



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DE SERRA TALHADA
LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

MARIA CAROLINE PEREIRA DA SILVA

**Avaliação de milho (*Zea mays*) e feijão-caupi (*Vigna unguiculata*) em solo
(neossolo litólico) contaminado com Al(III) através de análise
morfológica e espectrofotométrica**

SERRA TALHADA – PE

JULHO DE 2019

MARIA CAROLINE PEREIRA DA SILVA

Avaliação de milho (*Zea mays*) e feijão-caupi (*Vigna unguiculata*) em solo
(neossolo litólico) contaminado com Al(III) através de análise
morfológica e espectrofotométrica

Monografia apresentada para aprovação no
curso de Licenciatura em Química da
Universidade Federal Rural de
Pernambuco/Unidade Acadêmica de Serra
Talhada (UFRPE/UAST).

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Batista de
Lima.

SERRA TALHADA – PE

JULHO DE 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca da UAST, Serra Talhada - PE, Brasil.

S586a Silva, Maria Caroline Pereira da

Avaliação de milho (*Zea mays*) e feijão-caupi (*Vigna unguiculata*) em solo (neossolo litólico) contaminado com Al(III) através de análise morfológica e espectrofotométrica / Maria Caroline Pereira da Silva. – Serra Talhada, 2019.

45 f. : il.

Orientador: Marcelo Batista de Lima

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química) – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Unidade Acadêmica de Serra Talhada, 2019.

Inclui referências e apêndices.

1. Solos - Análise. 2. Alimentos - Combinação. 3. Metais tóxicos. I. Lima, Marcelo Batista de, orient. II. Título.

CDD 540

MARIA CAROLINE PEREIRA DA SILVA

Avaliação de milho (*Zea mays*) e feijão-caupi (*Vigna unguiculata*) em solo
(neossolo litólico) contaminado com Al(III) através de análise
morfológica e espectrofotométrica

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural de
Pernambuco/ Unidade Acadêmica de Serra Talhada como pré-
requisito para obtenção do título de licenciada em química.

Aprovada em, 19 de julho de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. ^a Dr. ^a Luciana Sandra Bastos de Souza

(Universidade Federal Rural de Pernambuco –
Unidade Acadêmica de Serra Talhada)

Prof. Dr. Inakã Silva Barreto

(Instituto Federal da Paraíba – Campus Monteiro)

Prof. Dr. Marcelo Batista de Lima

(Universidade Federal Rural de Pernambuco –
Unidade Acadêmica de Serra Talhada)

SERRA TALHADA – PE

JULHO DE 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por ter cuidado de mim todo este tempo.

Aos meus pais, Luciene Pereira e José Cláudio, por terem me dado a vida, e por serem os melhores pais que poderiam ser. Agradeço a você mãe, que sempre se dedicou e amou a mim e aos meus irmãos mais do que a si mesma, você me inspira. E ao meu pai, que podendo ver a concretização de mais uma etapa da minha vida, estaria muito orgulhoso e feliz.

Aos meus irmãos André Felipe e Humberto Pereira por todo apoio. Em especial a Humberto, com quem morei durante esses cinco anos de curso, e que, a sua maneira, foi uma boa companhia.

A Iury Barros, por todo companheirismo, suporte, confiança e todo o carinho dedicado durante essa caminhada. Você foi indispensável.

A todos os meus familiares, que sempre torceram por mim.

Ao meu orientador Marcelo Batista, pela orientação, por todos os ensinamentos, pela dedicação, pelo encorajamento e pela imensa paciência, o meu muito obrigada.

À professora Luciana Sandra, por ter disponibilizado o espaço para que o ensaio fosse realizado.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

A todos os técnicos do Laboratório de Química, em especial a Danilo Moraes e Jaqueline Ribeiro, por todo suporte prestado.

Aos meus amigos: Deyse Santos, e Gyovanna Moura, por serem as melhores amigas que alguém poderia ter, por estarem comigo nos bons e maus momentos; Rafael Nascimento e Marcilene Moura por todo o incentivo, apoio, por todas as manhãs divertidas e musicais; e aos amigos que encontrei aqui na UAST, amigos com quem passei por bons e maus momentos, com quem me diverti, estudei, com quem passei sufoco nas disciplinas mais puxadas, amigos que me incentivaram e apoiaram, amigos que já se formaram, que vão se formar comigo, e que ainda vão se formar...a vocês, Alice Amaral, Álida Beatrice, Francisca Suene, Hermógenes Maia, Karina Leite, Larissa Jorge, Lucas Matheus e Thamila Menezes o meu muito obrigada, foi bom ter passado esses anos ao lado de vocês. Agradeço por fim a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse possível.

RESUMO

O alumínio em sua forma iônica, Al(III), se apresenta como um problema para o desenvolvimento de culturas vegetais e vem sendo apontado como um potencial fator para o surgimento de doenças neurodegenerativas e ósseas no ser humano. Neste trabalho foi avaliado a influência de diferentes concentrações de Al(III) em amostras de solo (Cambissolo eutrófico) e das culturas de milho (*Zea mays*) e feijão-caupi (*Vigna unguiculata*). Essa avaliação se deu pela análise morfológica e espectrofotométrica dos vegetais e pelas análises através do método titulométrico e espectrofotométrico para o solo. Deste modo, foi realizado um plantio durante 21 dias. Os recipientes com as sementes, três de milho ou três de feijão, foram dispostos em oito blocos, cada bloco contendo todas as amostras de solo tratados com as diferentes concentrações de Al(III). Após o período de germinação e crescimento, as culturas e o solo foram analisados. Os principais sintomas de alteração morfológica observados nas plantas foram a clorose, o encarquilhamento das folhas e a redução no sistema radicular e porte, a análise espectrofotométrica das plantas teve como resultado concentrações de Al(III) entre 167,58-181,26 mg L⁻¹. As análises realizadas nas amostras de solo quanto a concentração do Al(III) pelos dois métodos, apresentaram valores diferentes. Pelo método titulométrico foram encontradas variações entre 16,19-59,36 mgL⁻¹ de Al(III), enquanto que no espectrofotométrico os valores obtidos foram entre 168,24-230,77 mg L⁻¹ de Al(III).

