 1998) durante 29 dias.

### 3.6. Instalação e condução dos experimentos

#### 3.6.1. Primeira etapa

Vinte e nove dias após a calagem, o solo foi seco ao ar, destorroado, peneirado e os fertilizantes minerais (adubação de plantio) e os sais de Ba (nas respectivas fontes e doses de cada tratamento), todos na forma sólida, foram incorporados a porções de 40 kg de solo com o auxílio de uma betoneira. Em seguida, cada vaso foi preenchido com 10 kg de solo.

Para evitar perda de solo pelos furos de escoamento de água existentes no fundo dos vasos, os mesmos foram cobertos com papel de filtro.

Na adubação de plantio, foram adicionados 50 mg kg<sup>-1</sup> de N, 300 mg kg<sup>-1</sup> de P e 75 mg kg<sup>-1</sup> de K, utilizando-se como fontes desses nutrientes o sulfato de amônio (SA), o superfosfato simples (SS) e o cloreto de potássio (KCl), respectivamente.

Quatro dias após a incorporação dos sais de Ba e dos fertilizantes foi realizado o transplante de 4 mudas previamente produzidas por vaso.

Após o transplante, a umidade foi mantida em 60% da CRA por meio de pesagens periódicas e reposição da água evapotranspirada com água destilada.

Quinze dias após o transplante das mudas (DAT), quando as plantas atingiram aproximadamente 15 cm de altura, foi realizado desbaste mantendo-se apenas uma planta vigorosa por vaso, a qual foi conduzida até o final do ciclo. As plantas desbastadas foram depositadas na superfície de cada vaso, para garantir que os nutrientes e o metal pesado por elas absorvidos não fossem removidos do sistema (MELO et al., 1998).

Foram realizadas duas adubações de cobertura, a primeira aos 24 DAT adicionando-se, por vaso, 75 mg kg<sup>-1</sup> de N e 75 mg kg<sup>-1</sup> de K na forma de SA e KCl, respectivamente; 60 mL de solução contendo 0,96 g L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 1,97 g L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O; 3,08 g L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O; 0,09 g L<sup>-1</sup> NaMoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e 7,33 g L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub> (MELO et al., 1998), e 20 mL de solução de Fe-EDTA (MELO et al., 1998) contendo 24,98 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 33,20 g L<sup>-1</sup> EDTA e 80 mL de solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. A segunda adubação de cobertura ocorreu aos 36 DAT quando foram adicionados 75 mg kg<sup>-1</sup> de N por vaso, utilizando-se o SA como fonte desse nutriente.

Aos 56 DAT, por ocasião do emborrachamento das plantas, foi realizada a amostragem de folhas para fins de diagnose foliar, sendo coletadas as folhas medianas das plantas (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Na mesma ocasião, foi realizada amostragem de solo. Para tal, a parte aérea e as raízes foram inicialmente removidas, seguindo-se a secagem ao ar e à sombra, o destorroamento e a tamisagem em peneira com 2 mm de abertura de malha.

No final do ciclo da cultura (101 DAT), os grãos foram colhidos a fim de determinar a produção das plantas e a concentração de Ba nos grãos. Na mesma ocasião foi realizada nova amostragem de solo e as plantas foram separadas em raízes, folhas e colmos.

As amostras de plantas foram usadas para fins de análises químicas. As plantas dos 16 vasos adicionais do tratamento com  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba (na forma de  $\text{BaCl}_2$ ), foram usadas na instalação da segunda etapa experimental.

As amostras de solo dos tratamentos que receberam apenas fertilização mineral e  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  (CB2) foram usadas para a segunda etapa experimental. Optou-se pelo tratamento com  $\text{BaCl}_2$  por ser este sal mais solúvel do que o  $\text{BaSO}_4$  e o valor de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  por ser o definido pela CETESB (2001) e CONAMA (2009) como valor orientador para intervenção em solos agrícolas.

### **3.6.2. Segunda etapa**

O solo dos vasos dos tratamentos testemunha (B0 - apenas fertilização mineral) e  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba ( $\text{BaCl}_2$ ) do experimento prévio (CB2), após a remoção cuidadosa da parte aérea (sem os grãos) e de todo o sistema radicular das plantas, foi seco ao ar (por 3 dias), destorroadado e usado para preencher vasos com 10 kg de capacidade.

Nos tratamentos em que houve apenas o uso de raízes, o solo dos vasos foi removido e o sistema radicular intacto, como removido dos vasos que recebeu  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba ( $\text{BaCl}_2$ ) da primeira etapa, foi posicionado e em seguida, o solo [do tratamento testemunha ou do tratamento que recebeu  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba ( $\text{BaCl}_2$ ) do experimento prévio] foi repostado.

Nos tratamentos que também incluíram a parte aérea das plantas de sorgo, a biomassa vegetal obtida no final do ciclo da cultura na primeira etapa experimental (colmo + folhas), devidamente seca e grosseiramente moída, foi distribuída, uniformemente, na superfície do solo, sem incorporação.

A cada vaso foi adicionada água destilada de modo a elevar a umidade para 60% da CRA, sendo irrigados diariamente com água destilada suficiente para repor a umidade perdida por evaporação (MELO et al., 1998).

Amostragens de solo foram realizadas aos 0, 15, 30, 60 e 90 dias após a instalação da segunda etapa, sendo retiradas 3 amostras simples de cada vaso (formando uma amostra composta) com a utilização de trado holandês com aproximadamente 5 cm de diâmetro. Parte do solo amostrado foi separado para secagem e o restante devolvido ao vaso.

Antes da retirada das amostras, a superfície do solo dos vasos que receberam a parte aérea das plantas foi previamente limpa.

Ao final da segunda etapa experimental as raízes ainda permaneciam praticamente intactas, enquanto o material vegetal sobre o solo estava quase totalmente degradado.

### **3.7. Preparo das amostras de solo**

Todas as amostras de solo foram secas ao ar e à sombra, destorroadas, passadas em peneiras com 2 mm de abertura de malha, acondicionadas em sacos de polietileno devidamente identificados e armazenadas em caixas de polietileno hermeticamente fechadas até o momento das análises.

### **3.8. Preparo das amostras de folhas, raízes, colmo e grãos**

As folhas, raízes e colmos foram lavados, na sequência, em água corrente, água destilada e água desionizada. Em seguida foram acondicionados em sacos de papel perfurados e secos em estufa com circulação forçada de ar (60-70° C) até obtenção de massa constante, pesados (para a determinação da produção de MS), moídos em moinho tipo Willey equipado com facas de inox, acondicionados em

sacos de polietileno devidamente identificados e armazenados em caixas de polietileno hermeticamente fechadas até a realização das análises.

Os grãos foram secos em estufa com circulação forçada de ar (60-70° C) até obtenção de massa constante, pesados e a umidade corrigida para 13%, sendo a produção expressa em massa. Em seguida foram moídos e armazenados da mesma forma como descrito para as folhas, colmos e raízes.

### **3.9. Avaliações nas amostras de solo**

#### **3.9.1. Teores pseudototais de bário**

Para a determinação dos teores pseudototais de Ba no solo (optou-se por esta terminologia, uma vez que, para obtenção do teor total, seria necessário realizar o ataque da amostra com HF, que destruiria a estrutura dos minerais liberando o Ba ocluso nessa estrutura), as amostras foram submetidas à digestão com HNO<sub>3</sub> em forno micro-ondas segundo método 3051A da EPA (USEPA, 2007).

Os extratos desta digestão foram submetidos à leitura em ICP-OES.

#### **3.9.2. Extração sequencial de bário**

A extração sequencial de Ba nas amostras de solo foi realizada com base no método adaptado por Silveira et al. (2006), para solos situados em regiões de clima tropical (Fração 1 = solúvel, Fração 2 = adsorvida, Fração 3 = matéria orgânica e Fração 5 = residual) e com base no método proposto por Schwermann (1964) (Fração 4 = óxidos).

A fração solúvel (SL) foi extraída com CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; a fração adsorvida (AD), com CH<sub>3</sub>COONa 1 mol L<sup>-1</sup> (pH 5,0); a fração matéria orgânica (MO), com NaOCl 5 a 6% (pH 8,5); a fração óxidos (OX), com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,2 mol L<sup>-1</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,2 mol L<sup>-1</sup> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0); e a fração residual (RE), com HNO<sub>3</sub> em digestão em forno de micro-ondas de acordo com o método 3051A da EPA (USEPA, 2007).

Entre cada extração sucessiva as amostras foram suspendidas com solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para que a solução anterior, que pudesse ter permanecido no tubo, fosse deslocada e também para diminuir a readsorção do Ba (AHNSTROM; PARKER, 1999).

Os extratos das frações 1, 2 e 3 foram acidificados a 1% com  $\text{HNO}_3$  (v/v) e nos extratos da fração 4 foi adicionada uma gota de tolueno, para evitar o crescimento de microrganismos (NOGUEIROL, 2008).

Nos extratos obtidos os teores de Ba foram determinados por ICP-OES.

O grau de recuperação, calculado de acordo com a equação:  $\text{Recuperação (\%)} = (\sum \text{teores Ba nas frações} / \text{teor pseudototal}) \times 100$ , foi utilizado como critério de controle da qualidade dessa análise, devendo o mesmo ficar no intervalo de  $(100 \pm 30)\%$ .

### **3.9.3. Bário extraível com Mehlich 3**

Os teores extraíveis de Ba foram obtidos com o extrator Mehlich 3 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 2,5), conforme método proposto por Mehlich (1984) e determinados em ICP-OES.

A opção pelo extrator Mehlich 3 ao Mehlich 1 ocorreu em função da composição do extrator, visto que dentre os componentes do Mehlich 1 está o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em solução, os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  liberados pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  precipitariam os íons  $\text{Ba}^{2+}$  livres, impossibilitando sua quantificação.

## **3.10. Avaliações nas amostras de plantas**

### **3.10.1. Estado nutricional**

A avaliação do estado nutricional das plantas foi realizada por meio da determinação dos teores de macro e micronutrientes contidos nas folhas diagnósticas. O N foi determinado pelo método de Kjeldahl no extrato da digestão sulfúrica conforme descrito em Melo (1974). Os demais nutrientes foram

determinados no extrato da digestão com  $\text{HNO}_3$  em forno de micro-ondas segundo método 3051A da EPA (USEPA, 2007), sendo Ni e Co determinados por EAA e os demais por ICP-OES.

### **3.10.2. Teores totais e acúmulo de Ba, Ca, Mg, S e K nas raízes, folhas, colmo e grãos**

Para a determinação dos teores totais de Ba, Ca, Mg, S e K nas raízes, folhas, colmo e grãos, as amostras foram submetidas à digestão com  $\text{HNO}_3$  em forno de micro-ondas segundo método 3051A da EPA (USEPA, 2007). Utilizando o extrato desta digestão foram determinados os teores dos elementos por ICP-OES.

Após a determinação dos teores de cada elemento nas partes das plantas e com base na produção de MS, foram calculadas as quantidades acumuladas de Ba, Ca, Mg, S e K nas raízes, folhas, colmo e grãos pela seguinte fórmula:  $A = T \times MS$ , em que A é a quantidade acumulada do elemento, em  $\mu\text{g}$  ou g por parte da planta; T é o teor do elemento na parte da planta, em  $\mu\text{g}$  ou g  $\text{kg}^{-1}$ ; e MS é a matéria seca da parte da planta, em quilograma.

O acúmulo total de Ba na planta, usado para a correlação com os teores extraíveis por Mehlich 3, foi calculado somando-se as quantidades acumuladas em todas as partes da planta.

### **3.11. Validação dos resultados**

Para validação da determinação dos teores de nutrientes e de Ba nas folhas diagnósticas e Ba no solo, utilizaram-se materiais certificados de referência (NIST SRM 1515 folhas de maçã e Sludge Amended Soil CRM005-050), obtendo-se uma recuperação média de 88 a 111% para todos os elementos nas folhas, estando esta dentro dos intervalos admitidos como normais para a amostra, com exceção do Mo, cujo teor ficou abaixo do limite de detecção do aparelho ( $< 0,0026 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Para o Ba no solo a recuperação média foi de 92,5%, também admitida como normal para o material utilizado.

### 3.12. Análise dos resultados

Os resultados do teor de Ba e nutrientes nas folhas diagnósticas foram avaliados por meio de análise de componentes principais (ACP) após padronização dos dados (média= 1 e variância= 0), a fim de evitar a interferência das diferentes unidades de medida nos cálculos (HAIR et al., 2005). Desta forma, as componentes foram extraídas a partir da matriz de covariância, sendo mantidas no sistema apenas as componentes relacionadas aos autovalores  $\lambda_i \geq 2$ , ou seja, mantiveram-se as combinações lineares que conseguiram explicar a maior parte da variância dos dados originais, de forma a perder o mínimo de informação.

Para o acúmulo de MS e Ba nas partes das plantas, foi investigada a estrutura de grupos contida nos estratos por análises multivariadas de agrupamento por método hierárquico (AAH), após padronização das variáveis, utilizando-se como coeficiente de semelhança entre os estratos a distância euclidiana, que é uma medida de dissimilaridade e como estratégia de agrupamento o método de Ward (HAIR et al., 2005).

Todos os resultados referentes ao teor de Ba e nutrientes nas folhas diagnósticas e acúmulo de MS e Ba nas partes das plantas também foram submetidos à análise de variância segundo esquema fatorial  $2 \times 3 + 1$  (2 fontes de Ba, 3 doses do metal e 1 testemunha) e, nos casos em que o teste F foi significativo a 1 ou 5% de probabilidade, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade para comparação de médias (PIMENTEL-GOMES; GARCIA, 2002).

Os teores de Ba nas folhas diagnósticas foram correlacionados com os teores dos nutrientes no mesmo material vegetal.

A produção de grãos e o acúmulo de Ba nas partes das plantas também foram analisados em conjunto com o acúmulo de Ca, Mg, K e S nas partes das plantas por meio de análise multivariada de fatores, sendo os mesmos extraídos pelo método das componentes principais (CP), com padronização dos dados e posterior rotação (Varimax raw) dos fatores (HAIR et al., 2005). Antes da análise final de fatores, foram eliminadas as variáveis que não apresentavam correlação expressiva (acúmulo de Ca, Mg e S nas folhas e de Ba nos grãos). Para cada fator extraído foi realizada uma análise de variância, sendo as diferenças significativas ( $P \leq 0,05$ ) comparadas pelo

teste de multicomparações de médias de Tukey. A homogeneidade dos dados foi garantida pelo teste de Cochran.

Os teores de Ba pseudototais e os extraíveis por Mehlich 3 obtidos nas duas etapas de experimentação foram analisados segundo esquema de parcelas subdivididas, sendo os tratamentos principais os testados durante as etapas de experimentação e os tratamentos secundários as épocas de amostragem do solo em cada etapa.

Para os dados de extração sequencial da primeira etapa experimental, a análise foi realizada em esquema de parcelas subdivididas, sendo os tratamentos principais os 7 tratamentos constituídos pelos sais e doses de Ba, e os tratamentos secundários as frações de Ba.

No caso da extração sequencial da segunda etapa de experimentação, foram realizadas duas formas de análises, também em esquema de parcelas subdivididas, uma isolando os dados de cada época de amostragem (6 tratamentos principais: tratamentos testados nessa etapa experimental e 5 tratamentos secundários: frações do solo), e outra para cada fração nas épocas de amostragem, sendo os tratamentos principais os dados de cada fração nos tratamentos testados nessa etapa de experimentação e os tratamentos secundários as épocas de amostragem.

Em todas as análises em esquema de parcelas subdivididas, nos casos em que o teste F foi significativo a 1 ou 5% de probabilidade, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade para comparação de médias (PIMENTEL-GOMES; GARCIA, 2002).

Os teores extraíveis de Ba com o extrator Mehlich 3 em cada época de amostragem, foram correlacionados com a produção de grãos, MS total, teores de Ba nas folhas diagnósticas, e nas frações SL, AD e MO do solo na amostragem dos 56 DAT; com o Ba acumulado na planta inteira e ligado às frações SL, AD e MO do solo aos 101 DAT e com as mesmas frações do solo citadas anteriormente, mas nas amostragens dos dias 0, 15, 30, 60 e 90 da segunda etapa experimental.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Primeira etapa experimental

#### 4.1.1. Teores pseudototais de bário

Nas duas épocas de amostragem, o tratamento B0 (testemunha) foi o que apresentou os menores valores, já que os mesmos se referem apenas aos teores naturais de Ba nas amostras usadas no experimento.

Apenas o tratamento SB3 apresentou alteração ao longo do tempo, tendo diminuído significativamente aos 101 DAT (Tabela 1). É possível que isso se deva ao fato do Ba, do  $\text{BaSO}_4$ , poder ter passado para formas não detectáveis pelo método analítico empregado. Devido à baixa variabilidade dos dados, mesmo uma pequena diferença foi detectada como significativa.

