

ANÁLISE DE ELEMENTOS TÓXICOS EM DUAS VARIEDADES DE GUANDU (*Cajanus cajan* (L.) Millsp), CULTIVADAS EM SOLOS TRATADOS, POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Ricardo M. Piasentin*, Maria José A. Armelin* e Odo Primavesi**

*Divisão de Radioquímica, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
CEP 05422-970, São Paulo-SP, Brasil

**Centro de Pesquisa de Pecuária do Sudeste - CPPSE/EMBRAPA
Caixa Postal 339
CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

RESUMO

Amostras de folhas inteiras, de 36 plantas pertencentes a duas cultivares de guandu (*Cajanus cajan* (L.) Millsp), foram analisadas pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI). Cada planta foi tratada, individualmente, com dose simples ou dupla de adubos minerais, a saber, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V e Zn, além de outros corretivos e fosfato. O objetivo do trabalho é avaliar a contribuição destes tratamentos para o aumento da concentração de As, Sb, Th e U, nas folhas, já que estes elementos podem ser tóxicos para plantas e animais.

I. INTRODUÇÃO

Na intensificação de sistemas de produção animal e vegetal é maior a entrada de insumos (fertilizantes minerais, corretivos, fosfatos naturais, etc). Desta forma, a análise de alguns elementos é recomendada para o acompanhamento do balanço mineral das plantas cultivadas, para detecção de redução ou acúmulo de elementos em nível prejudicial [1].

Elementos radioativos, como urânio e tório, constituem contaminações no nível de traços em rochas fosfáticas, as quais são extensivamente usadas como fonte de fósforo para fertilizantes e suplementos na alimentação do gado. Fósforo é o nutriente mais importante, e sua falta limita o crescimento das leguminosas nas regiões tropicais e subtropicais [2]. Outros elementos tóxicos, como arsênico, são encontrados em minérios de ferro, cobre e cobalto, além de estar presente em mais de duzentos minerais de ocorrência natural [3].

O presente trabalho tem como objetivo determinar as concentrações de As, Sb, Th e U, em folhas de feijão guandu, cujas plantas foram cultivadas em solo que recebeu aplicação de calcário e fosfato, além de serem tratados, ou não, com 2 doses dos fertilizantes minerais: B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V e Zn.

O guandu (*Cajanus cajan* (L.) Millsp) é uma leguminosa bastante promissora como fonte não convencional de alimentos, principalmente, para a produção de grãos para consumo humano, também podendo ser utilizado em produtos farináceos. É um excelente suplemento protéico para ruminantes, devido ao seu grande potencial de produção de forragem e alto valor nutritivo, ou

ainda, pode ser usado como adubo verde na recuperação de terras exauridas [4].

O método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental, seguido pela Espectrometria de radiação gama, foi utilizado para a determinação das concentrações destes elementos tóxicos, em 36 amostras. Devido à sua alta sensibilidade a técnica analítica utilizada oferece uma opção poderosa para verificar a composição química de diversas matrizes biológicas e de meio ambiente [5,6,7]; necessitando de mínima manipulação das amostras, evitando assim, eventuais contaminações, principalmente quando elementos em nível de traços são analisados.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação da Amostra. Amostras das três primeiras folhas maduras de 36 plantas, pertencentes a duas variedades de guandu, isto é, G3 (EPAMIG 1822, adaptada a solo com baixa fertilidade), e G36 (EPAMIG 1679, adaptada a solo com média a alta fertilidade), selecionadas para este estudo, foram produzidas pela Seção de Forragicultura do Centro de Pesquisa de Pecuária do sudeste, EMBRAPA/ CPPSE, São Carlos-SP. Ambas as variedades foram semeadas em 10/01/92 e, cultivadas em Latossolo Vermelho-Escuro. O solo recebeu uma dose de calcário dolomítico, para se obter uma saturação por bases de 50%, mais P₂O₅, na forma de superfosfato triplo. Além disso, as plantas foram adubadas com duas doses das seguintes fontes: B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V e Zn. Foram utilizados estes elementos para adubação, uma vez que,

apesar de serem minerais essenciais para o metabolismo vegetal, atualmente, podem ocorrer em condições de toxidez. Um grupo de plantas não recebeu adição destes fertilizantes (plantas testemunhas).