Palavras-chave: Culturas alimentícias, metais tóxicos, análise química de solo, análise química de vegetais.

ABSTRACT

Aluminum in its ionic form, Al (III), presents itself as a problem for the development of plant cultures and has been pointed as a potential factor for the emergence of neurodegenerative and bone diseases in humans. In this work we evaluated the influence of different Al (III) concentrations on soil samples (eutrophic cambisol) and corn (*Zea mays*) and cowpea (*Vigna unguiculata*) crops. This evaluation was made by the morphological and spectrophotometric analysis of the plants and by the analyzes by the titulometric and spectrophotometric method for the soil. Thus, a planting was performed for 21 days. The seed containers, three corn or three bean, were arranged in eight blocks, each block containing all soil samples treated with different Al (III) concentrations. After the germination and growth period, the crops and soil were analyzed. The main symptoms of morphological alteration observed in the plants were chlorosis, leaf curling and reduction in the root system and size. The spectrophotometric analysis of the plants resulted in Al (III) concentrations between 167.58-181.26 mg L⁻¹. The analyzes performed on soil samples for Al (III) concentration by both methods presented different values. The titration method showed variations between 16.19-59.36 mg L⁻¹ of Al (III), while in the spectrophotometric the values obtained were between 168.24-230.77 mg L⁻¹ of Al (III).

Keywords: Food crops, toxic metals, soil chemical analysis, chemical plant analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura molecular representativa de um flavonoide.....	20
Figura 02: Estrutura molecular da quercetina.....	20
Figura 03: Esquema representativo da ligação do Al(III) com a quercetina.....	20
Figura 04: Disposição dos blocos no viveiro (A: Blocos 1,2 e 3; B: Blocos 4, 5 e 6; C: Blocos 7 e 8).....	23
Figura 05: Aplicação das soluções de Al(III) nos recipientes após 4 dias da semeadura.....	23
Figura 06: Encarquilhamento, furos e coloração amarelada nas folhas do feijoeiro(B6-C5).....	26
Figura 07: Blocos 1(A), 2(B) e 3(C) após 10 dias da semeadura.....	26
Figura 08: Blocos 4(D), 5(E) e 6(F) após 10 dias da semeadura.....	27
Figura 09: Blocos 7(G) e 8(H) após 10 dias da semeadura.....	27
Figura 10: Coloração amarela nas margens das folhas do feijoeiro (B1-C4).....	27
Figura 11: Aparecimento de coloração amarela e arroxeadas em folhas do milho (B1-C7).....	28
Figura 12: Amostras de sintomas em feijoeiros, em diferentes blocos e concentrações - A(B2 - C5); B(B6 - C6); C(B8 - C7).....	28
Figura 13: Amostras de sintomas em milhos em diferentes blocos e concentrações - A(B3 - C7); B(B7 - C6); C(B7-C3); D(B7 - C7).....	28
Figura 14: Raiz de feijoeiro (B2-C5).....	31
Figura 15: Raízes de milho (B1-C0(à esquerda) e B1-C7(à direita)).....	31
Figura 16: Curva analítica para os padrões de Al(III).....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Caracterização química do solo na profundidade 0-20 cm.....	22
Tabela 02: Estatura dos milhos após colheita.....	29
Tabela 03: Altura dos feijoeiros após colheita.....	30
Tabela 04: Comprimento das raízes dos milhos após colheita.....	32
Tabela 05: Comprimento das raízes dos feijoeiros após colheita.....	32
Tabela 06: pH das amostras durante o ensaio.....	33
Tabela 07: Média das absorvâncias dos extratos das amostras do solo e das plantas.....	35
Tabela 08: Concentração de Al(III) nas amostras de solo e de plantas – Método espectrofotométrico.....	36
Tabela 09: Concentrações de Al(III) nas amostras de solo – Método titulométrico.....	35

SUMÁRIO

CDD 540.....	3
1.INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO GERAL	13
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1. Características e toxicidade do alumínio.....	14
3.2 Disponibilidade de Al(III) no solo e acidez trocável.....	16
3.3 Sintomas morfológicos da toxicidade do Al(III) em plantas	17
3.4 Milho e feijão.....	17
3.5 Cambissolo eutrófico	18
3.6 Métodos Titulométrico e Espectrofotométrico de análise.....	18
3.6.1 Quercetina.....	19
4.EXPERIMENTAL	21
4.1 Materiais e equipamentos	21
4.2 Reagentes e soluções	21
4.3 Metodologia.....	21
4.4 Coleta e preparo do solo para o plantio.....	22
4.5 Coleta e armazenamento das amostras	23
4.6 Preparo das amostras para análise espectrofotométrica e titulométrica	24
4.7 Extração do Al(III)	24
4.8 Determinação do Al(III).....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Avaliação morfológica das plantas.....	26
5.2 Determinação do teor de Al(III).....	34
6.CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	40
REFERÊNCIAS	41
APÊNDICE	45

1. INTRODUÇÃO

O metal alumínio (Al) geralmente é encontrado no solo na forma de óxidos, hidróxidos e silicatos. Na atualidade, este elemento está presente em inúmeros objetos, como utensílios domésticos, eletrônicos, artigos de decoração e esportivos. O Al não é um elemento essencial ao metabolismo dos organismos vivos oferecendo riscos à saúde. O ser humano pode se expor a contaminação por este metal através do consumo de alimentos naturais ou aditivos, bem como pelo consumo de água tratada com agentes flocculantes a base de Al (CETESB, 2017).

O alumínio em sua forma iônica, Al(III) é considerado como um dos potenciais influenciadores de doenças relacionadas ao sistema nervoso central. A presença deste íon metálico pode provocar alterações nas funções cerebrais, afetando a produção e utilização de neurotransmissores, modificando assim os seus processos metabólicos (SINGH et al., 2017). Em recentes pesquisas, o Al(III) vem sendo associado ao mal de Alzheimer e prejudicando a saúde humana pela alteração de atividades enzimáticas como a aconitase, alostérica, glutamato desidrogenase (YANG et al., 2014).