Tabela 1. Teores pseudototais de Ba em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades e cultivado com sorgo.

| Tratamentos | Épocas de Amostragem |                   | Média  | CV    |       |
|-------------|----------------------|-------------------|--------|-------|-------|
|             | 56 DAT               | 101 DAT           |        | Par.  | Subp. |
|             | mg kg <sup>-1</sup>  |                   |        | %     |       |
| B0          | 13,80 ± 0,96 dA      | 14,66 ± 2,04 eA   | 14,23  |       |       |
| SB1         | 166,25 ± 10,48 cA    | 146,98 ± 11,96 dA | 156,61 |       |       |
| SB2         | 298,01 ± 20,67 bA    | 262,47 ± 33,51 cA | 280,24 |       |       |
| SB3         | 585,90 ± 48,15 aA    | 521,28 ± 63,70 bB | 553,59 | 12,75 | 12,04 |
| CB1         | 171,32 ± 8,39 cA     | 150,93 ± 7,73 dA  | 161,12 |       |       |
| CB2         | 344,73 ± 36,40 bA    | 323,54 ± 38,79 cA | 334,13 |       |       |
| CB3         | 631,97 ± 64,29 aA    | 645,44 ± 63,57 aA | 638,71 |       |       |

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para épocas de amostragem (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). Par. = parcelas e Subp. = subparcelas. DAT= dias após o transplante. B0= testemunha (sem adição de Ba e com fertilização mineral), SB1= 150, SB2= 300, SB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de  $\text{BaSO}_4$ , CB1= 150, CB2= 300, CB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$ .

Essa diferença encontrada dos 56 para os 101 DAT no tratamento SB3 não pode ser atribuída à absorção do Ba pelas plantas de sorgo, já que nesse tratamento a absorção média não passou de 1,23 mg de Ba por planta.

Em experimentação com uso de resíduo rico em Ba ( $306,55 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em Latossolo cultivado com milho, Merlino et al. (2010) observaram que aproximadamente 70 dias após a aplicação e incorporação do resíduo ao solo, os teores de Ba diminuíram em relação à quantificação antes da aplicação do mesmo, devido, principalmente, à formação de compostos não solubilizados pelos extratores utilizados.

Aos 56 DAT, os maiores teores pseudototais de Ba no solo foram encontrados nos tratamentos SB3 e CB3, que são os que receberam as maiores doses do elemento, portanto, tal resultado já era esperado.

Aos 101 DAT, o tratamento CB3 foi superior ao SB3, que por sua vez, apresentou maiores teores de Ba que os demais tratamentos. Apesar dos dois tratamentos terem recebido a mesma dose de Ba, o  $\text{BaCl}_2$  usado no tratamento CB3 é de maior solubilidade que o  $\text{BaSO}_4$  usado no SB3, proporcionando maior eficácia na quantificação do elemento. Essa diferença faz com que o Ba, no CB3, permaneça em frações com ligações químicas menos estáveis (SL, AD e MO), facilitando a sua determinação pelo método utilizado. Esse resultado é melhor detalhado quando se observa os dados obtidos por meio da extração sequencial (Tabela 2 do item 4.1.2.).

O fato de o metal pesado estar presente no solo, como o caso do Ba nesse estudo, não significa que ele esteja numa forma prontamente assimilável pelas plantas, podendo permanecer por longos períodos sem ser absorvido em quantidades tóxicas (SIMONETE; KIEHL, 2002).

#### **4.1.2. Extração sequencial de bário**

Nas duas épocas de amostragem de solo (56 e 101 DAT) é possível observar que, de maneira geral, o Ba tendeu a se concentrar em maior quantidade na fração AD (Tabela 2), que é uma das frações com ligações químicas mais instáveis, estando o Ba mais disponível para as plantas.

Tabela 2. Extração sequencial de Ba em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades e cultivado com sorgo.

| Tratamentos | Frações             |                   |                   |                    |                   | Total* | CV    |       |
|-------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------|-------|-------|
|             | SL                  | AD                | MO                | OX                 | RE                |        | Par.  | Subp. |
|             | mg kg <sup>-1</sup> |                   |                   |                    |                   |        | %     |       |
| 56 DAT      |                     |                   |                   |                    |                   |        |       |       |
| B0          | 1,33 ± 0,17 bA      | 0,60 ± 0,04 eA    | 0,50 ± 0,08 cA    | 1,69 ± 0,12 bA     | 10,68 ± 2,05 cA   | 14,80  |       |       |
| SB1         | 7,57 ± 0,90 bB      | 62,42 ± 12,97 dA  | 27,57 ± 4,60 cB   | 4,91 ± 0,88 bB     | 14,73 ± 1,54 cB   | 117,20 |       |       |
| SB2         | 9,20 ± 1,12 bC      | 86,18 ± 3,97 dA   | 57,69 ± 0,93 bB   | 15,24 ± 3,78 bC    | 52,81 ± 29,23 bB  | 221,12 |       |       |
| SB3         | 10,11 ± 0,55 bE     | 117,02 ± 1,86 cC  | 145,79 ± 9,04 aB  | 58,23 ± 7,93 aD    | 205,92 ± 42,53 aA | 537,07 | 29,11 | 22,38 |
| CB1         | 40,92 ± 4,40 aB     | 85,56 ± 12,79 dA  | 8,98 ± 1,39 cC    | 2,96 ± 0,10 bC     | 12,10 ± 3,10 cC   | 150,52 |       |       |
| CB2         | 55,21 ± 3,51 aB     | 185,38 ± 27,61 bA | 20,01 ± 2,42 cC   | 2,73 ± 0,79 bC     | 12,19 ± 0,72 cC   | 275,52 |       |       |
| CB3         | 66,65 ± 12,54 aC    | 330,74 ± 28,93 aA | 125,34 ± 22,74 aB | 28,58 ± 5,09 bD    | 30,70 ± 12,15 bcD | 582,01 |       |       |
| 101 DAT     |                     |                   |                   |                    |                   |        |       |       |
| B0          | 2,61 ± 1,15 bA      | 0,72 ± 0,02 eA    | 0,66 ± 0,32 dA    | 1,95 ± 0,10 cA     | 11,51 ± 1,29 cA   | 17,45  |       |       |
| SB1         | 7,50 ± 2,07 bB      | 56,24 ± 17,46 dA  | 19,68 ± 4,60 cdB  | 7,37 ± 1,66 cB     | 14,17 ± 1,98 cB   | 104,96 |       |       |
| SB2         | 8,52 ± 1,29 bC      | 91,76 ± 3,24 cA   | 43,25 ± 4,62 bcB  | 23,10 ± 1,38 cBC   | 32,87 ± 8,33 bcBC | 199,50 |       |       |
| SB3         | 10,56 ± 1,68 bD     | 121,83 ± 2,78 cB  | 82,46 ± 4,77 aC   | 106,39 ± 28,73 aBC | 176,86 ± 42,40 aA | 498,10 | 39,68 | 27,30 |
| CB1         | 45,73 ± 7,71 aB     | 107,54 ± 37,71 cA | 9,21 ± 1,20 dC    | 4,62 ± 0,99 cC     | 14,40 ± 1,01 cC   | 181,50 |       |       |
| CB2         | 46,89 ± 7,26 aB     | 166,00 ± 42,49 bA | 22,20 ± 6,18 cdBC | 8,63 ± 2,35 cC     | 15,74 ± 1,60 cC   | 259,46 |       |       |
| CB3         | 59,82 ± 6,64 aB     | 267,60 ± 7,16 aA  | 75,93 ± 8,17 abB  | 58,74 ± 14,64 bB   | 64,48 ± 32,64 bB  | 526,57 |       |       |

\* soma das frações. CV= coeficiente de variação. Par. = parcelas e Subp. = subparcelas. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para frações (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). DAT= dias após o transplante. SL= solúvel, AD= adsorvido à superfície, MO= matéria orgânica, OX= óxidos e RE= residual. B0= testemunha (sem adição de Ba e com fertilização mineral), SB1= 150, SB2= 300, SB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaSO<sub>4</sub>, CB1= 150, CB2= 300, CB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaCl<sub>2</sub>.

A maior concentração de Ba na fração RE se deu apenas com o tratamento SB3 aos 56 e 101 DAT. Esse resultado demonstra a baixa solubilidade do  $\text{BaSO}_4$ , visto que essa é a fração de maior estabilidade e recalcitrância (LIMA et al., 2012), justificando também a baixa quantidade do elemento na fração SL com esse tratamento.

Aos 56 DAT os tratamentos CB1, CB2 e CB3 proporcionaram maiores concentrações de Ba na fração AD, seguida pela SL com CB1 e CB2 e pela MO com o CB3. Tal comportamento já era esperado, já que se trata de um sal altamente solúvel.

Devido a elevada concentração de Ba fornecida pelo tratamento CB3, parte desse elemento pode ter sido prontamente retido pela matéria orgânica do solo, justificando a grande quantidade do elemento nessa fração. No entanto, com o passar do tempo, aos 101 DAT, esse mesmo tratamento não proporcionou diferenças entre as frações SL, MO, OX e RE, indicando que com a degradação de parte da MO, o Ba nela retido foi liberado para a solução do solo, sendo então redistribuído entre as demais frações.

De acordo com as informações da Organização Mundial de Saúde, o Ba apresenta baixa afinidade pelos sítios de ligação dos compostos orgânicos (WHO, 1990), o que poderia contradizer os resultados obtidos no presente estudo. No entanto, os cátions metálicos presentes na solução do solo podem ser trocados por outros cátions presentes no húmus (ALLOWAY, 1990), sendo propostas duas categorias de complexos a serem formados entre esses cátions e a matéria orgânica, os complexos de esfera externa e os de esfera interna (SPOSITO, 2008).

Os complexos de esfera externa ocorrem quando as moléculas de água de solvatação de cátions na solução do solo se orientam e estabelecem interações de ordem eletrostática com os grupamentos funcionais da matéria orgânica, sendo essa a natureza da adsorção não específica de metais alcalinos terrosos, como o  $\text{Ca}^{2+}$  (SPOSITO, 2008), e o  $\text{Ba}^{2+}$ , pertencentes à mesma família química. Isso permite a adsorção temporária do Ba à matéria orgânica do solo. Nos complexos de esfera externa os íons estão em equilíbrio com o sistema aquoso, podendo se tornar disponíveis para as plantas (SPOSITO, 2008).

Em contrapartida, a baixa afinidade do Ba pela matéria orgânica, conforme informado anteriormente, pode ser uma característica dos casos de formação de complexos de esfera interna, que é a base da adsorção específica dos metais de transição como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  e de sua lenta liberação por meio da oxidação da matéria orgânica. O complexo de esfera interna é formado quando ocorre um deslocamento de moléculas de água de solvatação do íon pelo grupo funcional com maior afinidade e com isso passa a se coordenar diretamente aos grupamentos funcionais por meio de ligações covalentes (CANELLAS et al., 2008).

O comportamento do Ba nos tratamentos CB1 e CB2 aos 56 DAT foi similar ao observado aos 101 DAT.

Esses resultados indicam que mesmo em grande concentração a quantidade de Ba disponível pode ser pequena, pois sua espécie química influencia diretamente na sua distribuição entre as frações, enquanto que, quando fornecido na forma de sais solúveis, mesmo em pequenas quantidades, o Ba pode estar prontamente disponível para as plantas, apresentando assim risco potencial de entrar na cadeia alimentar humana por essa via.

O comportamento dos tratamentos em cada fração foi similar nas duas épocas de amostragem.

Na fração SL, como já esperado, houve aumento na concentração de Ba nos tratamentos CB1, CB2 e CB3, enquanto que na fração AD esse aumento foi observado no tratamento CB3, seguido pelo CB2.

Os tratamentos SB3 e CB3 foram os que proporcionaram as maiores concentrações do elemento na fração MO, já nas frações OX e RE esse resultado foi obtido apenas com o tratamento SB3, devido a baixa solubilidade do  $\text{BaSO}_4$ .

Lima et al. (2012) estudando a mobilidade do Ba em solo contaminado com baritina (mineral à base de  $\text{BaSO}_4$ ), sob diferentes condições de umidade, observaram maior concentração do elemento na fração RE, demonstrando também a baixa solubilidade do  $\text{BaSO}_4$ . Resultados semelhantes ao de Lima et al. (2012), sob mesmas condições experimentais, podem ser observados nos dados apresentados por Magalhães et al. (2011) e Magalhães et al. (2012).

Avaliando a distribuição do Ba nas frações de solos contaminados com resíduo orgânico rico em Ba, Souza et al. (2007) e Merlino (2010) verificaram que a

porção mais significativa desse elemento se encontrava na fração SL, indicando que os compostos de Ba presentes nesse resíduo eram de alta solubilidade.

Ippolito e Barbarick (2006) monitoraram as concentrações de Ba em solo que recebeu 10 aplicações bianuais de lodo de esgoto, e afirmaram que, com o tempo, o Ba solúvel do solo pode passar para formas de precipitados insolúveis.

Diversos fatores como pH e textura do solo, potencial redox, composição mineral, CTC, teor e qualidade dos compostos orgânicos da fase sólida e da solução do solo podem interferir no comportamento dos metais pesados no solo, resultando em competições por sítios de adsorção e quelação, além das propriedades específicas de cada elemento (OLIVEIRA, 2008; MCBRIDE; RICHARDS; STEENHUIS, 2004).

Mesmo que os resultados do fracionamento não tenham correspondido exatamente aos valores “reais” do Ba nas diferentes frações, estes podem apresentar coerência em termos relativos, podendo ser considerados satisfatórios, tendo em vista os possíveis erros a que os métodos de extração sequencial estão sujeitos (COSTA et al., 2007).

Os extratores utilizados na extração sequencial, ou parte deles, podem não ser os mais adequados para o Ba, o que pode ter causado a diferença verificada entre o teor pseudototal e soma das frações. Também é possível que essa diferença esteja relacionada à interferência de outros elementos no processo de extração (MERLINO, 2010).

Para a definição de quais os extratores mais indicados para a extração sequencial do Ba, são necessários diversos estudos que realizem a comparação de métodos analíticos.

#### **4.1.3. Bário extraível com Mehlich 3**

Na avaliação da fitodisponibilidade com o extrator Mehlich 3, os resultados apresentaram grande distinção entre os sais utilizados. Nas duas épocas de amostragem, a maior quantidade de Ba fitodisponível se deu com o uso do  $\text{BaCl}_2$ ,

sendo que as maiores doses foram responsáveis pela maior disponibilidade do elemento (Tabela 3).

Aos 101 DAT houve redução da disponibilidade de Ba com o tratamento CB3 e aumento com o CB2 em relação aos 56 DAT, no entanto, não foram observadas alterações nos demais tratamentos.

Tabela 3. Teores extraíveis de Ba, com extrator Mehlich 3, de um Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Tratamentos | Épocas de Amostragem |                 | CV   |       |
|-------------|----------------------|-----------------|------|-------|
|             | 56 DAT               | 101 DAT         | Par. | Subp. |
|             | mg kg <sup>-1</sup>  |                 | %    |       |
| B0          | 2,37 ± 0,07 dA       | 1,97 ± 0,13 cA  |      |       |
| SB1         | 2,55 ± 0,15 dA       | 2,70 ± 0,04 cA  |      |       |
| SB2         | 2,74 ± 0,19 dA       | 2,73 ± 0,18 cA  |      |       |
| SB3         | 3,52 ± 0,56 dA       | 2,38 ± 1,59 cA  | 9,29 | 19,72 |
| CB1         | 12,09 ± 0,93 cA      | 13,12 ± 1,11 bA |      |       |
| CB2         | 15,61 ± 0,81 bB      | 18,42 ± 1,51 aA |      |       |
| CB3         | 20,91 ± 3,09 aA      | 13,33 ± 2,11 bB |      |       |

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para épocas de amostragem (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). Par. = parcelas e Subp. = subparcelas. DAT= dias após o transplante. B0= testemunha (sem adição de Ba e com fertilização mineral), SB1= 150, SB2= 300, SB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaSO<sub>4</sub>, CB1= 150, CB2= 300, CB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaCl<sub>2</sub>.

Para explicar a variação obtida dos 56 para os 101 DAT é necessário fazer uma análise conjunta dos dados resultantes da extração sequencial (Tabela 2) e Mehlich 3 (Tabela 3).

Na Tabela 2, é possível verificar que o tratamento CB3 apresentou, mesmo que apenas numericamente, aumento na concentração de Ba na fração RE aos 101 DAT em relação aos 56 DAT, justificando a redução dos teores extraíveis nesses mesmos tratamentos (Tabela 3). Isso ocorre devido à lei de equilíbrio de massa que é quando um determinado elemento é adicionado em grande quantidade ao sistema, fazendo com que parte dele se desloque para frações mais recalcitrantes, tornando-se indisponível em curto prazo.