Foi colhida biomassa vegetal, produzida acima de 30 cm da superfície do solo, para as plantas com 116 dias de idade. As folhas frescas, incluindo as nervuras e o limbo foliar, foram secas em estufa, com circulação forçada de ar, à 65 °C, por aproximadamente 48 horas. Depois foram moídas em moinho tipo Willey e passadas por peneira de 20 mesh, produzindo massa homogênea.

Preparação de Padrões. Os padrões foram preparados a partir de soluções obtidas pela dissolução dos elementos ou de seus compostos espectroscopicamente puros. Alíquotas de 25 µL dessas soluções foram transferidas, por meio de micropipetas, para papéis de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente 1cm² de área. Depois de seco, o papel de filtro foi transferido para envelopes de polietileno previamente tratados.

Os padrões preparados apresentavam as seguintes massas: As (7,60µg); Sb (5,03µg); Th (9,52µg) e U (2,87µg).

Para efeito de medida da radiação gama dividiram-se os padrões em dois grupos: grupo a-) As, Sb e U, e grupo b-) Th.

Irradiação e Medida da Radiação Gama. As amostras e os padrões dos grupos a e b foram irradiados juntos, dentro de um recipiente de alumínio, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $1,84 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, durante 8 horas, no reator IEA-R1m. Após a irradiação, deixou-se o material resfriar por um período de, aproximadamente, 3 dias. Em seguida, amostras e padrões foram transferidos para recipientes adequados e as primeiras medidas das amostras e dos padrões de interesse foram feitas. Os espectros da radiação gama foram medidos por um período aproximado de 6 horas para cada amostra, com o intuito de determinarem-se As, Sb e U, cujos fotopicos correspondem às radiações gamas dos seguintes radionuclídeos, respectivamente: ⁷⁶As, em 559 keV; ¹²²Sb, em 564 keV e ²³⁹Np, em 228 keV. Após um tempo de resfriamento adicional de cerca de 10 dias, fez-se a segunda contagem da radiação gama para cada amostra, por um período semelhante ao das primeiras contagens, para a determinação de Th. Este tempo de resfriamento adicional é necessário para que se obtenha um espectro mais limpo, sem os radionuclídeos interferentes, como ⁸²Br, ⁴²K, ²⁴Na e outros, que apresentam valores de meia-vida de até 35 horas. Assim, as segundas contagens permitiram a medida do fotopico correspondente ao ²³³Pa, em 312 keV.

Uma vez terminada as contagens, as áreas sob os fotopicos dos radionuclídeos de interesse das amostras foram comparadas com as respectivas áreas sob os fotopicos dos padrões para a determinação das concentrações dos elementos analisados.

O equipamento usado para as medidas da radiação gama foi um detector de Ge hiperpuro da EG & ORTEC, modelo 20195, com resolução de 1,95 keV para o fotopico de 1332 keV do ⁶⁰Co. Acoplado ao detector havia um

sistema eletrônico constituído de BUFFER-918A de 8000 canais, marca EG&ORTEC, amplificador, fonte de alta tensão e microcomputador, que analisa os dados armazenados na memória do multicanal, através de um programa em linguagem "Turbo Basic".

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 1 e 2 mostram as concentrações dos elementos As, Sb, Th e U; encontradas nas cultivares G3 e G36, respectivamente. Estes resultados são a média de 3 determinações da concentração para cada um dos elementos analisados, seguido do desvio padrão.

O objetivo do trabalho é mostrar o efeito dos tratamentos com adubos minerais, aplicados individualmente, e em duas doses, sobre as concentrações destes elementos tóxicos.

A análise de variância [8], ao nível de 5% de significância, foi aplicada para verificar se houve diferenças significativas nas concentrações dos elementos determinados nas amostras de folhas das plantas submetidas a diferentes doses de adubos. Para avaliar qualquer alteração significativa na absorção dos elementos sob investigação, pela planta tratada em relação à planta testemunha, foi aplicado o teste de Dunnett [9], ao nível de 5% de significância.

Com estes testes estatísticos pode-se verificar que, de um modo geral, houve maior alteração nos teores foliares, em função dos tratamentos, para a cultivar G3 quando comparada com a G36. Este comportamento mais favorável em relação à adubação com micronutrientes era esperado, já que a cultivar G3 é mais adaptada a solos ácidos, onde é maior a disponibilidade de nutrientes após a calagem e elevação do pH. Já a cultivar G36 adapta-se melhor a solos com pH mais elevado, ou seja, onde é menor a disponibilidade de micronutrientes e, desta forma não vai responder positivamente à adubação mineral, podendo mostrar resultados negativos em termos de produção de biomassa.