No solo, o alumínio nem sempre se encontra disponível para absorção dos vegetais. Quando ocorre uma variação do pH do solo, ele passa a ficar livre, em sua forma iônica, Al(III), podendo ser assimilado pelas plantas. A sua absorção ocasiona problemas morfológicos e fisiológicos aos vegetais, como o milho e o feijão, através da redução do seu sistema radicular, diminuindo significativamente a sua nutrição. Além de poder contaminar as águas subterrâneas através de sua lixiviação. Atividades como a agricultura intensiva e a mineração aumentam o processo de contaminação deste elemento na natureza (ZULIANI et al., 2017).

Para além da avaliação do teor dos metais em solos e material vegetal, a avaliação morfológica das plantas em contato com esses íons tóxicos também é de grande relevância, como sinalização tanto para a sua presença quanto para a sua absorção (MIGUEL et al., 2010). Para a análise morfológica convém realizar observações quanto a mudança de coloração das folhas, redução de porte e do sistema radicular das culturas, pois essas mudanças compreendem sinais de que a planta pode estar absorvendo o íon tóxico estudado (FERREIRA, 2012).

A análise do teor de Al(III) tanto no solo quanto nos vegetais pode ser realizado através de diversos métodos, dentre eles, métodos titulométricos, espectrofotométricos e eletroanalíticos, como potenciométricos (LAVRADAS, 2012). O método oficial de análise para a matriz solo é o método titulométrico que compreende a realização de uma titulação

ácido-base, utilizando o hidróxido de sódio como reagente titulante (EMBRAPA, 2017). Entretanto, este método apresenta algumas limitações, como o alto consumo de reagentes, geração de resíduos, além de apresentar baixa sensibilidade e ser laborioso. Desta forma, muitos outros métodos alternativos vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos (NORFUN et al., 2010; LIMA et al., 2014).

Dentre os métodos mais simples e alternativos para determinação de Al(III) podemos destacar um método espectrofotométrico de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis) que emprega como reagente um flavonoide, a quercetina. A mesma atua formando um complexo estável e colorido com os íons Al(III) em meio ácido que apresenta a sua absorção máxima em 415 nm (ANDRADE et al., 2013). Este método pode ter a sua sensibilidade melhorada quando um agente surfactante é adicionado ao meio, a exemplo do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), na presença desse composto forma o complexo Al(III)-quercetina-CTAB. Algumas vantagens dessa metodologia é que ela pode ser considerada mais rápida, sensível e gera menos resíduos (NORFUN et al., 2010; ROCHA; SOUZA, 2018).

Neste trabalho, foi avaliado a influência de diferentes concentrações de íons Al(III) em amostras de solo (Cambissolo eutrófico) e a sua relação com o desenvolvimento de culturas de milho (*Zea mays*) e o feijão-caupi (*Vigna unguiculata*), através de análise morfológica e da concentração desses íons no solo e nos vegetais. Para a determinação do teor desse metal tóxico foi empregado tanto o método titulométrico para as amostras de solo quanto o método espectrofotométrico de absorção molecular no UV-Vis, baseado no complexo Al(III)-quercetina-CTAB, para amostras de solo e das plantas estudadas.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar a interação das culturas de milho (*Zea mays*) e feijão-caupi (*Vigna unguiculata*) em solo (Cambissolo eutrófico) contaminado com diferentes concentrações de íons Al(III), através de análise morfológica e espectrofotométrica.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os métodos para avaliação morfológica e determinação de Al(III) em plantas e solos contaminados;
- Realizar o plantio das culturas escolhidas em solo e realizar a sua contaminação com o íon tóxico estudado;
- Avaliar as mudanças morfológicas relacionadas com as diferentes concentrações do contaminante;
- Determinar a concentração de Al(III) no solo e nos vegetais;
- Avaliar a partir dos dados experimentais o comportamento das plantas e do solo na presença de diferentes concentrações do íon tóxico.

3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Características e toxicidade do alumínio

A partir da tabela periódica dos elementos, o alumínio consiste em um metal representativo, pertencente à família do boro. A sua existência foi sugestionada por Lavoisier em 1789. Em 1807, Humphry Davy o nomeou, sendo isolado pela primeira vez em 1825 por Hans Oersted (SINGH et al., 2017). Apresenta como principais características maciez, leveza, coloração prateada, resistência a corrosão, boa condutibilidade elétrica e térmica, que o torna muito atraente para a indústria (ABAL, 2017).

O alumínio vem apresentando diversas aplicações industriais. De acordo com a Associação Brasileira de Alumínio (ABAL), em 6000 a.C. os Persas já o utilizavam na fabricação de utensílios domésticos, como potes de argila, que continham o óxido de alumínio, ou alumina (Al_2O_3). Em 3000 a.C, argilas contendo alumina eram empregadas por egípcios e babilônicos na fabricação de medicamentos, corantes e cosméticos, (ABAL, 2019).

Aproximadamente 8 % da composição da crosta terrestre, é composta por alumínio, que representa o terceiro elemento mais abundante. Na natureza o alumínio não é encontrado em sua forma pura. Sendo geralmente encontrado na forma de silicatos (Al_2SiO_5) e óxidos (Al_2O_3) e em minérios como a bauxita (hidróxidos de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$) e a criolita (fluoreto de alumínio e sódio, Na_3AlF_6) (SJÖGREN et al., 2007).

Desde a sua primeira obtenção, em 1825, foram se diversificando as formas de o obter. Até que em 1886, foi desenvolvido um processo que ficou conhecido como Hall-Heróult. Este processo, descoberto pelo cientista americano Charles Martin Hall e pelo francês Paul Louis Toussaint Heróult, consiste na eletrólise da alumina (Al_2O_3), na presença da criolita (Na_3AlF_6), permitindo a obtenção de alumínio metálico em larga escala (SCHNEIDER, 2012).

O contato humano com o alumínio pode se dar pela exposição através das vias oral, cutânea e respiratória, tendo a alimentação uma grande influência no valor total de Al que é ingerido diariamente, seja pelo consumo de alimentos naturais ou industrializados. Incluindo também, o cozimento de alimentos em panelas de alumínio, para o incremento desse metal na dieta. Estima-se que a ingestão de alumínio por dia seja em torno de 5-10 mg (SJÖGREN et al., 2007; ABAL, 2019).