Nesse caso, alguns cátions inicialmente ligados por forças eletrostáticas, podem se combinar lentamente por meio de ligações coordenadas ou covalentes, passando a estar adsorvidos especificamente. Com o tempo, a retenção dos cátions

adsorvidos especificamente pode se tornar mais forte, com a difusão do cátion para dentro da estrutura, ou com um rearranjo local de íons na estrutura cristalina do mineral, sendo que em alguns casos, a cristalização de um precipitado amorfo pode ocluir cátions metálicos estranhos (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009; BECKETT, 1989).

No caso do CB2, o aumento do Ba extraível pode ter ocorrido devido a elevação da concentração do elemento na fração OX aos 101 DAT em relação aos 56 DAT (Tabela 2), já que o extrator Mehlich 3 é constituído de uma mistura de reagentes que deslocam cátions adsorvidos, dissolvem carbonatos e óxidos não perfeitamente cristalizados e provocam dissolução parcial de alguns minerais de argila silicatados (GATIBONI et al., 2002; PICKERING; SHUMAN, 1981), extraíndo então os elementos retidos na fração OX do solo.

Em solos de regiões de clima tropical, os óxidos exercem importante papel na biodisponibilidade dos metais pesados. A estrutura entre os grupos funcionais dos óxidos e os metais pesados ainda não é bem conhecida, porém, o efeito da adsorção de metais pelos óxidos, na forma de complexos de esfera interna, é de grande importância para a mobilidade dos metais pesados no solo, diminuindo sua percolação no perfil do solo e evitando a contaminação de águas subterrâneas (COSTA et al., 2010), mas podem ser extraídos pelos reagentes usados no extrator Mehlich 3.

Os teores extraíveis representaram de 0,46 a 1,84% e de 2,06 a 8,69% dos teores pseudototais quando usados como fontes de Ba, o  $\text{BaSO}_4$  e o  $\text{BaCl}_2$ , respectivamente, indicando, mais uma vez, a importância da solubilidade do sal na disponibilidade do elemento.

Em estudos realizados em diferentes solos contaminados com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , Melo et al. (2011) verificaram que a disponibilidade do Ba (extraído com DTPA) no Latossolo foi baixa ( $\pm 2\%$  do Ba adicionado) quando comparada com o Neossolo que apresentou disponibilidade de aproximadamente 10% do Ba adicionado. De acordo com os mesmos autores, dentre os vários fatores que influenciam na disponibilidade de um elemento, a afinidade do metal com os coloides do solo é uma das mais importantes, sendo caracterizada pela capacidade de adsorção máxima.

É possível observar que o Ba extraível com extrator Mehlich 3 aos 56 e 101 DAT esteve diretamente correlacionado com o Ba presente nas folhas diagnósticas e com o acumulado em toda a planta, respectivamente (Tabelas 4 e 5). Isso justifica a correlação positiva encontrada entre o Ba extraível e o associado às frações SL e AD nas duas épocas de amostragem, já que essas são as frações em que os elementos estão mais disponíveis para as plantas.

Tabela 4. Correlação entre teores extraíveis de Ba pelo extrator Mehlich 3 e teores de Ba nas folhas diagnósticas de plantas de sorgo, produção de grãos, matéria seca total e Ba retido nas frações de um Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades aos 56 dias após o transplante.

| Correlação                 | Coeficiente de Correlação (r) |
|----------------------------|-------------------------------|
| Mehlich 3 x Ba (FD)        | 0,6729**                      |
| Mehlich 3 x SL             | 0,9888**                      |
| Mehlich 3 x AD             | 0,8352**                      |
| Mehlich 3 x MO             | 0,1681 <sup>ns</sup>          |
| Mehlich 3 x Produção grãos | 0,3081 <sup>ns</sup>          |
| Mehlich 3 x MS total       | 0,2111 <sup>ns</sup>          |

FD= folhas diagnósticas; SL= Ba na fração solúvel; AD= Ba na fração adsorvida; MO= Ba na fração matéria orgânica; MS= matéria seca. \*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade; <sup>ns</sup> = não significativo.

Tanto aos 56 quanto aos 101 DAT, não houve correlação significativa entre os teores extraíveis de Ba nas respectivas épocas e o Ba ligado à fração MO, a produção de grão e a MS total (Tabelas 4 e 5), indicando que, mesmo presente de forma a ser absorvido pelas plantas, não interferiu nos principais parâmetros produtivos das mesmas.

Aos 101 DAT também foi possível observar correlação diretamente proporcional entre o Ba extraível com Mehlich 3 e o acumulado na planta toda. Lima et al. (2012) verificaram que o Ba presente nas raízes de arroz cultivado em solo contaminado com baritina esteve diretamente correlacionado ao Ba ligado à fração SL do solo.

Tabela 5. Correlação entre teores extraíveis de Ba pelo extrator Mehlich 3 e total acumulado de Ba nas plantas de sorgo, produção de grãos, matéria seca total e Ba retido nas frações de um Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades aos 101 dias após o transplante.

| Correlação                 | Coefficiente de Correlação (r) |
|----------------------------|--------------------------------|
| Mehlich 3 x Ba (PT)        | 0,3939*                        |
| Mehlich 3 x SL             | 0,9204**                       |
| Mehlich 3 x AD             | 0,6518**                       |
| Mehlich 3 x MO             | -0,0475 <sup>ns</sup>          |
| Mehlich 3 x Produção grãos | 0,2408 <sup>ns</sup>           |
| Mehlich 3 x MS total       | 0,1142 <sup>ns</sup>           |

PT= acumulado na planta toda; SL= Ba na fração solúvel; AD= Ba ligado a fração adsorvida; MO= Ba ligado à matéria orgânica; MS= matéria seca. \* significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade; <sup>ns</sup> = não significativo.

#### 4.1.4. Nutrientes, bário foliar e produção de grãos

As plantas cultivadas no solo contaminado com  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{BaSO}_4$  não apresentaram quaisquer sintomas visíveis de deficiência nutricional ou toxicidade causada pelo Ba e apresentarem desenvolvimento semelhante ao das plantas do tratamento testemunha.

A ausência de efeitos tóxicos do Ba também tem sido observada em diversas outras espécies de plantas, como girassol, mamona e nabo forrageiro cultivados em solo que recebeu resíduos de sucata automotiva com  $920 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba e até  $80 \text{ t ha}^{-1}$  de carbono orgânico na forma de turfa ou torta de filtro de cana de açúcar (ABREU et al., 2012); milho cultivado em Latossolos com concentrações de até  $58 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba e fertilizados com lodos de esgoto com até  $306 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba (MERLINO et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010); mostarda, girassol e mamona com doses de 150 e  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaSO}_4$  (COSCIONE; BERTON, 2009).

Analisando os teores foliares de Ba (Tabela 6), verifica-se que, com a aplicação do Ba na forma de  $\text{BaSO}_4$  nas 3 doses testadas e de  $\text{BaCl}_2$  na menor dose, há diminuição nesses teores. Uma explicação para esse fato é que 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 compartimentalização de metal em estruturas subcelulares (SANTOS; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2006), diminuindo a absorção e/ou translocação até determinada concentração do elemento no solo. Outra explicação é que foram utilizados 2 fertilizantes minerais que apresentavam S ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) na composição, o SA e o SS. Os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  livres podem ter se ligado ao íons  $\text{Ba}^{2+}$  também livres, formando  $\text{BaSO}_4$ , diminuindo o Ba fitodisponível.

O uso desses fertilizantes minerais compostos de S ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) diminuiu a quantidade de íons  $\text{Ba}^{2+}$  livres em todos os tratamentos, diminuindo, consequentemente, a possibilidade de observação de efeitos tóxicos do Ba às plantas nas doses aplicadas.

Adotando a faixa de nutrientes considerada adequada nas folhas diagnósticas (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997), observa-se (Tabela 6) que, em todos os tratamentos, as concentrações de N, Ca e S foliar foram superiores ao adequado, enquanto P e Mg estavam dentro da faixa ótima e K abaixo dos limites estabelecidos. Para os micronutrientes os valores ideais são muito pontuais, não apresentando uma concentração mínima, somente a máxima, não permitindo uma comparação segura com os dados obtidos nesse estudo.

Os altos teores foliares, principalmente de N, devem-se à alta exigência nutricional do híbrido utilizado, considerando que os híbridos mais modernos são mais exigentes que os antigos, além de poder ter havido efeito de concentração, já que as plantas não apresentavam porte muito elevado.

Apesar de analisado, o Co não foi detectado nas folhas diagnósticas em nenhum dos tratamentos, cujo limite de detecção foi de  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Deve-se considerar que os valores adotados como ideais são indicações muito gerais, podendo aumentar ou diminuir em função do clima, variedade utilizada e condições do solo, entre outros fatores (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

Tabela 6. Teores médios de nutrientes e Ba em folhas diagnósticas e produção de grãos (em massa) por plantas de sorgo, cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Tratamentos                   | PDG                    | N            | P           | K            | Ca          | Mg          | S           |
|-------------------------------|------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
|                               | g planta <sup>-1</sup> |              |             |              |             |             |             |
| B0                            | 17,28 ± 4,40           | 52,78 ± 6,29 | 6,48 ± 0,26 | 15,17 ± 0,71 | 6,74 ± 1,62 | 5,02 ± 1,11 | 3,09 ± 0,27 |
| SB1                           | 16,74 ± 2,52           | 46,30 ± 4,08 | 5,84 ± 0,35 | 15,52 ± 1,39 | 7,10 ± 0,55 | 5,05 ± 0,69 | 2,91 ± 0,05 |
| SB2                           | 11,06 ± 3,78           | 48,58 ± 4,02 | 6,55 ± 0,26 | 16,98 ± 1,31 | 6,38 ± 1,05 | 4,45 ± 0,64 | 2,92 ± 0,06 |
| SB3                           | 16,09 ± 3,80           | 49,68 ± 6,98 | 6,38 ± 0,53 | 15,32 ± 1,01 | 6,86 ± 0,90 | 5,10 ± 0,93 | 2,85 ± 0,09 |
| CB1                           | 16,79 ± 1,50           | 47,41 ± 7,75 | 5,65 ± 0,81 | 15,06 ± 1,65 | 7,68 ± 0,67 | 5,07 ± 0,38 | 2,77 ± 0,08 |
| CB2                           | 16,91 ± 2,80           | 46,41 ± 2,79 | 5,28 ± 0,55 | 15,63 ± 0,82 | 6,87 ± 0,51 | 4,34 ± 0,48 | 2,93 ± 0,23 |
| CB3                           | 18,62 ± 3,33           | 44,73 ± 3,38 | 5,53 ± 0,60 | 14,65 ± 1,31 | 8,99 ± 2,41 | 4,59 ± 1,09 | 2,82 ± 0,08 |
| Faixa Adequada <sup>(1)</sup> | -                      | 13-15        | 4-8         | 25-30        | 4-6         | 4-6         | 0,8-1,0     |

| Tratamentos                   | Cu                  | Fe             | Mn             | Zn            | B             | Mo          | Ni          | Ba            |
|-------------------------------|---------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|-------------|-------------|---------------|
|                               | mg kg <sup>-1</sup> |                |                |               |               |             |             |               |
| B0                            | 10,67 ± 0,20        | 117,55 ± 10,09 | 276,64 ± 62,64 | 72,69 ± 8,59  | 89,41 ± 13,13 | 0,09 ± 0,05 | 1,02 ± 0,21 | 2,07 ± 0,84   |
| SB1                           | 10,47 ± 0,70        | 110,35 ± 4,56  | 269,24 ± 20,98 | 66,08 ± 4,48  | 53,56 ± 14,77 | 0,06 ± 0,05 | 0,89 ± 0,47 | 0,84 ± 0,43   |
| SB2                           | 10,19 ± 0,23        | 105,26 ± 7,04  | 257,69 ± 41,68 | 66,93 ± 4,11  | 82,31 ± 19,11 | 0,02 ± 0,01 | 1,50 ± 0,14 | 0,32 ± 0,23   |
| SB3                           | 10,35 ± 0,30        | 103,48 ± 6,49  | 274,61 ± 23,90 | 63,59 ± 5,92  | 75,12 ± 5,45  | 0,08 ± 0,06 | 0,79 ± 0,34 | 0,14 ± 0,06   |
| CB1                           | 10,40 ± 0,31        | 109,09 ± 5,85  | 240,87 ± 23,37 | 62,28 ± 4,00  | 62,83 ± 4,47  | 0,09 ± 0,05 | 1,20 ± 0,11 | 0,80 ± 0,31   |
| CB2                           | 9,61 ± 0,33         | 102,24 ± 6,66  | 224,06 ± 18,71 | 69,60 ± 7,87  | 66,90 ± 12,48 | 0,10 ± 0,06 | 1,15 ± 0,22 | 2,74 ± 1,02   |
| CB3                           | 10,06 ± 0,98        | 115,69 ± 37,17 | 233,71 ± 38,51 | 74,83 ± 14,03 | 73,14 ± 22,24 | 0,09 ± 0,06 | 1,13 ± 0,25 | 37,51 ± 12,52 |
| Faixa Adequada <sup>(1)</sup> | 10                  | 200            | 100            | 20            | 20            | -           | -           | -             |

PDG= Produção de grãos com massa expressa a 13% de umidade; B0= testemunha (sem adição de Ba e com fertilização mineral), SB1= 150, SB2= 300, SB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaSO<sub>4</sub>, CB1= 150, CB2= 300, CB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaCl<sub>2</sub>. <sup>(1)</sup> Malavolta; Vitti e Oliveira (1997).

Apesar dos nutrientes não estarem todos dentro da faixa de concentração adequada para a cultura (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997), o bom estado nutricional das plantas pode ser evidenciado pela produção de grãos em todos os tratamentos (Tabela 6).

Considerando uma população de 170 mil plantas por hectare, a produtividade alcançada com os tratamentos testados foi superior ou muito próxima ( $2.735 - 3.165 \text{ kg ha}^{-1}$ ) da produtividade média nacional ( $2.831 \text{ kg ha}^{-1}$ ) para a safra 2010/2011 (CONAB, 2012), com exceção do tratamento SB2 que apresentou produtividade ( $1.880 \text{ kg ha}^{-1}$ ) um pouco inferior à média nacional.

A ACP gerou 15 CP, das quais foram selecionadas apenas as três primeiras, diminuindo assim o espaço dimensional. As três CP adotadas corresponderam a 56,7% da variação total do conjunto original de amostras. As demais, apesar de juntas apresentarem 43,4% da variação original dos dados, foram desconsideradas por não conterem informações relevantes sobre a distribuição das variáveis e das amostras no espaço multidimensional.

A CP1 reteve 24,0% da variância, sendo as variáveis Mg, S, Mn, Zn e B as que apresentaram o maior poder discriminatório dentro dessa CP. A CP2 reteve 17,2% e a CP3 15,5% da variância, sendo discriminadas, respectivamente, pelas variáveis produção de grãos, P, Mo e Ba, e N, Ca, Cu e Fe (Tabela 7 e Figura 1).

Analisando conjuntamente os dados contidos na Figura 1 e Tabela 8, pode-se afirmar que a produção de grãos não foi alterada pelos sais ou doses testados.

A concentração foliar de macronutrientes nas plantas sofreu pouca influência dos sais de Ba (Tabela 8). Apenas as concentrações de P e Ca foram alteradas, havendo diminuição na concentração de P e aumento na de Ca com o uso do  $\text{BaCl}_2$ .

Esse comportamento do Ca na presença do Ba foi reafirmado ao avaliar as possíveis correlações entre o Ba e os demais nutrientes presentes nas folhas diagnósticas das plantas, havendo correlação significativa ( $P \leq 0,01$ ) apenas entre Ba e Ca ( $r = + 0,5137$ ).

Tabela 7. Correlação entre as variáveis produção e concentração foliar de nutrientes e Ba em plantas de sorgo, nas componentes principais 1, 2 e 3.

| Variável | Componentes Principais |               |               |
|----------|------------------------|---------------|---------------|
|          | CP1                    | CP2           | CP3           |
| Produção | -0,216                 | <b>0,539</b>  | -0,136        |
| N        | 0,130                  | -0,113        | <b>-0,717</b> |
| P        | -0,550                 | <b>-0,562</b> | -0,352        |
| K        | -0,213                 | -0,497        | 0,339         |
| Ca       | -0,537                 | 0,519         | <b>0,581</b>  |
| Mg       | <b>-0,700</b>          | 0,020         | 0,402         |
| S        | <b>-0,634</b>          | -0,184        | -0,168        |
| Cu       | -0,463                 | 0,092         | <b>-0,709</b> |
| Fe       | -0,123                 | 0,462         | <b>-0,672</b> |
| Mn       | <b>-0,836</b>          | -0,273        | 0,063         |
| Zn       | <b>-0,688</b>          | 0,386         | -0,122        |
| B        | <b>-0,770</b>          | 0,024         | 0,000         |
| Mo       | 0,035                  | <b>0,549</b>  | -0,091        |
| Ni       | 0,094                  | 0,272         | -0,094        |
| Ba       | 0,004                  | <b>0,767</b>  | 0,181         |

Valores em negrito indicam as variáveis com maior poder discriminatório em de cada componente principal (CP).