Para a cultivar G3, as concentrações de As parecem aumentar com V e Mo na dose 1, e com Co e Fe na dose 2, quando comparadas com as testemunhas correspondentes.

O Sb foi muito pouco afetado pelos tratamentos, a exceção de Mo na dose 2, em que houve uma tendência de aumento, para a cultivar G3.

O Th, na cultivar G3, comparando com as testemunhas correspondentes, parece mostrar pelo menos uma tendência de aumento com Fe e Mn na dose 1, e com B e V na dose 2.

Na cultivar G3, os teores de U não mostraram aumentos na dose 2, havendo até uma redução com Cu, quando se compara as plantas adubadas com as fontes, com as testemunhas correspondentes. As maiores tendências de aumento, mesmo que não sejam significativas devido à grande variabilidade ou coeficiente de variação, ocorreram com a dose 1 para Zn, Mo, Cu e Mn. Em geral, a cultivar G36 não reagiu à aplicação de micronutrientes.

Ainda merece ser mencionado que, no caso de micronutrientes, a dose 1 pode aumentar a produção,

enquanto que a dose 2 pode provocar redução de produção devido a um teor mais elevado ou a um desequilíbrio provocado em outro micro essencial. Por isso o conhecimento das relações entre nutrientes (teor relativo) é importante, além do teor absoluto. A variabilidade encontrada nas testemunhas (as doses foram testadas em blocos diferentes, com o solo apresentando alguma diferença), pode estar se refletindo na resposta das adubações.

Portanto, os resultados obtidos confirmam que as respostas devidas à adubação dependem da espécie, da dose de adubo e do elemento analisado.

Contudo, embora alguns fertilizantes, ou uma dose maior destes, tenha proporcionado aumento na absorção destes elementos tóxicos, seus valores de concentração continuam sendo relativamente baixos, não sendo suficientes para provocarem qualquer prejuízo às plantas ou aos animais que delas se alimentam.

TABELA 1. Concentrações de As, Sb, Th e U, nas Amostras de Guandu Analisadas, Pertencentes à Cultivar G3 (EPAMIG 1822).

Elemento Analisado	As (µg/kg)		Sb (µg/kg)		Th (µg/kg)		U (µg/kg)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Dose de Adubo								
Adubo Mineral	Amostras de Guandu							
B	14 ± 5	11 ± 8	16 ± 10	7 ± 2	8 ± 1	117 ± 23	47 ± 22	30 ± 18
Co	ND	30 ± 7	4 ± 2	10 ± 4	10 ± 3	8 ± 1	52 ± 28	50 ± 20
Cu	18 ± 10	15 ± 4	9 ± 2	10 ± 2	9 ± 1	12 ± 2	76 ± 11	17 ± 6
Fe	18 ± 12	30 ± 5	21 ± 11	17 ± 2	66 ± 14	18 ± 1	60 ± 34	63 ± 40
Mn	24 ± 5	28 ± 9	10 ± 4	12 ± 7	60 ± 7	12 ± 2	70 ± 20	57 ± 28
Mo	37 ± 4	18 ± 5	12 ± 5	39 ± 23	13 ± 2	9 ± 3	77 ± 48	57 ± 13
V	43 ± 17	29 ± 5	9 ± 4	25 ± 1	18 ± 7	39 ± 13	43 ± 14	45 ± 4
Zn	10 ± 1	12 ± 4	15 ± 1	7 ± 1	18 ± 2	14 ± 2	87 ± 13	48 ± 4
Testemunha	18 ± 14	10 ± 2	13 ± 3	23 ± 12	7 ± 4	4 ± 1	45 ± 12	54 ± 13

ND: Não detectado nas condições de medida.

TABELA 2. Concentrações de As, Sb, Th e U, nas Amostras de Guandu Analisadas, Pertencentes à Cultivar G36 (EPAMIG 1679).