Alguns estudos vêm sendo realizados afim de estudar o quanto ingerimos de alumínio em nossa dieta. Sousa et al. (2018), analisaram fórmulas infantis que substituíam

o leite materno. Ao final desse estudo foi possível observar que as fórmulas infantis de 0-6 meses de idade foram as que mais apresentaram um valor de consumo de ingestão do alumínio acima do que é tolerável, representando um risco para as crianças que estavam consumindo esses produtos (SOUSA et al., 2018).

Garcia (2014), avalia o incremento do Al na dieta pela cocção de arroz em panelas de alumínio. Levando em consideração como fatores importantes para a liberação desse metal o pH do alimento, o tempo de cozimento, a presença de sal ou açúcar, a qualidade da liga metálica utilizada para preparação do produto, o tempo de uso do utensílio entre outros fatores (GARCIA, 2014).

Segundo a OMS (Organização Mundial de Saúde), no relatório da 74^a reunião do Comitê Conjunto de Especialistas da FAO/OMS sobre Aditivos alimentares foi determinado que o valor provisório de ingestão semanal de Al por um adulto é de 2mg/kg de peso corpóreo. Ou seja, em geral a média de ingestão de alumínio durante uma semana para um adulto com peso de 60 kg, é entre 2 - 120mg.

No corpo humano, a absorção do Al ocorre normalmente no trato gastrointestinal e nos pulmões. Sua acumulação ocorre geralmente nos ossos e pulmões, mas também pode se depositar no miocárdio, fígado, rins e cérebro. A excreção desse metal é basicamente realizada pelos rins, através da urina, na forma de citrato. Além do rins, a vesícula biliar pode eliminar esse metal e o excretar através das fezes (GARCIA, 2014).

Embora não seja um consenso, alguns pesquisadores, tratam o alumínio como um potencial agente tóxico para a saúde humana, podendo ele atuar como um potencializador, ou fator, para o surgimento de diversas doenças.

De acordo com Sunherman et al. (2018), o alumínio tem sido associado ao mal de Alzheimer, a doença de Parkinson, a osteodistrofia renal e a doença renal crônica. Boonmee e colaboradores (2017) falam da associação do alumínio com a anemia hipocrômica microcítica, doença óssea (DRAB), encefalopatia e distúrbio neuronal, que levam a demência e a miopatia. Sahan et al. (2015) incluem nessa lista a esclerose lateral amiotrófica, diabetes e câncer.

Dentre essas doenças, que podem ter contribuições pela presença do alumínio no corpo, principalmente o Al(III) que é considerada a forma mais tóxica desse metal, um destaque vai para o mal de Alzheimer, ou doença de Alzheimer (DA), que é o tipo mais comum de demência, sendo responsável por 50 – 75% dos casos, em idosos acima de 60 anos (ADI, 2019).

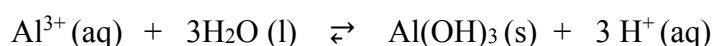
De acordo com a Portaria nº 1.298, de 21 de novembro de 2013 do Ministério da Saúde, a DA, é uma doença neurodegenerativa progressiva, sem cura, que promove a

deterioração cognitiva e da memória, comprometendo as atividades de vida diária, além de manifestar uma variedade de sintomas neuropsiquiátricos e de alterações comportamentais.

3.2 Disponibilidade de Al(III) no solo e acidez trocável

No solo o Al(III), dependendo de alguns fatores como pH do solo e concentração, normalmente é indicativo de baixa fertilidade e de baixa produtividade, pois este íon é tóxico para uma grande quantidade de vegetais. Sendo também indicativo de acidez, nesse caso, a acidez trocável (IPNI)

A acidez trocável é representada pelo Al(III) somado ao H(I) que faz parte da capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva. Para o cálculo da acidez trocável a participação do H(I) é pequena em relação ao Al(III), sendo assim, este valor é também chamado de Al trocável (IPNI,1998). O Al(III) é considerado como acidez porque, em solução, por hidrólise, gera acidez, de acordo com a equação química a seguir



É interessante notar que a equação acima demonstra a formação de íons H^+ que tornam a solução do solo mais ácida, e consequentemente mais favorável a solubilização do Al(III) (IPNI,1998). Já que para o Al(III), o principal fator que permite ou não a sua biodisponibilidade no solo é o pH. Onde em pH abaixo de 5,5 e acima de 7,5, o alumínio se encontra solúvel (MIGUEL et al., 2010). A medida em que o Al(III) é solubilizado, cátions como Ca(II) e Mg(II) não são retidos no solo e podem acabar sendo lixiviados (IPNI,1998).

A fertilidade do solo é afetada pela presença do Al(III), a medida que a possibilidade dele se ligar a superfície coloidal do solo, ao invés de nutrientes que são essenciais para a planta como o Ca(II) e o Mg(II), aumente. Sendo nesse caso, a fertilidade compreendida como a capacidade que o solo possui em disponibilizar e reter nutrientes para as plantas (CAMARGOS, 2005).

Nesse sentido a CTC do solo corresponde à soma das cargas negativas das partículas microscópicas do solo (fração argila e matéria orgânica) que retém os cátions, tais como cálcio, Ca(II), magnésio, Mg(II), potássio, K(I), sódio, Na(I), alumínio, Al(III) e hidrogênio, H(I) presentes no solo (EMBRAPA, 2017).

Em solos ácidos e com grande concentração de Al(III) , ocorre uma modificação em relação aos cátions que estão sendo retidos pelo solo, ou seja, a ligação do Al(III) ao solo ocorre em detrimento da saída de cátions como K(I) , Ca(II) , que são essenciais para as plantas.

3.3 Sintomas morfológicos da toxicidade do Al(III) em plantas

O alumínio representa um risco aos vegetais, justamente pela sua interferência na absorção de nutrientes e água, e por provocar direta ou indiretamente alterações em processos necessários à sobrevivência das plantas. Ou seja, ao invés dos cátions necessários a sobrevivência e desenvolvimento das plantas ficarem retidos na superfície coloidal do solo, e disponíveis à assimilação por elas, cátions como o Al(III) tomam o lugar (IPNI, 1998; IPNI, 2019).