Apesar dos dois elementos apresentarem a mesma valência química (2+), os teores extraíveis de Ca antes do preparo do solo para a instalação do experimento, já eram considerados altos ( $14 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) (RAIJ et al., 1997). Com o uso do  $\text{BaCl}_2$ , principalmente na maior dose (CB3), poder ter ocorrido deslocamento do Ca da superfície trocável para a solução do solo, obedecendo a lei de equilíbrio de massa que faz com que os íons presentes na solução entrem em equilíbrio com os da fração trocável (SPOSITO, 2008), devido a elevada concentração de íons  $\text{Ba}^{2+}$  livres, disponibilizados pelo  $\text{BaCl}_2$  adicionado ao solo, proporcionando assim maior disponibilidade de Ca para ser absorvido pelas plantas. Esse resultado é discordante do encontrado por alguns pesquisadores, que afirmam que esses elementos apresentam características antagônicas (LLUGANY; POSCHENRIEDER; BARCELÓ, 2000; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

O P, na forma de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ , apresenta grande interação com diversos componentes do solo, sendo essa uma das justificativas para sua baixa disponibilidade para as plantas. Uma das interações comuns ocorre entre o fosfato e o Ca (ARAUJO; MACHADO, 2006) em ambiente com  $\text{pH} > 7,0$ , originando o fosfato de Ca  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  que apresenta baixíssima solubilidade [ $K_{ps} = 1,3 \times 10^{-32}$  a  $25^\circ \text{C}$ ]

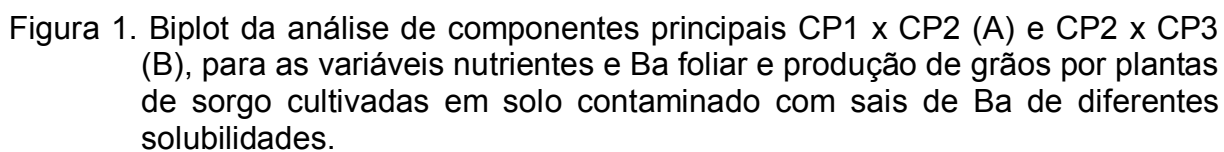


Tabela 8. Resumo da análise de variância da produção de grãos (em massa) e teor de Ba e nutrientes em folhas diagnósticas de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Tratamentos                 | PDG<br>g.planta <sup>-1</sup> | Macronutrientes    |                     |                    |                    |                    | Micronutrientes e Bário |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                     |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
|                             |                               | N                  | P                   | K                  | Ca                 | Mg                 | S                       | Cu                 | Fe                 | Mn                 | Zn                 | B                  | Mo                 | Ni                 | Ba                  |
|                             |                               | g kg <sup>-1</sup> |                     |                    |                    |                    | mg kg <sup>-1</sup>     |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                     |
| BaSO <sub>4</sub>           | 14,63 a                       | 48,19 a            | 6,26 a              | 15,94 a            | 6,78 b             | 4,87 a             | 2,90 a                  | 10,33 a            | 106,37 a           | 267,18 a           | 65,53 a            | 70,33 a            | 0,05 a             | 1,06 a             | 0,43 b              |
| BaCl <sub>2</sub>           | 17,44 a                       | 46,18 a            | 5,48 b              | 15,12 a            | 7,85 a             | 4,67 a             | 2,84 a                  | 10,02 a            | 109,00 a           | 232,88 b           | 68,90 a            | 67,62 a            | 0,09 a             | 1,16 a             | 13,68 a             |
| Teste F                     | 3,22 <sup>ns</sup>            | 0,91 <sup>ns</sup> | 16,30 <sup>**</sup> | 3,25 <sup>ns</sup> | 4,64 <sup>*</sup>  | 0,39 <sup>ns</sup> | 1,06 <sup>ns</sup>      | 2,24 <sup>ns</sup> | 0,16 <sup>ns</sup> | 7,78 <sup>*</sup>  | 1,49 <sup>ns</sup> | 0,10 <sup>ns</sup> | 4,12 <sup>ns</sup> | 0,42 <sup>ns</sup> | 45,57 <sup>**</sup> |
| DMS (5%)                    | 3,29                          | 4,42               | 0,40                | 0,96               | 1,04               | 0,67               | 0,12                    | 0,44               | 13,94              | 25,82              | 5,79               | 17,77              | 0,04               | 0,32               | 4,12                |
| Dose (mg kg <sup>-1</sup> ) |                               |                    |                     |                    |                    |                    |                         |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                     |
| 150                         | 16,77 a                       | 46,85 a            | 5,74 a              | 15,29 a            | 7,39 a             | 5,06 a             | 2,84 a                  | 10,43 a            | 109,72 a           | 255,06 a           | 64,18 a            | 58,20 a            | 0,07 a             | 1,04 a             | 0,82 b              |
| 300                         | 13,98 a                       | 47,49 a            | 5,91 a              | 16,31 a            | 6,63 a             | 4,40 a             | 2,93 a                  | 9,90 a             | 103,75 a           | 240,87 a           | 68,27 a            | 74,60 a            | 0,06 a             | 1,32 a             | 1,53 b              |
| 600                         | 17,36 a                       | 47,21 a            | 9,95 a              | 14,99 a            | 7,93 a             | 4,84 a             | 2,84 a                  | 10,20 a            | 109,59 a           | 254,16 a           | 69,21 a            | 74,13 a            | 0,08 a             | 0,96 a             | 18,83 a             |
| Teste F                     | 1,76 <sup>ns</sup>            | 0,03 <sup>ns</sup> | 0,46 <sup>ns</sup>  | 3,01 <sup>ns</sup> | 2,30 <sup>ns</sup> | 1,49 <sup>ns</sup> | 1,17 <sup>ns</sup>      | 2,21 <sup>ns</sup> | 0,35 <sup>ns</sup> | 0,56 <sup>ns</sup> | 1,25 <sup>ns</sup> | 1,62 <sup>ns</sup> | 0,29 <sup>ns</sup> | 2,00 <sup>ns</sup> | 36,00 <sup>**</sup> |
| DMS (5%)                    | 4,90                          | 6,58               | 0,60                | 1,44               | 1,55               | 0,67               | 0,17                    | 0,65               | 20,75              | 38,44              | 8,62               | 26,46              | 0,06               | 0,48               | 6,13                |
| Interação Sais x D          | 1,15 <sup>ns</sup>            | 0,69 <sup>ns</sup> | 2,73 <sup>ns</sup>  | 0,34 <sup>ns</sup> | 1,15 <sup>ns</sup> | 0,24 <sup>ns</sup> | 0,65 <sup>ns</sup>      | 0,50 <sup>ns</sup> | 0,52 <sup>ns</sup> | 0,09 <sup>ns</sup> | 2,49 <sup>ns</sup> | 0,71 <sup>ns</sup> | 0,91 <sup>ns</sup> | 2,17 <sup>ns</sup> | 37,89 <sup>**</sup> |
| Fat. x Test.                | 0,36 <sup>ns</sup>            | 4,04 <sup>ns</sup> | 5,84 <sup>*</sup>   | 0,35 <sup>ns</sup> | 0,76 <sup>ns</sup> | 0,35 <sup>ns</sup> | 9,52 <sup>**</sup>      | 3,13 <sup>ns</sup> | 1,26 <sup>ns</sup> | 2,68 <sup>ns</sup> | 2,25 <sup>ns</sup> | 3,33 <sup>ns</sup> | 0,46 <sup>ns</sup> | 0,21 <sup>ns</sup> | 3,70 <sup>ns</sup>  |
| Testemunha                  | 17,28                         | 52,78              | 6,48                | 15,17              | 6,74               | 5,02               | 3,09                    | 10,67              | 117,55             | 276,64             | 72,69              | 89,41              | 0,09               | 1,02               | 2,07                |
| Média dos fatores           | 16,03                         | 47,19              | 5,87                | 15,53              | 7,31               | 4,77               | 2,87                    | 10,17              | 107,69             | 250,03             | 67,22              | 68,97              | 0,07               | 1,11               | 7,06                |
| CV (%)                      | 23,70                         | 10,75              | 7,86                | 7,27               | 16,83              | 16,35              | 4,65                    | 4,97               | 14,90              | 11,87              | 9,93               | 28,83              | 67,68              | 34,36              | 75,73               |

Médias seguidas de mesma letra (nas colunas) não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). PDG= Produção de grãos com massa expressa a 13% de umidade. DMS= diferença mínima significativa. <sup>ns</sup>= não significativo. <sup>\*\*</sup> significativo a 1% de probabilidade. <sup>\*</sup> significativo a 5% de probabilidade. D= doses. Fat.= fatorial. Test.= testemunha. CV= coeficiente de variação.

Apenas foram observadas diferenças entre testemunha e fatores (Tabela 8) para P e S. Em ambos os casos a testemunha foi maior do que a média dos fatores.

A concentração foliar de Mn foi diminuída com uso do  $\text{BaCl}_2$ , no entanto, os demais micronutrientes não foram alterados por ambos os sais (Tabela 8).

O Mn apresenta diversos estados de oxidação e uma grande capacidade de passar de um estado para outro, tornando seu comportamento no solo bastante complexo, refletindo diretamente na sua fitodisponibilidade. Dentre suas várias formas no solo, a de sais pouco solúveis, como o fosfato e o carbonato de Mn(II) [ $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{MnCO}_3$ , respectivamente], é uma das mais comuns (DECHEN; NACHTIGALL, 2006). Uma hipótese para a diminuição do Mn foliar com o uso do  $\text{BaCl}_2$  é que, os íons  $\text{Cl}^-$  podem atuar como doadores de elétrons para a redução de  $\text{MnO}_2$ , tornando o Mn disponível (JACKSON; WESTERMANN; MOORE, 1966). Dessa maneira, assim como ocorreu com o Ca, o Mn presente na fração trocável do solo pode ter sido deslocado para a solução do solo devido ao excesso de íons  $\text{Ba}^{2+}$  fornecidos principalmente pela maior dose de  $\text{BaCl}_2$ . Estando presente na solução do solo, em  $\text{pH} > 7,0$ , o Mn pode se ligar, por exemplo, ao fosfato também presente nesse meio, formando  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ , causando decréscimo tanto no Mn quanto no P disponível para as plantas.

A análise de variância (Tabela 8) aponta interação entre sais e doses apenas para o Ba foliar.

Devido a essa interação, quando foram comparadas as doses em cada sal (Tabela 9), foi possível observar que apenas houve diferença na concentração de Ba foliar com as doses do elemento na forma de  $\text{BaCl}_2$ , na qual a maior concentração foi promovida pelo uso de  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba. Quando comparados os efeitos dos sais nas doses, a concentração de Ba também foi maior com o  $\text{BaCl}_2$  apenas na dose  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba (CB3), não apresentando diferença nas demais doses. Tais resultados são justificados por ser o  $\text{BaCl}_2$  um sal altamente solúvel [Solubilidade =  $375 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  (USEPA, 2005)], que ao ser aplicado em grande quantidade proporcionou aumento na concentração de íons  $\text{Ba}^{2+}$  livres no solo, os quais puderam ser absorvidos pelas plantas, elevando a concentração foliar desse elemento. Em contrapartida, as baixas concentrações de Ba nos tratamentos com  $\text{BaSO}_4$  se devem à baixa solubilidade do mesmo [Solubilidade =  $2,2 \text{ mg L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$

(USEPA, 2005)].

Elevadas concentrações de Ba em folhas de milho, cultivado com resíduo orgânico altamente concentrado em Ba, foram relatadas com o uso de até 5 t ha<sup>-1</sup> do resíduo (MERLINO et al., 2010).

Tabela 9. Valores médios da interação significativa, entre sais e doses de Ba, da análise de variância referente ao teor de Ba em folhas diagnósticas de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Sais de Ba<br>(SBa)  | Doses de Ba * (DBa) |                      |           |
|----------------------|---------------------|----------------------|-----------|
|                      | 150                 | 300                  | 600       |
|                      | mg kg <sup>-1</sup> |                      |           |
| BaSO <sub>4</sub>    | 0,84 a A            | 0,32 a A             | 0,14 b A  |
| BaCl <sub>2</sub>    | 0,80 a B            | 2,74 a B             | 37,51 a A |
| DMS (SBa dentro DBa) | 7,14                | DMS (DBa dentro SBa) | 8,67      |

Médias seguidas de mesma letra (minúscula para colunas e maiúscula para linhas) não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). DMS= diferença mínima significativa. \* Doses de Ba em mg kg<sup>-1</sup>.

A correlação entre Ba e Ca foliar pode justificar a inexistência de redução da produção de grãos (Tabela 8) com o uso dos sais de Ba, principalmente do BaCl<sub>2</sub> que proporcionou elevadas concentrações do metal nas folhas, colmos, raízes e grãos (Tabela 10), já que, por estar presente na síntese da parede celular e no funcionamento do plasmalema, o Ca é indispensável nos processos de germinação do pólen e crescimento do tubo polínico (MALAVOLTA, 1980). Além disso, deve-se considerar também que, apesar de o Ba estar presente em elevada concentração nas folhas diagnósticas do tratamento CB3, nos grãos, ele foi detectado em concentrações muito baixas, não atingindo 0,1 mg por planta (acumulado) nos tratamentos com BaCl<sub>2</sub> (Tabela 11).

Tabela 10. Resumo da análise de variância do acúmulo de matéria seca e Ba nas folhas, colmos, raízes e grãos de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Tratamentos                 | Matéria Seca                      |                    |                    |                    | Ba acumulado                       |           |                    |                    |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|-----------|--------------------|--------------------|
|                             | Folhas                            | Colmo              | Raízes             | Grãos              | Folhas                             | Colmo     | Raízes             | Grãos              |
|                             | g . parte da planta <sup>-1</sup> |                    |                    |                    | µg . parte da planta <sup>-1</sup> |           |                    |                    |
| BaSO <sub>4</sub>           | 9,80 a                            | 5,20 a             | 4,25 a             | 12,94 a            | 9,47 b                             | 2,84 b    | 918,91 b           | 10,81 b            |
| BaCl <sub>2</sub>           | 9,63 a                            | 4,04 a             | 4,29 a             | 15,44 a            | 62,53 a                            | 12,60 a   | 1.608,17 a         | 79,75 a            |
| Teste F                     | 0,03 <sup>ns</sup>                | 3,40 <sup>ns</sup> | 0,01 <sup>ns</sup> | 3,22 <sup>ns</sup> | 165,77 **                          | 176,91 ** | 10,79 **           | 25,80 **           |
| DMS (5%)                    | 1,99                              | 1,32               | 1,02               | 2,92               | 8,66                               | 1,54      | 440,76             | 28,50              |
| Dose (mg kg <sup>-1</sup> ) |                                   |                    |                    |                    |                                    |           |                    |                    |
| 150                         | 10,47 a                           | 4,66 a             | 4,64 a             | 14,84 a            | 14,46 b                            | 5,06 b    | 607,52 b           | 41,27 a            |
| 300                         | 9,46 a                            | 4,68 a             | 3,98 a             | 12,38 a            | 14,95 b                            | 4,03 b    | 1.262,32 b         | 61,23 a            |
| 600                         | 9,23 a                            | 4,52 a             | 4,19 a             | 15,36 a            | 78,60 a                            | 14,08 a   | 1.920,77 a         | 33,35 a            |
| Teste F                     | 0,64 <sup>ns</sup>                | 0,03 <sup>ns</sup> | 0,65 <sup>ns</sup> | 1,76 <sup>ns</sup> | 106,77 **                          | 75,69 **  | 13,05 **           | 1,49 <sup>ns</sup> |
| DMS (5%)                    | 2,96                              | 1,96               | 1,52               | 4,34               | 12,89                              | 2,29      | 656,14             | 42,43              |
| Interação Sais x Doses      | 0,41 <sup>ns</sup>                | 0,58 <sup>ns</sup> | 0,42 <sup>ns</sup> | 1,15 <sup>ns</sup> | 129,56 **                          | 101,48 ** | 2,88 <sup>ns</sup> | 0,18 <sup>ns</sup> |
| Fat. x Test.                | 1,96 <sup>ns</sup>                | 0,12 <sup>ns</sup> | 0,63 <sup>ns</sup> | 0,36 <sup>ns</sup> | 4,20 <sup>ns</sup>                 | 10,52 **  | 2,79 <sup>ns</sup> | 4,95 *             |
| Testemunha                  | 7,97                              | 4,34               | 3,76               | 15,29              | 24,83                              | 10,88     | 800,05             | 5,35               |
| Média dos fatores           | 9,72                              | 4,62               | 4,27               | 14,19              | 36,00                              | 7,72      | 1.263,54           | 45,29              |
| CV (%)                      | 24,47                             | 33,53              | 28,31              | 23,70              | 29,34                              | 22,00     | 42,94              | 84,00              |

Médias seguidas de mesma letra (nas colunas) não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). DMS= diferença mínima significativa. <sup>ns</sup> = não significativo. \*\* significativo a 1% de probabilidade. \* significativo a 5% de probabilidade. Fat.= fatorial. Test.= testemunha. CV= coeficiente de variação.