Elemento Analisado	As (µg/kg)		Sb (µg/kg)		Th (µg/kg)		U (µg/kg)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Dose de Adubo								
Adubo Mineral	Amostras de Guandu							
B	16 ± 2	17 ± 3	13 ± 5	11 ± 1	9 ± 3	9 ± 2	51 ± 27	46 ± 22
Co	25 ± 8	34 ± 16	16 ± 10	14 ± 1	16 ± 4	20 ± 3	36 ± 14	58 ± 14
Cu	27 ± 1	24 ± 12	12 ± 7	18 ± 12	20 ± 3	15 ± 4	46 ± 27	50 ± 11
Fe	22 ± 3	21 ± 5	15 ± 8	12 ± 3	17 ± 2	15 ± 2	43 ± 25	52 ± 27
Mn	17 ± 2	17 ± 2	17 ± 9	23 ± 2	15 ± 8	12 ± 2	39 ± 7	63 ± 12
Mo	26 ± 7	22 ± 10	14 ± 2	15 ± 4	25 ± 7	17 ± 2	50 ± 13	62 ± 20
V	23 ± 1	17 ± 2	14 ± 3	15 ± 7	17 ± 4	12 ± 2	50 ± 5	55 ± 27
Zn	23 ± 5	14 ± 2	5 ± 3	9 ± 1	26 ± 11	10 ± 3	33 ± 7	41 ± 14
Testemunha	17 ± 7	30 ± 16	8 ± 2	24 ± 8	11 ± 2	12 ± 3	41 ± 13	57 ± 24

IV. CONCLUSÃO

O método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental mostrou-se bastante sensível e eficiente para a determinação de elementos tóxicos, no nível de $\mu\text{g/kg}$, em amostras biológicas. Desta forma, esta técnica possibilita o monitoramento de eventuais contaminações ocorridas em sistemas intensivos de produção vegetal e animal.

V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido da CNEN, FAPESP e EMBRAPA.

VI. REFERÊNCIAS

- [1] Primavesi, O; Piasentin, R.M; Armelin, M.J.A.; Primavesi, A.C.P.A.; Pedroso, A. De F., **Caracterização Mineral de Insumos Agrícolas, pelo Método de Análise por Ativação com Nêutrons**, Anais do II Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, EMBRAPA-CNPDI, São Carlos, SP, Brasil, p. 148-153, 2000.
- [2] Faquin, V., **Nutrição Mineral de Plantas**, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, p. 112, 1997.
- [3] Onken, B.M.; Hossner, L.R., **Heavy Metals in the Environment - Plant Uptake and Determination of Arsenic Species in Soil Solution under Flooded Conditions**, J. Environ. Qual., vol. 24, p. 373-381, 1995.
- [4] Haag, H.P., **Forragens na Seca: Algaroba, Guandu e Palma Forrageira**, Fundação Cargill, Campinas, SP, Brasil, 1996.
- [5] El-Ghawi, U.; Pátzay, G.; Vajda, N.; Bódizs, D., **Analysis of Selected Fertilizers Imported to Libya for Major, Minor, Trace and Toxic Elements using ICP-OES and INAA**, J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 242(3), p. 693-701, 1999.
- [6] El-Ghawi, U.; Vajda, N.; Pátzay, G., **Determination of some Trace Elements in Natural and Fertilised Libyan Soils using INAA and ED-XRF**, J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 241(3), p. 605-610, 1999.
- [7] Piasentin, R.M.; Armelin, M.J.A.; Primavesi, O.; Cruvinel, P.E., **Study on the Mineral Extraction of Legume and Grass Species from Various Soil Types, by Instrumental Neutron Activation Analysis**, J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 238(1-2), p. 7-12, 1998.
- [8] Costa Neto, P.L.O., **Estatística**, Edgard Blucher Ltda., S. Paulo, p. 152-163, 1998.
- [9] Vieira, S.; Hoffmann, R., **Estatística Experimental**, Editora Atlas S.A., S. Paulo, p. 69-70, 1989.

ABSTRACT

Samples of whole leaves, from thirty-six plants belonging to two pigeonpea cultivars were analysed by Instrumental Neutron Activation Analysis. Each plant was cultivated under either single dose or double one of some mineral fertilizers, such as, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V and Zn, individually, to the soil; besides limestone and phosphorus. The aim of this paper is to evaluate the contribution of these treatments to the increase in the concentrations of As, Sb, Th and U, since these elements can be toxic to plants and animals.