Plantas sensíveis ao cátion Al(III) têm uma considerada redução no desenvolvimento do seu sistema radicular. Essa diminuição limita o seu crescimento pela redução da captação de nutrientes e água, podendo ocasionar até a morte da planta (PEIXOTO; PIMENTA; CAMBRAIA, 2007; MIGUEL et al., 2010).

Com a diminuição na captação de água e nutrientes, a planta passa por um período de estresse, durante esse período a morfologia e fisiologia dela pode ser alterada (DALBERTO, 2015). Neste trabalho, também foi observado as mudanças morfológicas sofridas pelas culturas investigadas.

Dentre as mudanças morfológicas que podem ser observadas, relacionadas a presença do Al(III) está a clorose. A clorose é percebida pela mudança na coloração das folhas da plantas, que passam de verdes, para verde pálida ou amarelada. Essa mudança de coloração está, na maioria das vezes, associada à prejuízos no processo de fotossíntese e no de absorção do Mg(II) pela planta (PEIXOTO; PIMENTA; CAMBRAIA, 2007; MIGUEL, 2010; IPNI, 2019).

3.4 Milho e feijão

Neste estudo foram analisadas as culturas de milho e feijão, não só por se adequarem ao clima e solo em que seriam cultivadas, mas também por terem uma importância econômica e social para o Brasil.

O milho é muito utilizado em diversos pratos da culinária nordestina, mas embora ele tenha uma notada importância para a alimentação, o seu principal uso é como ração para os animais, tais como bovinos, aves, suínos entre outros. O Brasil é o terceiro maior

produtor mundial de milho, e cerca de 80% da produção é destinada ao consumo animal (COELHO, 2018). Estima-se que em 2019, sejam produzidas cerca de 97 milhões de toneladas de milho apenas aqui no Brasil. (CONAB, 2019).

O Brasil é o terceiro maior produtor de feijão do mundo, ficando atrás para a Índia e para o Myanmar (COELHO, 2018). O feijão de corda, também conhecido como feijão-caupi ou feijão macassar é um alimento que tem uma grande importância para o Brasil, principalmente para as regiões norte e nordeste, onde é mais produzido e consumido no país (DUTRA et al., 2015).

Além de estarem presentes na alimentação humana e animal, o cultivo de milho e feijão é uma excelente fonte de renda, tanto para os grandes produtores, quanto para a agricultura familiar (COELHO, 2018).

3.5 Cambissolo eutrófico

Cambissolos são solos com pouco desenvolvimento pedogenético, que apresentam textura média ou mais fina, sendo evidenciado características da rocha que deu origem. Nele se encontra um grande quantidade de minerais primários. Este solos pode ser classificado em distrófico e eutrófico. O eutrófico é assim chamado quando existe uma alta saturação por bases, baixa a alta atividade da argila, de acordo com critérios do Sistema Brasileiro de Classificação de solos (SiBCS). Os cambissolos tendem a serem pouco profundos e apresentarem uma grande quantidade de materiais rochosos, sendo geralmente encontrados em regiões com relevos montanhosos e ondulados (EMBRAPA, 2019).

3.6 Métodos Titulométrico e Espectrofotométrico de análise

As análises volumétricas são baseadas na determinação da concentração de um analito em uma amostra, a partir da relação entre o volume ou massa de um reagente padrão que é necessário para reagir completamente com o analito (HOLLER, 2009). A titulação, tem uma grande aceitação no meio científico, por ser utilizada já há um bom tempo e por ser considerada uma análise primária, de referência, que serve para validar análises secundárias (HOLLER, 2009).

A titulação ácido-base, utilizada neste trabalho, é baseada na adição de uma base forte, titulante, a solução ácida, na presença de um indicador para ser possível a detecção do ponto estequiométrico.

A espectrofotometria, ao contrário da titulometria, utiliza a relação entre a

radiação eletromagnética com a matéria para obter dados quantitativos. A espectrofotometria de absorção molecular no UV-vis, utilizada neste estudo, relaciona os valores de absorção de radiação no comprimento de onda visível, entre 400-800 nm, com a concentração do analito na amostra.(HOLLER, 2009).

3.6.1 Quercetina

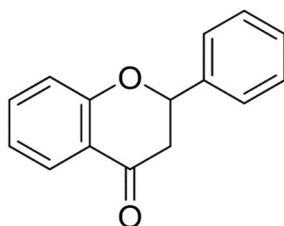
Para a análise espectrofotométrica, realizada neste estudo, foi utilizado como agente complexante a quercetina. A quercetina, é um flavonoide antioxidante presente em diversas plantas e em diversos alimentos, que pode ser obtida através de sua fonte natural ou sintetizada. Para a medicina a quercetina apresenta diversas finalidades como agente antiinflamatório, anticarcinogênico, atuando também no sistema imunológico e na proteção renal e cardiovascular (SANTOS, 2019).

Para a analítica, os flavonoides, como a quercetina, são utilizados como reagentes, devido a sua capacidade de formar complexos estáveis com íons metálicos. A quercetina junto com a morina e a miricetina, são flavonoides que vem sendo utilizados em substituição a outros reagentes como a 5 – hidroxiflavona, por serem mais sensíveis, em análises espectrofotométricas de absorção no UV-Vis (POZZI, 2007).

Diversos trabalhos utilizando a quercetina vem sendo realizados ao passar dos anos. Em 2013, Simões e colaboradores realizaram um estudo onde descreviam a síntese, caracterização e as propriedades eletroquímicas e biológicas de um complexo metálico obtido a partir da reação entre a quercetina e o Ga(III). Em 2014, Lima e colaboradores realizaram a determinação espectrofotométrica de Al(III) em amostras de água utilizando a quercetina.

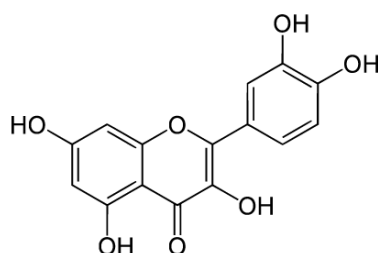
Geralmente, a quercetina, e os flavonoides, são utilizados para determinar a presença de algum metal, mas o inverso pode ocorrer também. O trabalho de Peixoto Sobrinho et al. (2012), utilizou o Al(III) para determinar o teor total de flavonoides em amostras de produtos contendo pata-de-vaca (*Bauhinia L.*) comercializados em farmácias de Recife - PE.