Tabela 11. Médias dos valores de matéria seca e Ba acumulado em folhas, colmo, raízes e grãos de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Tratamentos | Matéria seca (g) |                 |                 |                  | Ba acumulado ( $\mu\text{g}$ ) |                  |                       |                   |
|-------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------------|-------------------|
|             | Folhas           | Colmo           | Raízes          | Grãos            | Folhas                         | Colmo            | Raízes                | Grãos             |
| B0          | 7,97 $\pm$ 1,60  | 4,34 $\pm$ 0,50 | 3,76 $\pm$ 0,68 | 15,29 $\pm$ 3,90 | 24,83 $\pm$ 3,89               | 10,87 $\pm$ 0,98 | 800,05 $\pm$ 402,81   | 5,33 $\pm$ 3,48   |
| SB1         | 9,94 $\pm$ 2,06  | 5,07 $\pm$ 2,81 | 4,35 $\pm$ 0,12 | 14,81 $\pm$ 2,23 | 13,30 $\pm$ 2,08               | 4,29 $\pm$ 1,90  | 486,26 $\pm$ 214,21   | 1,01 $\pm$ 0,77   |
| SB2         | 9,81 $\pm$ 3,90  | 5,74 $\pm$ 1,98 | 3,95 $\pm$ 2,06 | 9,78 $\pm$ 6,00  | 9,92 $\pm$ 3,03                | 2,41 $\pm$ 1,42  | 1.046,14 $\pm$ 851,53 | 30,32 $\pm$ 19,60 |
| SB3         | 9,65 $\pm$ 2,26  | 4,79 $\pm$ 1,53 | 4,44 $\pm$ 1,43 | 14,24 $\pm$ 3,37 | 5,20 $\pm$ 1,27                | 1,82 $\pm$ 1,79  | 1.224 $\pm$ 650,55    | 1,11 $\pm$ 0,61   |
| CB1         | 10,98 $\pm$ 1,43 | 4,25 $\pm$ 0,35 | 4,94 $\pm$ 1,05 | 14,86 $\pm$ 1,33 | 15,64 $\pm$ 3,97               | 5,82 $\pm$ 1,64  | 728,78 $\pm$ 338,35   | 81,52 $\pm$ 17,36 |
| CB2         | 9,12 $\pm$ 1,88  | 3,64 $\pm$ 0,45 | 4,00 $\pm$ 1,18 | 14,97 $\pm$ 2,47 | 19,99 $\pm$ 4,32               | 5,65 $\pm$ 1,92  | 1.478,49 $\pm$ 784,79 | 92,15 $\pm$ 22,62 |
| CB3         | 8,80 $\pm$ 1,89  | 4,25 $\pm$ 0,75 | 3,95 $\pm$ 0,95 | 16,48 $\pm$ 2,95 | 152,00 $\pm$ 24,79             | 26,33 $\pm$ 2,09 | 2.617,23 $\pm$ 567,95 | 65,58 $\pm$ 59,95 |

B0= testemunha (sem adição de Ba e com fertilização mineral), SB1= 150, SB2= 300, SB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaSO<sub>4</sub>, CB1= 150, CB2= 300, CB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaCl<sub>2</sub>.

Tais resultados se opõem aos obtidos por diversos pesquisadores (MONTEIRO et al., 2011; SUWA et al., 2008; LLUGANY; POSCHENRIEDER; BARCELÓ, 2000; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992), que afirmam haver redução na concentração de Ca, Mg, S e/ou K na planta, quando o Ba está presente, devido a ocorrência de antagonismo com Ca, Mg e S e, no caso do K, devido a inibição da abertura dos canais de K na membrana, causada pelo Ba, resultando na diminuição da absorção do mesmo (SUWA et al., 2008).

#### 4.1.5. Acúmulo de matéria seca e bário

O dendrograma (Figura 2) resultante da AAH permitiu a divisão dos estratos, caracterizados pelo acúmulo de MS e de Ba pelas partes das plantas de sorgo, em dois grandes grupos (A e B), podendo se admitir que o grupo A, formado pelo tratamento CB3, e o B, formado pelos demais tratamentos, vem de populações distintas. Assim, o tratamento CB3 apresentou padrões distintos dos demais, indicando características específicas a ele, possivelmente relacionadas à solubilidade do  $\text{BaCl}_2$  e a dose utilizada nesse tratamento.

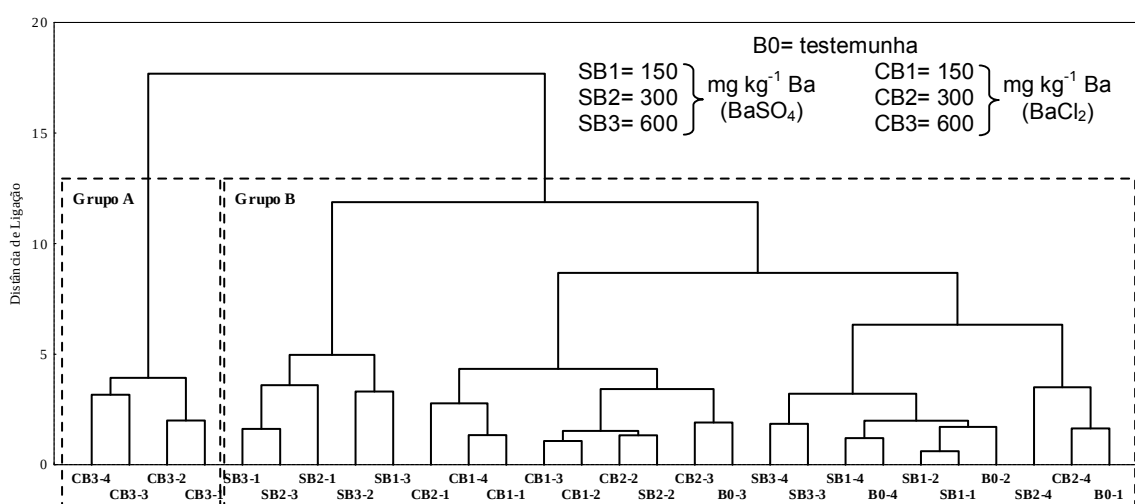


Figura 2. Dendrograma resultante da análise de agrupamento por método hierárquico, obtido dos dados relativos ao acúmulo de matéria seca e de Ba nas folhas, colmo, grãos e raízes de plantas de sorgo cultivadas em solo contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

Assim como o observado na produção de grãos, não houve interferência das doses e sais de Ba no acúmulo de MS pelas partes das plantas, no entanto, tanto os sais quanto as doses promoveram alterações no acúmulo do metal pesado em quase todas as partes da planta (Tabela 10).

O  $\text{BaCl}_2$  proporcionou os maiores acúmulos de Ba nas folhas, colmo, raízes e grãos, sendo o CB3 o responsável pelos valores mais elevados nas raízes. Para o acúmulo nos grãos não houve influência das doses.

Interações significativas entre sais e doses foram observadas apenas para folhas e colmo (Tabela 10).

O acúmulo de Ba nas folhas e colmo apresentou o mesmo comportamento para ambos os sais (Tabela 12), sendo superior na maior dose de  $\text{BaCl}_2$  (CB3) e não apresentando diferença entre as doses de  $\text{BaSO}_4$ . A separação do CB3 dos demais tratamentos no dendrograma da AAH (Figura 2) ocorreu em função desse comportamento.

Somente foi observado aumento no acúmulo de Ba nas folhas com o tratamento CB3, enquanto que no colmo, o aumento ocorreu com CB2 e CB3 (Tabela 12).

Tabela 12. Valores médios da interação significativa, entre sais e doses de Ba, da análise de variância referente ao acúmulo de Ba em folhas e colmo de sorgo cultivado em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Sais de Ba<br>(SBa)                                        | Doses de Ba * (DBa) |                              |            |
|------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------|------------|
|                                                            | 150                 | 300                          | 600        |
| folhas ( $\mu\text{g} \cdot \text{parte da planta}^{-1}$ ) |                     |                              |            |
| BaSO <sub>4</sub>                                          | 13,31 a A           | 9,92 a A                     | 5,20 b A   |
| BaCl <sub>2</sub>                                          | 15,64 a B           | 19,99 a B                    | 152,00 a A |
| DMS (SBa dentro DBa) = 14,99                               |                     | DMS (DBa dentro SBa) = 18,22 |            |
| colmo ( $\mu\text{g} \cdot \text{parte da planta}^{-1}$ )  |                     |                              |            |
| BaSO <sub>4</sub>                                          | 4,30 a A            | 2,41 b A                     | 1,82 b A   |
| BaCl <sub>2</sub>                                          | 5,82 a B            | 5,65 a B                     | 26,33 a A  |
| DMS (SBa dentro DBa) = 2,67                                |                     | DMS (DBa dentro SBa) = 3,24  |            |

Médias seguidas de mesma letra (minúscula para colunas e maiúscula para linhas) não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). DMS= diferença mínima significativa. \* Doses de Ba em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Diferenças entre testemunha e fatores foram observadas apenas para colmo e grãos (Tabela 10). No colmo, a testemunha foi maior do que a média dos fatores e nos grãos a situação foi inversa.

Nogueira et al. (2010) afirmam que, com o uso de resíduo orgânico rico em Ba, há aumento na concentração desse elemento nos grãos de milho e, consequentemente, diminuição no colmo, folhas e palhas das espigas devido à ocorrência de uma transferência do Ba de órgãos vegetativos para os reprodutivos da planta. Em contraste, Merlino et al. (2010), usando o mesmo tipo de resíduo, afirmam que não há alteração na concentração de Ba na parte aérea de plantas de milho com doses de até  $20 \text{ t ha}^{-1}$  do resíduo. Concordante a isso, em estudos realizados em áreas contaminadas com resíduos ricos em Ba, constatou-se que as plantas existentes nessas áreas apresentavam concentrações mínimas de Ba, não acumulando quantidades suficientemente altas, que pudessem causar riscos aos organismos/animais que as consumissem (PICHTEL; KUROIWA; SAWYERR, 2000). Apesar de se acumular em diversas partes das plantas, o Ba normalmente não se acumula em quantidades tóxicas para os animais (WHO, 1990).

Apesar das diferenças observadas, com exceção do CB3, os demais tratamentos apresentaram, de maneira geral, características bastante próximas (Figuras 1 e 2), indicando a necessidade de o Ba estar em uma forma muito solúvel e em concentrações elevadas para gerar alguma alteração perceptível nas plantas de sorgo. Concentrações essas, muito maiores que as estabelecidas como limítrofes pelas legislações do estado de São Paulo (CETESB, 2001) e nacional (CONAMA, 2009).

A invariabilidade da produção de grãos e do acúmulo de MS indicam que nas doses usadas no presente estudo e nas mesmas condições edafoclimáticas, tanto o  $\text{BaCl}_2$  quanto o  $\text{BaSO}_4$  não apresentam toxicidade às plantas de sorgo.

Contrariamente aos resultados obtidos nesse trabalho, estudos com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  em Neossolo e com solução nutritiva com  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de Ba, relatam redução no rendimento da MS e na taxa de crescimento de plantas de soja, além de elevação na concentração de Ba nas plantas (MELO et al., 2011; SUWA et al., 2008). Melo et al. (2011) afirmaram que a produção de MS de plantas de soja foi afetada apenas por concentrações superiores aos valores de intervenção estabelecidos pela

legislação do Estado de São Paulo para solos agrícolas, tendo sido as concentrações estabelecidas como inaceitáveis para solos agrícolas, não tóxicas para as plantas. O mesmo aconteceu com as pesquisas de Chadhry; Wallace e Mueller (1977), nas quais constataram que as diminuições de rendimentos em cevada (*Hordeum vulgare* L.) e feijão (*Phaseolus vulgaris*) ocorreram com aplicações de  $2.000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Ba}$ .

Tais resultados corroboram os obtidos no presente estudo tanto com relação à produção de MS quanto com relação ao acúmulo de Ba na planta e ausência de sintomas tóxicos.

Outros estudos comprovam que quando se utiliza  $\text{BaSO}_4$  para contaminação do solo, não são observadas alterações na produção de MS por plântulas de girassol, mamona e mostarda (COSCIONE; BERTON, 2009).

Considerando os resultados obtidos nesse e em outros estudos, constata-se que a absorção de nutrientes e o acúmulo de Ba e MS nas plantas são influenciados não apenas pela concentração do elemento no solo, mas também pela sua espécie química, que está diretamente relacionada à solubilidade do mesmo. Assim, a solubilidade dos sais de Ba influenciaram de forma efetiva em tais processos, já que quanto maior a solubilidade, maior a possibilidade de contaminação do solo e da água e, conseqüentemente, maior disponibilidade do mesmo para absorção pelas plantas.

Observando a Tabela 11 ao que se refere ao acúmulo de Ba, apenas uma porcentagem muito pequena do que foi aplicado ao solo foi acumulado nas plantas, especialmente na parte aérea. Considerando apenas o tratamento CB3, pela alta dose e solubilidade do  $\text{BaCl}_2$ , observa-se que o total acumulado na parte aérea foi aproximadamente 9,3% do acumulado nas raízes e, considerando apenas os grãos, o acúmulo foi de 2,5% do presente nas raízes. A baixa transferência do Ba principalmente para os grãos permite a manutenção da qualidade dos mesmos.

Logo, mesmo presente em elevada concentração e disponibilidade, o Ba é pouco absorvido e translocado para a parte aérea das plantas de sorgo. Isso porque, dentre os diversos mecanismos de tolerância das plantas a metais pesados, a imobilização é o que melhor explica esse fato, sendo ela, a primeira barreira em nível radicular contra a entrada de metais pesados na célula, evitando,

consequentemente, a translocação dos íons para a parte aérea, diminuindo assim a fitotoxicidade (LEITA et al., 1996; WAGNER, 1993).

Esse fenômeno acontece porque apenas uma parte dos íons associados às raízes é absorvida pelas células, sendo que, uma quantidade significativa permanece adsorvida a grupos negativamente carregados ( $\text{COO}^-$ ) na parede celular das raízes, permitindo que algumas plantas acumulem grande quantidade de metal pesado nas raízes, mas expressem uma quantidade limitada na parte aérea (SANTOS et al., 2006).

#### **4.1.6. Acúmulo de Ba, Ca, Mg, S e K nas partes das plantas de sorgo**

Após eliminar as variáveis que não apresentavam correlação expressiva (Ca, Mg e S acumulado nas folhas e Ba acumulado nos grãos) foi realizada a análise multivariada de fatores, obtendo-se 3 fatores (Tabela 13).

O primeiro fator, com 32,9% da variabilidade dos dados, apresentou correlação diretamente proporcional entre o acúmulo de Ca, Mg e S no colmo das plantas de sorgo, e entre a produção e acúmulo de Ca, Mg, K e S nos grãos, no entanto, a relação foi inversamente proporcional entre esses dois grupos, ou seja, quando há o aumento dos valores de um dos grupos de variáveis, os valores do outro grupo diminuem.

A relação existente entre a produção de grão e acúmulo de Ca, Mg, K e S também nos grãos, confirma a necessidade desses nutrientes estarem presentes em quantidade suficiente e disponível, para garantir a absorção e translocação dos mesmos aos órgãos reprodutivos da planta e, consequentemente, a elevada produtividade.

No segundo fator, com 25,7% da variabilidade dos dados, houve correlação diretamente proporcional entre Ca, Mg, K e S acumulado nas raízes e K nas folhas, porém, com proporcionalidade inversa com o K acumulado no colmo das plantas.

Entre K, Ca e Mg existe uma relação de inibição, ou seja, a presença de K inibe a absorção de Ca e Mg. No entanto essa inibição ocorre apenas quando um

dos elementos é fornecido em quantidade muito mais elevada que o outro (VITTI; LIMA; CICARONE, 2006; MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

Tabela 13. Resultado da análise multivariada de fatores para as variáveis produção de grãos e acúmulo de Ba, Ca, Mg, S e K nas partes de plantas de sorgo cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Variáveis                 | Fator 1       | Fator 2       | Fator 3      |
|---------------------------|---------------|---------------|--------------|
| Produção                  | <b>0,867</b>  | 0,338         | 0,104        |
| Ca (Raízes)               | -0,011        | <b>-0,842</b> | 0,159        |
| Ca (Colmo)                | <b>-0,669</b> | 0,413         | 0,263        |
| Ca (Grãos)                | <b>0,654</b>  | 0,205         | -0,245       |
| Mg (Raízes)               | -0,245        | <b>-0,850</b> | 0,021        |
| Mg (Colmo)                | <b>-0,858</b> | 0,113         | -0,180       |
| Mg (Grãos)                | <b>0,838</b>  | 0,297         | -0,047       |
| S (Raízes)                | -0,095        | <b>-0,874</b> | 0,003        |
| S (Colmo)                 | <b>-0,785</b> | 0,366         | -0,235       |
| S (Grãos)                 | <b>0,903</b>  | 0,352         | 0,073        |
| K (Raízes)                | -0,056        | <b>-0,795</b> | -0,251       |
| K (Colmo)                 | 0,114         | <b>0,645</b>  | -0,025       |
| K (Grãos)                 | <b>0,898</b>  | 0,055         | 0,012        |
| K (Folhas)                | -0,423        | <b>-0,515</b> | -0,149       |
| Ba (Raízes)               | -0,076        | -0,380        | <b>0,830</b> |
| Ba (Colmo)                | 0,112         | 0,125         | <b>0,930</b> |
| Ba (Folhas)               | 0,108         | 0,115         | <b>0,962</b> |
| Variância Apresentada (%) | 32,9          | 25,7          | 16,6         |

Valores em negrito foram usados para a interpretação dos resultados.