Figura 01: Estrutura molecular representativa de um flavonoide.



Fonte: Adaptado de Santos e Rodrigues (2017).

Figura 02: Estrutura molecular da quercetina.

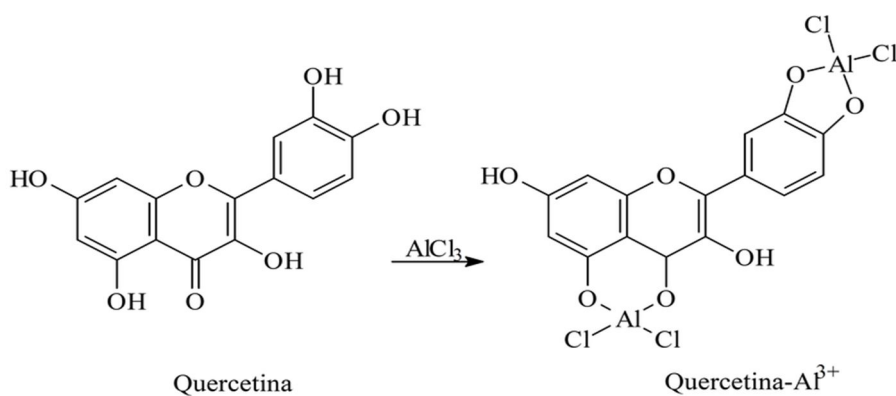


Fonte: Adaptado de Rocha e Souza (2018).

A estrutura geral de um flavonoide é dada pela união de dois anéis benzeno por meio de uma cadeia de três átomos de carbono (C), com um oxigênio (O) como heteroátomo (Figura 01) (RODRIGUES, SANTOS, 2017). A estrutura da quercetina é ilustrada na figura 02.

De acordo com Sobrinho et al. (2012), Al(III) se liga a quercetina, formando um complexo estável, como na figura a seguir:

Figura 03: Esquema representativo da ligação do Al(III) com a quercetina.



Fonte: Peixoto Sobrinho et al., (2012).

4.EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e equipamentos

- Balança Analítica(Acculab);
- Estufa;
- Mufla;
- Capela;
- Peneira de 4 mm;
- Pá de aço inoxidável;
- Sacos de polietileno;
- Papel filtro;
- Espectrofotômetro(Spectrum SP-2000UV);
- Sementes de milho e de feijão;
- Materias comuns(béquero, erlenmeyer, bureta, pipetas graduada e volumétrica, balão volumétrico, cadinhos, pera, espátulas, bastão de vidro).

4.2 Reagentes e soluções

- Cloreto de potássio (P.A.);
- Hidróxido de sódio;
- Biftalato de potássio;
- Soluções indicadoras de fenolftaleína e azul de bromotimol;
- Ácido Nítrico (P.A.)
- Peróxido de Hidrogênio 30%;
- Quercetina;
- CTAB;
- Soluções de $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$.

4.3 Metodologia

O ensaio com as plantas foi realizado entre os dias 12/01/19 e 01/02/19, em um viveiro, coberto com sombrite comercial que intercepta 50% da radiação solar, localizado na UFRPE/UAST. Foi utilizado para este ensaio amostras, do solo Cambissolo eutrófico, coletadas próximas da área do experimento (7° 57' 11.167" S 38° 17' 42.076" W).

O solo utilizado para o plantio, já havia sido caracterizado pela Embrapa Semiárido, apresentando as seguintes características químicas (Tabela 01):

Tabela 01: Caracterização química do solo na profundidade 0-20 cm.

Amostras	C.E	pH	P	K	Na	Ca	Mg	Al	SB	CTC
	mS cm ⁻¹	-	cmol _c dm ⁻³							
Amostra 01	1,97	6,9	66,78	0,42	0,02	2,9	1,60	0,00	4,9	5,4
Amostra 02	0,25	6,7	80,13	0,23	0,02	2,3	2,00	0,00	4,5	5,0
Amostra 03	0,22	6,5	80,61	0,27	0,01	3,4	1,10	0,00	4,8	5,3

Fonte: Adaptado de Embrapa Semiárido (2016).

Foram utilizadas sementes comerciais de milho e feijão, e a água utilizada para a rega, foi água distribuída pela Companhia Pernambucana de Saneamento (Compesa).

O plantio foi realizado seguindo a norma ABNT NBR ISO 11.269-2 de 2014, que trata sobre a qualidade do solo e o crescimento de vegetais superiores em solos contaminados.

4.4 Coleta e preparo do solo para o plantio

Como o solo a ser estudado não é de uma área contaminada, a contaminação foi realizada com a adição de soluções, com diferentes concentrações, a saber: 0,005; 0,010; 0,020; 0,045; 0,090; 0,20; e 0,40 g L⁻¹ de Al(III), além do branco, no início do plantio (MARQUES, 2016).

O solo selecionado, foi peneirado em malha de 4 mm de abertura e homogeneizado. Foram removidos materiais sintéticos ou naturais como, folhas, pedras, entre outros. A extração do solo foi realizada de acordo com a Norma ABNT NBR 15469, utilizando material inerte (pá de aço inoxidável). A extração, das amostras superficiais, foi realizada até 20 cm de profundidade.

Para isso, os recipientes-teste utilizados foram de sacos de polietileno com 85-90 mm, preenchidos de solo até 5 cm da sua borda superior. As sementes de milho e feijão foram selecionadas e plantadas em orifícios com profundidade entre 1,0 e 1,5 cm, sendo utilizadas três unidades de sementes em cada recipiente. Antes de serem plantadas, foi realizada uma rega nos recipientes. A rega durante o experimento foi realizada manualmente.

Para cada concentração de Al(III), foram preparados oito recipientes. Esses recipientes foram organizados em oito blocos da seguinte maneira: Bloco 1 – Milho;

Bloco 2 – Feijão, alternando o tipo de bloco nessa sequência em relação a planta. Cada bloco continha recipientes referentes a uma determinada concentração de Al(III), como ilustrado na figura 04 abaixo e no croqui encontrado no apêndice.