Apesar das diferenças observadas no acúmulo de Ca, Mg, K e S nas partes das plantas, essas ocorreram de forma natural, não prejudicando as nutricionais, o que pode ser confirmado ao observar a elevada produção alcançada em todos os tratamentos (Tabela 6).

Por sua vez, o terceiro fator, representou 16,6% da variabilidade dos dados com o acúmulo de Ba nas raízes, colmo e folhas em correlação diretamente proporcional, algo já esperado devido, principalmente, a elevada concentração de Ba dos tratamentos testados.

Esses resultados contradizem uma série de outros estudos que afirmam a existência de antagonismo entre Ba e Ca, Mg, S e K (MONTEIRO et al., 2011;

SUWA et al., 2008; LLUGANY; POSCHENRIEDER; BARCELÓ, 2000). Porém, a ausência de correlação entre o Ba nas partes da planta e os demais nutrientes citados pode ser fundamentada na quantidade de Ba fornecido, que apesar de ter sido utilizado em doses elevadas, com relação as legislações estadual (CETESB, 2001) e federal (CONAMA, 2009), essas doses podem não ter sido suficientemente altas a ponto de interferir na absorção desses nutrientes. Outra hipótese se baseia no tipo de análise estatística realizada, já que essa análise trata os dados conjuntamente e não de forma isolada. Quando analisados isoladamente, constata-se uma correlação diretamente proporcional entre o teor de Ba e Ca nas folhas diagnósticas, assim como descrito no item 4.1.4. No entanto, é importante enfatizar que essa interação foi observada quando foram analisados os teores de Ba, e não o acúmulo.

A análise de variância foi significativa apenas para o fator 3, indicando influência dos tratamentos somente no acúmulo de Ba nas raízes, colmo e folhas. O tratamento CB3 foi o que resultou no maior acúmulo de Ba nas partes da planta, diferindo dos demais (Tabela 14). O tratamento CB2 foi o segundo tratamento responsável pelo acúmulo de Ba, diferindo apenas do CB3 e do SB1, sendo o SB1 o que proporcionou o menor acúmulo. Não houve alteração no acúmulo do elemento com o uso do BaSO<sub>4</sub> em nenhuma das doses testadas.

Tabela 14. Multicomparação de médias pelo teste de Tukey para as variáveis acúmulo de Ba em raízes, colmo e folhas de sorgo cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com sais de Ba de diferentes solubilidades.

| Tratamentos | Raízes                       | Colmo | Folhas | Multicomparação<br>de médias |
|-------------|------------------------------|-------|--------|------------------------------|
|             | ———— Ba acumulado (µg)* ———— |       |        |                              |
| B0          | 800,05                       | 10,87 | 24,83  | bc                           |
| SB1         | 486,26                       | 4,29  | 13,30  | c                            |
| SB2         | 1.046,14                     | 2,41  | 9,92   | bc                           |
| SB3         | 1.224,32                     | 1,82  | 5,20   | bc                           |
| CB1         | 728,78                       | 5,82  | 15,64  | bc                           |
| CB2         | 1.478,49                     | 5,65  | 19,99  | b                            |
| CB3         | 2.617,23                     | 26,33 | 152,00 | a                            |

\* acúmulo médio obtido de 4 repetições por tratamento. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). B0= testemunha (sem adição de Ba e com fertilização mineral), SB1= 150, SB2= 300, SB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaSO<sub>4</sub>, CB1= 150, CB2= 300, CB3= 600 mg kg<sup>-1</sup> Ba na forma de BaCl<sub>2</sub>.

Apesar da utilização de métodos estatísticos distintos para a avaliação do acúmulo de elementos nas partes das plantas de sorgo no presente item e no item 4.1.5., os resultados foram os mesmos. Assim, pode-se afirmar que o acúmulo de Ba nas plantas está relacionado não apenas com a quantidade presente no solo, mais principalmente com sua espécie química.

É importante enfatizar que a resposta das plantas aos metais pesados, de forma geral, é um fenômeno complexo e, possivelmente, de caráter poligênico, onde a tolerância das plantas pode ser definida como sua capacidade natural ou artificial, regulada por fatores genéticos e ambientais, para suportar altas concentrações de metais pesados por um longo tempo, sem efeitos detrimenais consideráveis em seu metabolismo (SANTOS; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2006).

## **4.2. Segunda etapa experimental**

### **4.2.1. Teores pseudototais de bário**

Nessa etapa, os tratamentos testados pouco alteraram a concentração de Ba no solo ao longo do tempo (Tabela 15).

Considerando os tratamentos S0A0R0, S0A0R1 e S0A1R1, observa-se que não houve diferença na concentração de Ba no solo com o tempo. No tratamento S1A0R0 a maior concentração do elemento foi encontrada aos 30 dias e a menor no dia da instalação do experimento (dia 0). Para os tratamentos S1A0R1 e S1A1R1 as concentrações mais elevadas foram obtidas nas amostragens dos 60 e 90 dias, respectivamente.

Essas variações observadas em função do tempo não podem ser atribuídas à degradação do material vegetal adicionado ao solo, pois as plantas apresentavam baixa concentração de Ba (aproximadamente 1,6 mg por planta) e as variações foram superiores a essas concentrações.

Tabela 15. Teores pseudototais de Ba em Latossolo Vermelho contaminado ou não com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba.

| Tratamentos | Época de Amostragem |                     |                     |                    |                    | Média  | CV    |       |
|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------|-------|-------|
|             | Dia 0               | Dia 15              | Dia 30              | Dia 60             | Dia 90             |        | Par.  | Subp. |
|             | mg kg <sup>-1</sup> |                     |                     |                    |                    |        | — % — |       |
| S0A0R0      | 14,90 ± 0,35 bA     | 10,38 ± 3,47 bA     | 21,26 ± 4,79 cA     | 22,50 ± 3,75 bA    | 17,12 ± 1,39 bA    | 17,23  | 21,88 | 11,93 |
| S0A0R1      | 19,01 ± 0,83 bA     | 24,04 ± 6,77 bA     | 30,59 ± 10,66 cA    | 24,09 ± 7,18 bA    | 18,91 ± 3,19 bA    | 23,33  |       |       |
| S0A1R1      | 20,20 ± 3,84 bA     | 19,67 ± 5,30 bA     | 22,22 ± 9,80 cA     | 22,50 ± 3,01 bA    | 18,18 ± 4,04 bA    | 20,56  |       |       |
| S1A0R0      | 306,55 ± 41,01 aC   | 323,74 ± 46,71 aABC | 363,65 ± 32,64 aA   | 321,30 ± 31,37 aBC | 359,40 ± 57,81 aAB | 334,93 |       |       |
| S1A0R1      | 324,58 ± 46,28 aAB  | 294,25 ± 17,36 aB   | 297,15 ± 16,42 bB   | 350,12 ± 23,71 aA  | 314,74 ± 19,29 aAB | 316,17 |       |       |
| S1A1R1      | 302,10 ± 26,82 aB   | 310,24 ± 15,85 aB   | 322,34 ± 16,66 abAB | 308,85 ± 24,83 aB  | 352,78 ± 57,69 aA  | 319,26 |       |       |

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para épocas de amostragem (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). CV= coeficiente de variação. Par. = parcelas e Subp. = subparcelas. S0A0R0= solo dos vasos do tratamento testemunha do experimento da primeira etapa (T); S0A0R1= T + R (raízes das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa); S0A1R1= T + R + A (parte aérea das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa); S1A0R0= solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa (S300); S1A0R1= S300 + R; S1A1R1= S300 + R + A

Analizando isoladamente cada época de amostragem, as maiores concentrações de Ba sempre ocorreram nos tratamentos em que o solo foi contaminado com  $\text{BaCl}_2$  (S1A0R0, S1A0R1 e S1A1R1). Em nenhuma época foi encontrada diferença entre os tratamentos S0A0R0, S0A0R1 e S0A1R1 e apenas aos 30 dias houve diferença entre os tratamentos com  $\text{BaCl}_2$ , sendo o S1A0R0 o responsável pela maior concentração de Ba no solo, o qual não diferiu do tratamento S1A1R1.

Apesar de ser útil, a determinação do teor total/pseudototal de metais pesados no solo não é suficiente em estudos de toxicidade, já que não dá uma visão detalhada da mobilidade desses elementos no solo e da sua biodisponibilidade às plantas e microrganismos (CALVET; BORGEOIS; MSAKY, 1990). O uso dessa análise como índice de disponibilidade de metais pesados estaria superestimando a real disponibilidade desses elementos.

As formas solúveis em água e trocáveis são consideradas prontamente disponíveis, enquanto os metais precipitados como carbonatos, retidos a óxidos de Fe, Mn e Al ou complexados pela matéria orgânica, são menos disponíveis. Assim, como os metais pesados no solo encontram-se sob diferentes formas de solubilidade ou disponibilidade, têm sido propostas extrações com reagentes que se assemelhem à forma de extração dos elementos do solo pelas plantas e também extrações sequenciais, utilizando-se vários extratores, para avaliação da biodisponibilidade (COSTA et al., 2010).

#### **4.2.2. Extração sequencial de bário**

Com a extração sequencial realizada nas diferentes épocas de amostragem, foi possível observar a influência dos tratamentos na distribuição do Ba nas frações do solo (Tabela 16).

Como esperado, no dia 0, não houve alteração na distribuição de Ba entre as frações nos tratamentos S0A0R0, S0A0R1 e S0A1R1, já que ainda não havia iniciado o processo de degradação do material vegetal incorporado ao solo. Nos tratamentos S1A0R0, S1A0R1 e S1A1R1 as maiores concentrações de Ba foram

observadas na fração AD, seguida pela SL, pois para esses tratamentos utilizou-se o solo do tratamento CB2 da primeira etapa experimental e que já apresentava essa característica devido à elevada solubilidade do  $\text{BaCl}_2$ . Este comportamento já havia sido observado no tratamento CB2 da primeira etapa experimental aos 101 DAT (Tabela 2). Essa grande quantidade de Ba nas frações SL e AD é justificável, já que na fração SL estão as espécies mais móveis e potencialmente disponíveis para as plantas, bem como as retidas predominantemente por forças eletrostáticas aos coloides do solo por meio de formações de complexos de esfera externa. Na fração AD os cátions normalmente estão retidos mais fortemente em sítios específicos dos coloides do solo (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Ainda neste, o teor de Ba na fração SL do tratamento S1A0R0 foi menor que em S1A0R1 e S1A1R1, mas com certeza foi problema na amostra ou mesmo erro analítico.

O Ba presente nas frações OX e RE não foi alterado pelos tratamentos testados em nenhuma das épocas de amostragem, indicando, assim como os dados obtidos no dia 0 (Tabela 16), que nessa fração praticamente se encontra apenas o Ba naturalmente existente no solo, já que a maior parte do fornecido pelos tratamentos ficou distribuída nas frações com ligações químicas menos estáveis, que também está relacionada com a solubilidade do sal.

Nos tratamentos com solo sem adição de Ba (S0A0R0, S0A0R1 e S0A1R1), em todas as épocas de amostragem, as concentrações mais elevadas ocorreram na fração RE, não havendo diferença entre tratamentos. Em estudos com solo contaminado com  $\text{BaSO}_4$  ou mineral à base de  $\text{BaSO}_4$ , a maior quantidade do elemento também foi encontrada na fração RE (MAGALHÃES et al., 2012; LIMA et al., 2012; MAGALHÃES et al., 2011).

O Ba naturalmente presente no solo é bastante imóvel pois encontra-se associado a outros elementos, formando minerais pouco solúveis como a baritina e outros minerais do grupo dos feldspatos e micas (USEPA, 2005; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992), permanecendo assim nas frações menos disponíveis do solo, como OX e RE.

Tabela 16. Extração sequencial de Ba em Latossolo Vermelho contaminado ou não com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba, em diferentes épocas de amostragem.

| Tratamentos | Frações             |           |            |          |           | Total* | CV    |       |
|-------------|---------------------|-----------|------------|----------|-----------|--------|-------|-------|
|             | SL                  | AD        | MO         | OX       | RE        |        | Par.  | Subp. |
|             | mg kg <sup>-1</sup> |           |            |          |           |        | %     |       |
| Dia 0       |                     |           |            |          |           |        |       |       |
| S0A0R0      | 3,41 cA             | 1,61 bA   | 1,48 bA    | 1,96 aA  | 14,70 aA  | 23,16  | 45,69 | 32,78 |
| S0A0R1      | 2,64 cA             | 1,20 bA   | 1,37 bA    | 2,29 aA  | 13,02 aA  | 20,52  |       |       |
| S0A1R1      | 2,14 cA             | 0,77 bA   | 1,06 bA    | 1,66 aA  | 12,71 aA  | 18,34  |       |       |
| S1A0R0      | 57,47 bB            | 175,60 aA | 26,76 aC   | 9,75 aC  | 17,02 aC  | 286,60 |       |       |
| S1A0R1      | 86,83 aB            | 175,82 aA | 25,48 aC   | 7,76 aC  | 14,49 aC  | 310,38 |       |       |
| S1A1R1      | 84,62 aB            | 167,59 aA | 22,62 aC   | 7,87 aC  | 14,20 aC  | 296,90 |       |       |
| Dia 15      |                     |           |            |          |           |        |       |       |
| S0A0R0      | 2,83 bA             | 0,84 cA   | 1,81 bA    | 3,44 aA  | 13,12 aA  | 22,04  | 36,39 | 26,27 |
| S0A0R1      | 3,93 bA             | 1,05 cA   | 2,40 bA    | 3,25 aA  | 13,76 aA  | 24,39  |       |       |
| S0A1R1      | 4,06 bB             | 0,83 cB   | 7,80 bAB   | 5,25 aAB | 18,93 aA  | 36,87  |       |       |
| S1A0R0      | 30,43 aB            | 176,02 aA | 32,01 aB   | 11,22 aC | 19,84 aBC | 269,52 |       |       |
| S1A0R1      | 30,70 aB            | 152,66 bA | 27,90 aBC  | 14,96 aC | 23,30 aBC | 249,52 |       |       |
| S1A1R1      | 30,34 aB            | 157,39 bA | 16,73 abBC | 7,06 aC  | 23,01 aB  | 234,53 |       |       |
| Dia 30      |                     |           |            |          |           |        |       |       |
| S0A0R0      | 2,94 bAB            | 1,62 bB   | 2,61 bAB   | 3,35 aAB | 12,93 aA  | 23,45  | 25,56 | 18,99 |
| S0A0R1      | 3,37 bA             | 1,87 bA   | 2,51 bA    | 3,44 aA  | 12,51 aA  | 23,70  |       |       |
| S0A1R1      | 3,67 bAB            | 2,01 bB   | 2,49 bAB   | 4,63 aAB | 13,46 aA  | 26,26  |       |       |
| S1A0R0      | 50,98 aB            | 176,64 aA | 27,61 aC   | 14,67 aD | 16,46 aCD | 286,36 |       |       |
| S1A0R1      | 45,28 aB            | 168,26 aA | 24,85 aC   | 15,12 aC | 18,74 aC  | 272,25 |       |       |
| S1A1R1      | 47,34 aB            | 164,64 aA | 21,22 aC   | 13,94 aC | 15,90 aC  | 263,04 |       |       |
| Dia 60      |                     |           |            |          |           |        |       |       |
| S0A0R0      | 3,55 bB             | 2,12 cB   | 4,11 bB    | 4,14 aB  | 14,71 aA  | 28,63  | 27,11 | 15,48 |
| S0A0R1      | 3,77 bAB            | 2,23 cB   | 3,81 bAB   | 4,06 aAB | 12,50 aA  | 26,37  |       |       |
| S0A1R1      | 3,81 bB             | 1,86 cB   | 3,32 bB    | 4,82 aAB | 13,50 aA  | 27,31  |       |       |
| S1A0R0      | 27,84 aB            | 202,97 aA | 27,95 aB   | 11,82 aC | 20,30 aBC | 290,88 |       |       |
| S1A0R1      | 28,38 aB            | 178,00 bA | 25,83 aB   | 12,28 aC | 16,52 aC  | 261,01 |       |       |
| S1A1R1      | 31,93 aB            | 185,08 bA | 23,65 aBC  | 9,30 aD  | 16,41 aCD | 266,37 |       |       |
| Dia 90      |                     |           |            |          |           |        |       |       |
| S0A0R0      | 2,67 bA             | 1,88 cA   | 2,10 bA    | 2,01 aA  | 12,69 aA  | 21,35  | 32,86 | 22,94 |
| S0A0R1      | 3,70 bA             | 1,47 cA   | 1,89 bA    | 1,94 aA  | 11,73 aA  | 20,73  |       |       |
| S0A1R1      | 3,26 bA             | 3,39 cA   | 1,31 bA    | 1,88 aA  | 12,54 aA  | 22,38  |       |       |
| S1A0R0      | 39,43 aB            | 193,00 aA | 23,10 aC   | 5,06 aD  | 13,03 aCD | 273,62 |       |       |
| S1A0R1      | 28,77 aB            | 177,34 bA | 18,22 aBC  | 6,44 aC  | 19,50 aB  | 250,27 |       |       |
| S1A1R1      | 39,87 aB            | 175,69 bA | 20,36 aC   | 5,16 aD  | 15,25 aCD | 256,33 |       |       |

\* soma das frações. CV= coeficiente de variação. Par.= parcelas e Subp.= subparcelas. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para frações (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). SL= solúvel, AD= adsorvido à superfície, MO= matéria orgânica, OX= óxidos e RE= residual. S0A0R0= solo dos vasos do tratamento testemunha do experimento da primeira etapa (T); S0A0R1= T + R (raízes das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa); S0A1R1= T + R + A (parte aérea das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa); S1A0R0= solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa (S300); S1A0R1= S300 + R; S1A1R1= S300 + R + A

No caso dos tratamentos com  $\text{BaCl}_2$  (S1A0R0, S1A0R1 e S1A1R1), a distribuição entre as frações também permaneceu bem definida em todas as épocas de amostragem, sendo as porções mais representativas obtidas na fração AD e as menos representativas, principalmente na fração OX, seguida pela RE e MO.