Figura 04: Disposição dos blocos no viveiro (A: Blocos 1,2 e 3; B: Blocos 4, 5 e 6; C: Blocos 7 e 8).



Fonte: Própria.

Para a contaminação do solo, foi preparada uma solução estoque ($4,0 \text{ g.L}^{-1}$) de Al(III), a partir da dissolução de $35,7994 \text{ g}$ de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ em água destilada. Em seguida, foram preparadas as soluções padrões de $0,005$, $0,010$, $0,020$, $0,045$, $0,090$, $0,200$, e $0,400 \text{ g.L}^{-1}$, através da diluição da solução estoque. Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno.

No quarto dia de plantio (Figura 05), foram adicionadas 100 ml das soluções padrões de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, em cada recipiente. Após essa adição, as plantas só foram regadas com água.

Figura 05: Aplicação das soluções de Al(III) nos recipientes após 4 dias da semeadura.



Fonte: Própria.

4.5 Coleta e armazenamento das amostras

Após os 21 dias do semeio, foi realizada a coleta das amostras das plantas e do solo. As plantas foram coletadas, e armazenadas em sacos de polietileno previamente

identificados por bloco e concentração. As amostras de solo também foram armazenadas e identificadas como as plantas.

Para as plantas, antes de serem armazenadas, foram realizadas medições de estatura e comprimento do das raízes para os milhos, e altura e comprimento das raízes para os feijoeiros.

4.6 Preparo das amostras para análise espectrofotométrica e titulométrica

Todas as amostras de solo foram colocadas em cadinhos de porcelana e foram secas em estufa por 6 horas numa temperatura de 105°C, ficando assim prontas para a extração do metal. As amostras das plantas tiveram suas raízes lavadas, para remover o excesso de solo presente, em seguida foram secas em estufa por 6 horas com a temperatura de 70°C, depois passaram mais 6 horas na mufla, a uma temperatura de 500°C, ficando então prontas para a extração. As massas das amostras das plantas foram obtidas após a secagem na estufa e depois de saírem da mufla.

4.7 Extração do Al(III)

A extração do metal foi realizada de duas maneiras, por digestão ácida e a extração realizada com o cloreto de potássio (KCl 1,0 mol. L⁻¹).

Na digestão ácida, 5 ml de ácido nítrico e 5 ml de peróxido de hidrogênio foram adicionados em 1g da amostra de solo, previamente tratada. A solução formada foi agitada manualmente e deixada em repouso por 2 horas, depois filtrada e transferida para um balão volumétrico de 100 ml, sendo o volume completado com água destilada. Os extratos obtidos foram transferidos para frascos de plásticos e de vidro (NOGUEIRA, 2003).

A extração com o KCl seguiu o que é descrito no manual de análises de solo da Embrapa (2017). Nesse processo foram utilizados 10,0 g de solo (TFSA) e 100 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹. A solução formada foi agitada manualmente utilizando bastão de vidro por 5 minutos, após a agitação, a solução foi deixada em repouso por 3 horas. Em seguida a solução foi filtrada e o extrato foi transferido para frascos de plástico e de vidro.

4.8 Determinação do Al(III)

Da mesma forma, que para a extração, foram realizadas duas formas de determinação do alumínio. Para a determinação do Al(III), a partir do extrato obtido com o KCl, foi realizada a determinação volumétrica seguindo o manual de análises de solos da Embrapa (2017). Sendo assim, foram pipetadas três alíquotas de 25 ml do extrato. Para cada alíquota foram adicionadas três gotas do indicador azul de bromotimol e a titulação com solução padronizada de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, foi realizada até que a coloração da solução passasse de amarelo para verde-azulada persistente.

Para a determinação utilizando a Quercetina-CTAB, foram preparadas três soluções, a de Quercetina, a solução tampão de acetato e a solução de CTAB.

A solução de quercetina foi produzida utilizando – se 0,0250g de Quercetina, dissolvidas em etanol (60%) e água (40%) para um volume de 100 ml.

A solução tampão de acetato, foi preparada utilizando – se 2,85 mL de ácido acético glacial e, acetato de sódio e água destilada que foram sendo adicionados até que se atingisse o pH de 5,5 e o volume de 1L.

A solução de CTAB foi preparada utilizando – se 0,0128g de CTAB, dissolvidos em 100 mL da solução tampão de acetato de pH 5,5.

Para a determinação espectrofotométrica do Al(III) com o uso da quercetina foram adicionando 1 ml de quercetina, 1 ml de CTAB e 8 ml do extrato obtido a partir da digestão com o ácido nítrico e com o peróxido de hidrogênio. Os padrões, utilizados para a construção da curva analítica foram preparados adicionando – se 1 ml de Quercetina, 1 ml de CTAB e 8 ml da solução de Al(III) com concentrações entre $10\text{-}60 \text{ mgL}^{-1}$. O comprimento de onda de absorção utilizado para realizar as leituras foi de 415 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação morfológica das plantas

As primeiras observações realizadas neste estudo foram em relação a aparência das plantas, se houveram mudanças no formato e coloração das folhas. Após 6 dias de ensaio, começaram a surgir as primeiras modificações visuais nas plantas.

A figura 06, abaixo, demonstra o encarquilhamento de uma das folhas do feijão e a presença de alguns furos na outra, além do surgimento de uma coloração amarelada.

Figura 06: Encarquilhamento, furos e coloração amarelada nas folhas do feijoeiro (B6 – C5).