Quando adicionado ao solo em formas solúveis, o Ba pode ser gradativamente imobilizado por precipitação, adsorção em óxidos e hidróxidos ou por fixação em argilas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992; BODEK, 1988), pois a superfície de troca das argilas mostram uma alta seletividade de troca catiônica por  $\text{Ba}^{2+}$  em relação a  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (PICHTEL; KUROIWA; SAWYER, 2000). No entanto esse processo pode ser demorado, justificando a permanência do Ba nas frações mais solúveis.

Souza et al. (2007) e Merlino (2010) obtiveram quantidades significativas de Ba na fração SL de Latossolos contaminados com resíduo orgânico rico no elemento.

Nas frações SL, AD e MO as concentrações de Ba sempre foram maiores nos tratamentos S1A0R0, S1A0R1 e S1A1R1, enquanto que nas frações OX e RE não houve influência dos tratamentos nas 5 épocas de amostragem de solo.

Para melhor avaliação da dinâmica do Ba no solo, analisou-se a evolução do mesmo em cada fração ao longo do tempo (Tabela 17).

Os tratamentos S0A0R0, S0A0R1 e S0A1R1 não alteraram a concentração de Ba ao longo do tempo em nenhuma das 5 frações avaliadas. Tal resultado se justifica pelo fato de as plantas usadas no processo de degradação vegetal, apesar de terem sido cultivadas no solo contaminado com  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$ , foram plantas que absorveram e acumularam uma quantidade muito pequena do elemento, em média  $1,6 \text{ mg Ba}$  por planta, sendo que desse, aproximadamente  $1,5 \text{ mg}$  estava nas raízes, como pode ser observado na Tabela 11 (item 4.1.5.). Após parcialmente degradadas, o Ba retido na biomassa vegetal foi liberado para o solo, mas os resultados não permitiram a detecção de efeitos significativos devido à diluição do elemento entre as frações, principalmente para as frações mais solúveis.

Na fração SL, as maiores concentrações de Ba ocorreram nos dias 0 e 30 com o tratamento S1A0R0 e no dia 0 com os tratamentos S1A0R1 e S1A1R1.

Tabela 17. Evolução do Ba ligado à diferentes frações de um Latossolo Vermelho contaminado ou não com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba, em função do tempo.

| Tratamentos | Épocas de Amostragem |            |            |            |            | Média  | CV    |       |
|-------------|----------------------|------------|------------|------------|------------|--------|-------|-------|
|             | Dia 0                | Dia 15     | Dia 30     | Dia 60     | Dia 90     |        | Par.  | Subp. |
|             | mg kg <sup>-1</sup>  |            |            |            |            |        | %     |       |
| Fração SL   |                      |            |            |            |            |        |       |       |
| S0A0R0      | 3,41 cA              | 2,83 bA    | 2,94 bA    | 3,55 bA    | 2,67 bA    | 3,08   | 39,02 | 42,91 |
| S0A0R1      | 2,64 cA              | 3,93 bA    | 3,37 bA    | 3,77 bA    | 3,70 bA    | 3,48   |       |       |
| S0A1R1      | 2,14 cA              | 4,06 bA    | 3,66 bA    | 3,81 bA    | 3,26 bA    | 3,39   |       |       |
| S1A0R0      | 57,47 bA             | 30,43 aB   | 50,98 aA   | 27,84 aB   | 39,43 aAB  | 41,23  |       |       |
| S1A0R1      | 86,83 aA             | 30,70 aB   | 45,28 aB   | 28,38 aB   | 28,77 aB   | 43,99  |       |       |
| S1A1R1      | 84,62 aA             | 30,34 aB   | 47,34 aB   | 31,93 aB   | 39,87 aB   | 46,82  |       |       |
| Fração AD   |                      |            |            |            |            |        |       |       |
| S0A0R0      | 1,61 bA              | 0,84 bA    | 1,62 bA    | 2,12 bA    | 1,88 bA    | 1,61   | 26,42 | 9,26  |
| S0A0R1      | 1,20 bA              | 1,05 bA    | 1,87 bA    | 2,23 bA    | 1,48 bA    | 1,57   |       |       |
| S0A1R1      | 0,77 bA              | 0,83 bA    | 2,01 bA    | 1,86 bA    | 3,39 bA    | 1,77   |       |       |
| S1A0R0      | 175,60 aB            | 176,02 aB  | 176,64 aB  | 202,97 aA  | 193,00 aA  | 184,85 |       |       |
| S1A0R1      | 175,82 aA            | 152,66 aB  | 168,26 aAB | 178,00 aA  | 177,34 aA  | 170,42 |       |       |
| S1A1R1      | 167,59 aBC           | 157,39 aC  | 164,64 aBC | 185,08 aA  | 175,69 aAB | 170,08 |       |       |
| Fração MO   |                      |            |            |            |            |        |       |       |
| S0A0R0      | 1,48 bA              | 1,81 dA    | 2,61 bA    | 4,11 bA    | 2,10 bA    | 2,42   | 66,7  | 32,17 |
| S0A0R1      | 1,37 bA              | 2,40 dA    | 2,52 bA    | 3,81 bA    | 1,89 bA    | 2,40   |       |       |
| S0A1R1      | 1,06 bA              | 7,80 cdA   | 2,49 bA    | 3,32 bA    | 1,31 bA    | 3,20   |       |       |
| S1A0R0      | 26,76 aAB            | 32,01 aA   | 27,61 aAB  | 27,95 aAB  | 23,10 aB   | 27,49  |       |       |
| S1A0R1      | 25,48 aAB            | 27,90 abA  | 24,85 aAB  | 25,83 aAB  | 18,22 aB   | 24,46  |       |       |
| S1A1R1      | 22,62 aA             | 16,73 bcA  | 21,22 aA   | 23,65 aA   | 20,36 aA   | 20,92  |       |       |
| Fração OX   |                      |            |            |            |            |        |       |       |
| S0A0R0      | 1,96 bA              | 3,44 cA    | 3,35 bA    | 4,14 bA    | 2,01 abA   | 2,98   | 31,58 | 32,75 |
| S0A0R1      | 2,29 bA              | 3,25 cA    | 3,44 bA    | 4,06 bA    | 1,94 bA    | 3,00   |       |       |
| S0A1R1      | 1,66 bA              | 5,25 cA    | 4,63 bA    | 4,82 bA    | 1,88 bA    | 3,65   |       |       |
| S1A0R0      | 9,75 aB              | 11,22 abAB | 14,67 aA   | 11,82 aAB  | 5,06 abC   | 10,50  |       |       |
| S1A0R1      | 7,76 aB              | 14,96 aA   | 15,12 aA   | 12,28 aA   | 6,45 aB    | 11,31  |       |       |
| S1A1R1      | 7,87 aB              | 7,05 bc B  | 13,94 aA   | 9,30 aB    | 5,16 abB   | 8,67   |       |       |
| Fração RE   |                      |            |            |            |            |        |       |       |
| S0A0R0      | 14,70 aA             | 13,12 bA   | 12,93 aA   | 14,71 abA  | 12,69 abA  | 13,63  | 20,68 | 24,32 |
| S0A0R1      | 13,02 aA             | 13,76 bA   | 12,51 aA   | 12,50 bA   | 11,73 bA   | 12,70  |       |       |
| S0A1R1      | 12,71 aA             | 18,93 abA  | 13,46 aA   | 13,50 abA  | 12,54 abA  | 14,23  |       |       |
| S1A0R0      | 17,02 aA             | 19,84 aA   | 16,46 aA   | 20,30 aA   | 13,03 abA  | 17,83  |       |       |
| S1A0R1      | 14,49 aB             | 23,30 aA   | 18,74 aAB  | 16,52 abAB | 19,50 aAB  | 18,51  |       |       |
| S1A1R1      | 14,20 aB             | 23,01 aA   | 15,90 aAB  | 16,41 abAB | 15,25 abB  | 16,95  |       |       |

CV= coeficiente de variação. Par.= parcelas e Subp.= subparcelas. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para épocas de amostragem (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). SL: solúvel, AD: adsorvido à superfície, MO: matéria orgânica, OX: óxidos e RE: residual. S0A0R0= solo dos vasos do tratamento testemunha do experimento da primeira etapa (T); S0A0R1= T + R (raízes das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa); S0A1R1= T + R + A (parte aérea das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa); S1A0R0= solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa (S300); S1A0R1= S300 + R; S1A1R1= S300 + R + A

Ao considerar a fração AD, os tratamentos S1A0R0 e S1A1R1 alteraram a concentração de Ba apenas aos 60 e 90 dias, proporcionando elevação em seus teores, enquanto o tratamento S1A0R1 diminuiu o Ba nessa fração nos dias 15 e 30.

Na fração MO, pode-se observar que os tratamentos S1A0R0 e S1A0R1 apresentaram as maiores e menores concentrações do elemento aos 15 e 90 dias, respectivamente. No entanto não houve diferença entre os demais dias de amostragem. O S1A1R1 não influenciou as concentrações de Ba nessa fração em nenhuma das épocas. De acordo com Bodek (1988), a complexação do Ba pela MO ocorre de forma limitada.

Em área contaminada por décadas devido à reciclagem e descarte de baterias nos EUA, o Ba ligado à fração orgânica não excedeu 3,2% e, para ambas as regiões, ocorreu principalmente na fração RE em uma média de 46,8 a 53,7% do total (PICHTEL; KUROIWA; SAWYERR, 2000).

De maneira geral, nas 3 frações que contemplam os elementos retidos de maneira mais fitodisponível (SL, AD e MO), em todas as amostragens, os tratamentos constituídos de solo contaminado do experimento prévio (S1A0R0, S1A0R1 e S1A1R1) foram os que proporcionaram a maior quantidade de Ba nessas frações.

Observando a evolução do Ba na fração OX, os valores mais expressivos com os tratamentos S1A0R0 e S1A0R1 foram encontrados nos dias 15, 30 e 60 e apenas aos 30 dias com o tratamento S1A1R1. Nessa fração, nos dias 0, 15, 30 e 60 os valores foram maiores com os tratamentos S1A0R0, S1A0R1 e S1A1R1 e aos 90 dias isso ocorreu com o S1A0R1, que por sua vez não diferiu de S1A0R0, S1A1R1 e S0A0R0. Esses dados reforçam a hipótese de que, com o tempo, o Ba presente em frações como a SL, pode ser adsorvido especificamente por óxidos amorfos, principalmente de Fe e Al, e posteriormente, no processo de cristalização desses óxidos, ser rearranjado e ficar ocluso na estrutura cristalina do mineral (BECKETT, 1989, AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Ippolito e Barbarick (2006) também afirmam que, com o tempo, o Ba solúvel do solo pode passar para formas de precipitados insolúveis.

Na fração RE, o Ba no tratamento S1A0R0 permaneceu constante ao longo do tempo, enquanto no S1A0R1 houve aumento no dia 15 e no S1A1R1 nos dias

15, 30 e 60. Nos dias 0 e 30 não houve influência dos tratamentos nas concentrações de Ba, no entanto, aos 15 dias as menores concentrações ocorreram com S0A0R0 e S0A0R1, aos 60 dias as maiores e menores com S1A0R0 e S0A0R0, respectivamente, e aos 90 dias as menores ocorreram com S0A0R1.

#### **4.2.3. Bário extraível com Mehlich 3**

Os resultados obtidos para os teores extraíveis de Ba foram exatamente como se esperava previamente, já que os tratamentos S1A0R0, S1A0R1 e S1A1R1 são os que receberam  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  na primeira etapa da experimentação, e por isso também apresentaram os maiores teores extraíveis do elemento em todas as amostragens de solo realizadas na segunda etapa experimental (Tabela 18).

Dentre os tratamentos S0A0R0, S0A0R1 e S0A1R1 os teores extraíveis com Mehlich 3 representaram de 7,7 a 28,0% do pseudototal, enquanto que para os tratamentos S1A0R0, S1A0R1 e S1A1R1 essa representação foi de 2,8 a 5,1%.

Melo et al. (2011) também constataram pequena disponibilidade de Ba, extraído com DTPA, em Latossolo e Neossolo contaminados com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente 2 e 10% do total adicionado.

Apenas os tratamentos S1A0R1 e S1A1R1 foram alterados com o tempo, sendo o dia 0 a época de amostragem em que se verificou os maiores teores extraíveis de Ba com esses tratamentos. Como pode ser observado na Tabela 17, houve elevação na concentração de Ba na fração RE a partir do dia 15, justificando a redução do teor extraível.

Tabela 18. Teores de Ba extraíveis com extrator Mehlich 3 de um Latossolo Vermelho contaminado ou não com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba, em várias épocas de amostragem.

| Tratamentos | Épocas de Amostragem |                  |                 |                 |                 | Média | CV    |       |
|-------------|----------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|
|             | Dia 0                | Dia 15           | Dia 30          | Dia 60          | Dia 90          |       | Par.  | Subp. |
|             | mg kg <sup>-1</sup>  |                  |                 |                 |                 |       | — % — |       |
| S0A0R0      | 2,65 ± 0,38 cA       | 2,91 ± 0,70 bA   | 1,92 ± 0,30 bA  | 2,54 ± 0,50 bA  | 1,98 ± 0,17 bA  | 2,40  | 18,96 | 17,28 |
| S0A0R1      | 2,77 ± 0,29 cA       | 3,27 ± 0,58 bA   | 2,35 ± 0,47 bA  | 3,03 ± 0,47 bA  | 2,61 ± 0,22 bA  | 2,81  |       |       |
| S0A1R1      | 2,31 ± 0,35 cA       | 3,06 ± 0,26 bA   | 2,22 ± 0,55 bA  | 3,21 ± 0,53 bA  | 2,63 ± 0,36 bA  | 2,69  |       |       |
| S1A0R0      | 12,21 ± 1,40 bA      | 12,09 ± 1,54 aA  | 10,20 ± 1,19 aA | 10,15 ± 1,62 aA | 12,48 ± 1,85 aA | 11,43 |       |       |
| S1A0R1      | 14,39 ± 2,57 abA     | 12,22 ± 0,83 aAB | 10,45 ± 0,94 aB | 11,47 ± 1,87 aB | 10,65 ± 1,01 aB | 11,84 |       |       |
| S1A1R1      | 15,26 ± 3,53 aA      | 12,34 ± 1,22 aB  | 11,17 ± 2,28 aB | 11,76 ± 1,68 aB | 12,64 ± 0,64 aB | 12,64 |       |       |

CV= coeficiente de variação. Par.= parcelas e Subp.= subparcelas. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para épocas de amostragem (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). S0A0R0= solo dos vasos do tratamento testemunha do experimento da primeira etapa (T); S0A0R1= T + R (raízes das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa); S0A1R1= T + R + A (parte aérea das plantas cultivadas no solo com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa); S1A0R0= solo dos vasos do tratamento com 300 mg kg<sup>-1</sup> de Ba na forma de BaCl<sub>2</sub> do experimento da primeira etapa (S300); S1A0R1= S300 + R; S1A1R1= S300 + R + A

O Ba extraível com o extrator Mehlich 3 de cada época de amostragem correlacionou-se positivamente com o ligado às frações SL, AD e MO das respectivas épocas (Tabela 19), confirmando a solubilidade e disponibilidade dessas frações. Dessa forma foi possível constatar que existe uma relação diretamente proporcional entre o teor extraível e o presente nessas frações, indicando que quanto maior a concentração de Ba nas frações SL, AD e MO, maior será a disponibilidade do elemento para as plantas, já que o teor extraível por Mehlich 3 se refere à fração do elemento que é colocada à disposição das plantas para a absorção (MANTOVANI et al., 2004).

Tabela 19. Correlação entre teores extraíveis de Ba pelo extrator Mehlich 3 e teores de Ba retido nas frações de um Latossolo Vermelho, contaminado com cloreto de Ba e/ou com restos culturais de plantas de sorgo contaminadas com cloreto de Ba, em várias épocas de amostragem.

| Correlação                    | Coeficiente de Correlação |          |          |          |          |
|-------------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                               | Dia 0 <sup>(1)</sup>      | Dia 15   | Dia 30   | Dia 60   | Dia 90   |
| Mehlich 3 x SL <sup>(2)</sup> | 0,9054**                  | 0,9283** | 0,9782** | 0,9697** | 0,9839** |
| Mehlich 3 x AD                | 0,9424**                  | 0,9771** | 0,9645** | 0,9539** | 0,9773** |
| Mehlich 3 x MO                | 0,9379**                  | 0,7510** | 0,9219** | 0,8741** | 0,9531** |

SL= Ba na fração solúvel; AD= Ba na fração adsorvida; MO= Ba na fração matéria orgânica. \*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade. <sup>(1)</sup> épocas de amostragem. <sup>(2)</sup> as correlações são dadas entre os teores extraíveis por Mehlich 3 e as frações obtidas nas amostras de cada época específica, por exemplo, o Ba extraível do dia 15 é correlacionado com o Ba da fração SL também do dia 15.

Em função desses resultados, é possível afirmar que a presença dos restos das plantas cultivadas no solo contaminado com BaCl<sub>2</sub>, não proporcionaram alteração na disponibilidade do elemento para o solo por um período de até 90 dias após sua adição, já que as plantas apresentavam pequeno acúmulo de Ba na MS.

## 5. CONCLUSÕES

1 – O  $\text{BaCl}_2$  e o  $\text{BaSO}_4$  em doses até  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  Ba não alteraram a produção de grãos e a concentração dos nutrientes nas folhas diagnósticas, com exceção de P e Mn, que diminuíram, e de Ca, que aumentou com a adição de  $\text{BaCl}_2$ .

2 – A dose de  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  proporcionou maior teor do metal nas folhas diagnósticas e maior acúmulo de Ba nas folhas, raízes, colmo e grãos, mas não influenciou a produção de matéria seca pelas mesmas partes da planta.

3 – O uso do  $\text{BaSO}_4$  até a dose de  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba não influenciou os parâmetros avaliados nesse estudo devido a sua baixa solubilidade.

4. Após 101 dias, o Ba adicionado ao solo como  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{BaSO}_4$ , não atingiu situação de equilíbrio, com predominância nas frações mais fitodisponíveis.

5 – O Ba acumulado nas raízes, colmo, folhas e grãos da planta de sorgo não interferiu no acúmulo de Ca, Mg, S e K nas mesmas partes da planta.

6 – Os teores pseudototais de Ba no solo permaneceram, aos 56 e 101 dias após o transplante das plântulas de sorgo, próximos às quantidades adicionadas.

7 – Não foi possível detectar a liberação de Ba dos restos culturais da planta de sorgo cultivada em solo contaminado com  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ba na forma de  $\text{BaCl}_2$  pela baixa absorção do metal pelas plantas.

8 – A disponibilidade do Ba, com extrator Mehlich 3, foi maior quanto maior a solubilidade e dose do sal, correlacionando-se diretamente com o teor de Ba nas folhas diagnósticas e planta toda e com o Ba ligado às frações solúvel+trocável, adsorvida e matéria orgânica do solo.

## 6. REFERÊNCIAS

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2012/476821>>.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society America Journal**, v. 63, p. 1650-1658, 1999.

ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soil. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p. 29-39.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo** - Parte II. Viçosa: SBCS, 2009. cap. 16, p. 249-312.

ARAÚJO, A. P., MACHADO, C. T. T. Fósforo. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa: SBCS. 2006. cap. 10, p. 253-280.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for barium and barium compounds**. Atlanta: United States Department of Health & Human Services, 2007. 184 p. Disponível em: <[www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf)>. Acesso em: 21 mai. 2012.

BALDI, F., PEPI, M., BURRINI, D., KNI EWALD, G., SCALI, D., LANCIOTTI, E., Dissolution of barium from barite in sewage sludges and cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, n. 7, p. 2398–2404, 1996.

BECKETT, P. H. T. The use of extractants in studies on trace metals in soil, sewage sludges and sludge treated in soil. **Advanced in Soil Science**, v. 9, p. 143-176, 1989.

BERMUDEZ, G. M. A.; MORENO, M.; INVERNIZZI, R.; PLÁ, R.; PIGNATA, M. L. Heavy metal pollution in top soils near a cement plant: The role of organic matter and distance to the source to predict total and HCl-extracted heavy metal concentrations. **Chemosphere**, v. 78, p. 375–381, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.012>>.

BODEK, I. **Environmental inorganic chemistry**: properties, processes, and estimation methods. New York: Pergamon Press, 1988. 1280 p.

CALVET, R.; BORGEOIS, S.; MSAKY, J. J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 19, p. 31-45, 1990.

CANELLAS, L. P.; MENDONÇA, E. S.; DOBBS, L. B.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Reações da Matéria Orgânica. In.: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Eds.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo – Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole. 2008. cap. 5, p. 45-64.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Texto Explicativo - Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2011. 11 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfile/file/areas-contaminadas/2011/texto-explicativo.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001, 247 p. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/aguas\\_final.zip](http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/aguas_final.zip)>. Acesso em: 02 jul. 2010.

CHAUDHRY, F. M., WALLACE, A., MUELLER, R. T., 1977. Barium toxicity in plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 8, n. 8, p. 795-800, 1977.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos – 7º levantamento**. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12\\_04\\_11\\_15\\_04\\_18\\_boletim\\_abril\\_2012.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_04_11_15_04_18_boletim_abril_2012.pdf)>. Acesso em: 01 jul. 2013.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 02 jul. 2010.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 09 ago. 2010.

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.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 5, p. 1323-1328, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782007000500016>>.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; LIMA, C. V. S.; SANTOS, R. C. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2010. cap. 8, p. 197-232.

CUNHA, F. G.; MACHADO, G. J. **Estudos de geoquímica ambiental e o impacto na saúde pública no município de São Gonçalo do Piauí, estado do Piauí**. Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica "PGAGEM". CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2004, 37 p. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo\\_geoq\\_amb.pdf](http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geoq_amb.pdf)>. Acesso em: 24 abr. 2011.

DABIN, B. **Curso sobre matéria orgânica do solo** - Parte 1: Análise dos compostos húmicos do solo. Piracicaba: CENA, 1976. 115 p.

DECHEN, A. R., NACHTIGALL, G. R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa: SBCS, 2006. cap. 13, p. 327-354.

FAM, M.; DUSSEAU, M. B.; FOOKS, J. Drilling in mudrocks: rock behavior issues. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 38, n. 3-4, p. 155-160, 2003.

GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; SAGGIN, A. Quantificação do fósforo disponível por extrações sucessivas com diferentes extratores em Latossolo Vermelho distroférico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 1023-1029, 2002.

HAIR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. **Análise multivariada de dados**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. 593 p.

HERNÁNDEZ, A. J., PASTOR, J. Relationship between plant biodiversity and heavy metal bioavailability in grasslands overlying an abandoned mine. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 30, p. 127-133, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/S10653-008-9150-4>>.

IPPOLITO, J. A.; BARBARICK, K. A. Biosolids affect soil barium in a dryland wheat agroecosystem. **Journal Environmental Quality**, v. 35, p. 2333-2341, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2134/jeq2006.0076>>.

JACKSON, T. L.; WESTERMANN, D. J.; MOORE, D. P. The effect of chloride and lime on the manganese uptake by bush beans and sweet corn. **Soil Science Society of American Journal**, v. 30, p. 70-73, 1966.

IUPAC – INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of chemical terminology**. 2.ed. 1997. (IUPAC Golden Book). Disponível em: <<http://old.iupac.org/publications/compendium/L.html>>. Acesso em: 15 nov. 2011.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. Berlin: Springer-Verlag, 2007. 550 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 2.ed. Florida: CRC Press, 1992. 365 p.

KIEKENS, L.; COTTENIE, A. Principles of investigation on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: LESCHBER, R.; DAVIES, R. D.; L'HERMITE, P. (Ed.). **Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludge and soils**. London: Elsevier, 1985. p. 32-41.

KRISHNA, A. K.; GOVIL, P. K. Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 124, p. 263–275, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-006-9224-7>>.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**, v. 20, n. 1, p. 123-135, 2006.

LAGAS, P.; LOCH, J. P. G.; BOM, C. M.; GERRINGA, L. J. A. The behavior of barium in a landfill and the underlying soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 22, p. 121-129, 1984.

LIDE, D. R. (Ed.). **Handbook of chemistry and physics**. 78. ed. (1997-1998). Boca Raton: CRC press, 1997, 2512 p.

LEITA, L.; DE NOBILI, M.; CESCO, S.; MONDINI, C. Analysis of intercellular cadmium forms in roots and leaves of bush bean. **Journal of Plant Nutrition**, v. 19, p. 527-533, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01904169609365140>>.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000900008>>

LLUGANY, M.; POSCHENRIEDER, C.; BARCELÓ, J. Assessment of barium toxicity in bush beans. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, p. 440–444, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s002440010125>>.

MAGALHÃES, M. O. L.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; ZONTA, E.; LIMA, L. S.; PAIVA, F. S. D. Mobilidade de bário em solo tratado com sulfato de bário sob condição de oxidação e redução. **Química Nova**, v.34, n.9, p. 1544-1549, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000900012>>.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.060>>.

MALAVOLTA, E. **Elementos na nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319 p.

MANTOVANI, J. R.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; ALVES, W. L. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 4, p. 371-378, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2004000400011>>.

MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Eds.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap. 9, p. 213-234.

MCBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T. Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. **Plant and Soil**, v. 262, p. 71-84, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/B:PLSO.0000037031.21561.34>>.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modifications of Mehlich-2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, n. 12, p. 1409-1416, 1984.

MELO, L. C. A; ALLEONI, L. R. R.; 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. 00, p. 1-13, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jpln.201000250> 1>.

MELO, W. J. **Variação do N-amoniaco e N-nítrico em um Latossolo Roxo cultivado com milho (*Zea mays* L.) e com labe-labe (*Dolichos lab lab* L.)**. 1974. 104 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1974.

MELO, W. J.; MELO, G. M. P.; BERTIPAGLIA, L. M. A.; MELO, V. P. **Experimentação sob condições controladas**. Jaboticabal: FUNEP, 1998. 82 p.

MELTON, H. R.; SMITH, J. P.; MARTIN, C. R.; NEDWED, T. J.; MAIRS, H. L.; RAUGHT, D. L. Offshore discharge of drilling fluids and cuttings - a scientific perspective on public policy cuttings. **Boletim do Instituto Brasileiro do Petróleo**. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference. IBP 44900, p. 1-13, 2000.

MENEZES, A. A.; DIAS, L. E.; NEVES, J. C. L.; SILVA, J. V. O. Disponibilidade de zinco para milho pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em solos de Minas Gerais, na presença e ausência de calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 2, p. 417-424, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832010000200015>>.

MENZIE, C. A.; SOUTHWORTH, B.; STEPHENSON, G.; FEISTHAUER, N. The Importance of Understanding the Chemical Form of a Metal in the Environment: The Case of Barium Sulfate (Barite). **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 14, p. 974–991, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10807030802387622>>.

MERLINO, L. C. S. **Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo que recebeu lodo de esgoto por onze anos consecutivos**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2010.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10807030802387622>>.

MONTEIRO, F. A.; NOGUEIROL, R. C.; MELO, L. C. A.; ARTUR, A. G.; ROCHA, F. Effect of barium on growth and macronutrient nutrition in Tanzania guineagrass grown in nutrient solution. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 42, n. 13, p. 1510–1521, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00103624.2011.581725>>.

NAVARRO, A.; COLLADO, D.; CARBONELL, M.; SANCHEZ, J. A. Impact of mining activities on soils in a semi-arid environment: Sierra Almagrera district, SE Spain. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 26, n. 4, p. 383–393, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10653-005-5361-0>>.

NOGUEIRA, T. A. R.; 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**, v. 181, p. 1148–1157, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.138>>.

NOGUEIROL, R. C. **Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn**. 2008. 123 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

OLIVEIRA, L. R. **Metais pesados e atividade enzimática em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2008.

OLIVEIRA, M. T. G.; ROLIM, S. B. A.; MELLO-FARIAS, P. C.; MENEGUZZI, A.; LUICKMEIRER, C. Industrial Pollution of Environmental Compartments in the Sinos River Valley, RS, Brazil: Geochemical–Biogeochemical Characterization and Remote Sensing. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 192, p. 183–198, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-008-9645-8>>.

OLIVEIRA, R. B.; CUNHA, L. C., VALADARES, M. C.; FILHO, M. J. P.; ARAÚJO, D. M. Acidente celobar: a toxicologia experimental como ferramenta no estabelecimento de nexos causal de intoxicação medicamentosa maciça. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 2, supl. 2, p. 140-142, 2005.

PAIS, I.; JONES Jr., J. B. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. 223 p.

PHILLIPS, E. J. P.; LANDA, E.; KRAEMER, T.; ZIELINSKI, R. Sulfate-reducing bacteria release barium and radium from naturally occurring radioactive material in oil-field barite. **Geomicrobiology Journal**, v. 18, p. 167-182, 2001.

PICHTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H. T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 171-178, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00272-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00272-9)>.

PICKERING, W. F.; SHUMAN, L. M. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 233-266, 1981. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10408348108542747>>.

PIMENTEL-GOMES, F.; GARCIA, C. H. **Estatística aplicada a experimentos agrônômicos e florestais: Exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos**. Piracicaba: FEALQ, 2002. 309 p.

POZEBON, D.; LIMA, E. C.; MAIA, S. M.; FACHEL, J. M. G. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. **Fuel**, v. 84, p. 53-61, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.002>>.

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

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLAN, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: IAC, 1997. 285 p. (Boletim Técnico, 100).

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 1-2, 1264 p.

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Mecanismos de tolerância de plantas a metais pesados. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: SBCS, 2006. cap. 16, p. 419-432.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch photochemische extraktion mit saurer ammoniumoxalate-lösung. **Zeitung Pflanzenernähr Düng Bodenkontrolle**, v. 105, p. 194-202, 1964.

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v.64, n. 11, p. 1929-1938, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01018>>.

SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. **Scientia Agrícola**, v. 59, n. 3, p. 555-563, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162002000300022>>.

SOUSA, R. O.; VAHL, L. C.; OTERO, X. L. Química dos solos alagados. In: MELLO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo** - Parte II. Viçosa: SBCS, 2009. cap. 20, p. 485-528.

SOUZA, L. C.; CAMPOS, H. M.; OLIVEIRA, L. R.; MOUTA, E. R.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MELO, W. J. Barium in an Oxisol treated for nine consecutive years with sewage sludge and cropped with maize. **Geophysical Research Abstracts**, v 9, p. 10107, 2007.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008. 330 p.

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**, v. 55, p. 397-403, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00244-008-9132-7>>.

TUBINO, M.; SIMONI, J. A. Refletindo sobre o caso celobar®. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 505-506, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200048>>.

ULRICH, G. A.; BREIT, G. N.; COZZARELLI, I. M.; SUFLITA, J. M. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 1093-1099, 2003.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of barium and compounds (CAS N° 7440-39-3)**. Washington: EPA, 2005. 76 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0010tr.pdf#page=68>>. Acesso em: 18 abr. 2010.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051a: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington: EPA, 2007. 30 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 09 jul. 2010.

VITTI, G. C.; LIMA, E.; CICARONE, F. Cálcio, magnésio e enxofre. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: SBCS, 2006. cap. 12, p.299-326.

WAGNER, G. J. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. **Advances in Agronomy**, v.51, p.173-212, 1993. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60593-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60593-3)>.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **International Programme on Chemical Safety- Environmental health criteria 107: barium**. Geneva, Switzerland. 1990. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm>>. Acesso em: 24 fev. 2013.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.