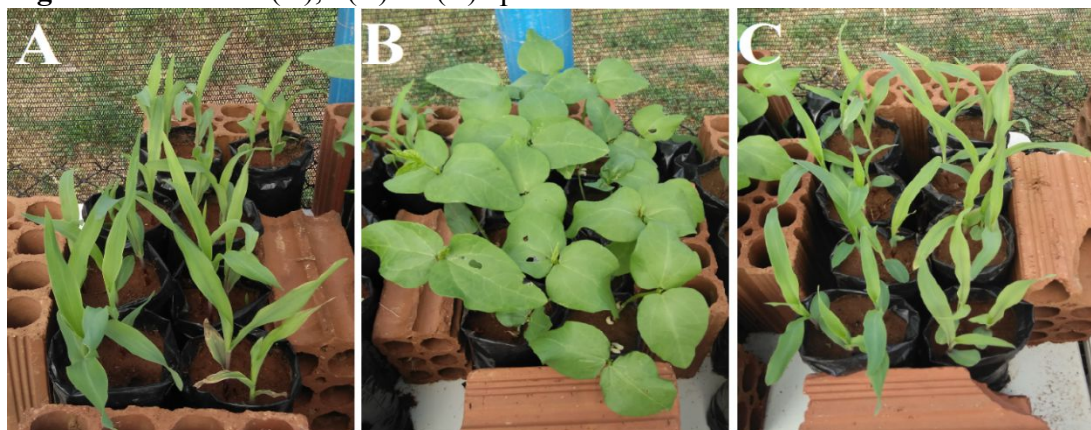


Fonte: Própria.

O encarquilhamento das folhas e o surgimento da coloração amarela do feijoeiro podem ser explicados pela deficiência de $Mn(II)$ e ou $Mg(II)$, provocados pelo excesso de $Al(III)$ no solo (FERREIRA, 2012). Quanto aos furos encontrados, a causa foi a presença de formigas.

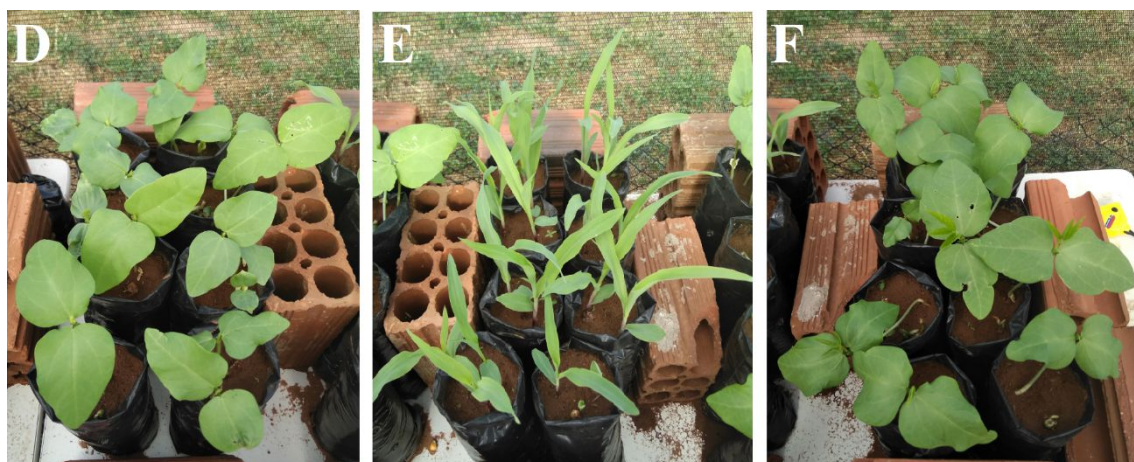
Após 10 dias de ensaio, foram observadas mudanças em uma quantidade maior de plantas. As figuras 07, 08 e 09, ilustram todas as plantas após 10 dias de ensaio.

Figura 07: Blocos 1(A), 2(B) e 3(C) após 10 dias da sementeira.



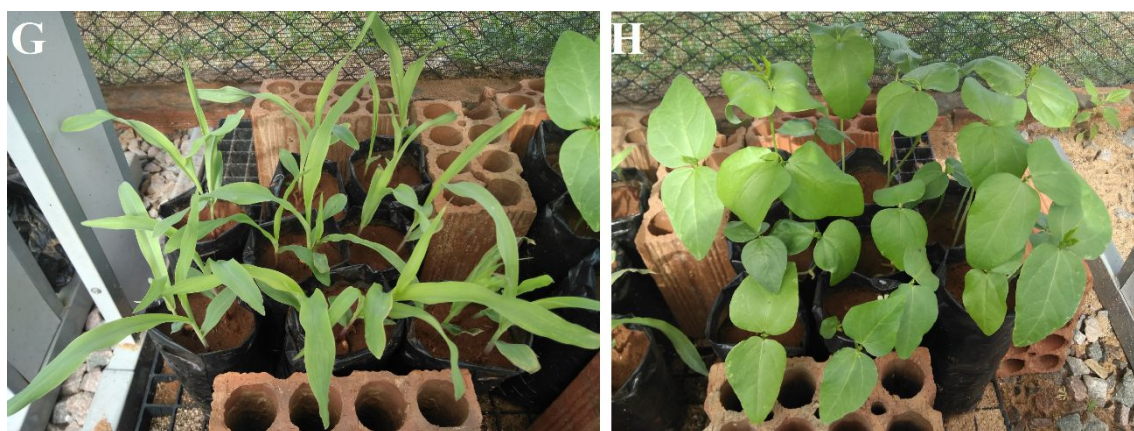
Fonte: Própria.

Figura 08: Blocos 4(D), 5(E) e 6(F) após 10 dias da sementeira.



Fonte: Própria.

Figura 09: Blocos 7(G) e 8(H) após 10 dias da sementeira.



Fonte: Própria.

A primeira vista é possível notar, nas figuras acima, algumas alterações, sejam elas quanto a coloração, formato, e a presença de furos, nas folhas dos milhos e dos feijões. Na figura 10 abaixo, é possível perceber o surgimento de coloração amarela nas margens das folhas do feijoeiro.

Figura 10: Coloração amarela nas margens das folhas do feijoeiro (B1 – C4).



Fonte: Própria.

No bloco 1, temos o surgimento de coloração amarela e algumas partes um pouco arroxeadas (Figura 11).

Figura 11: Aparecimento de coloração amarela e arroxeadas em folhas do milho (B1- C7).



Fonte: Própria.

A coloração roxa, ou púrpura, encontrada indica a carência de nutrientes como fósforo, magnésio, enxofre, zinco e cobre (FERREIRA, 2012). A coloração amarela, indica a ocorrência de clorose, que pode ser causada também pela deficiência de nutrientes.

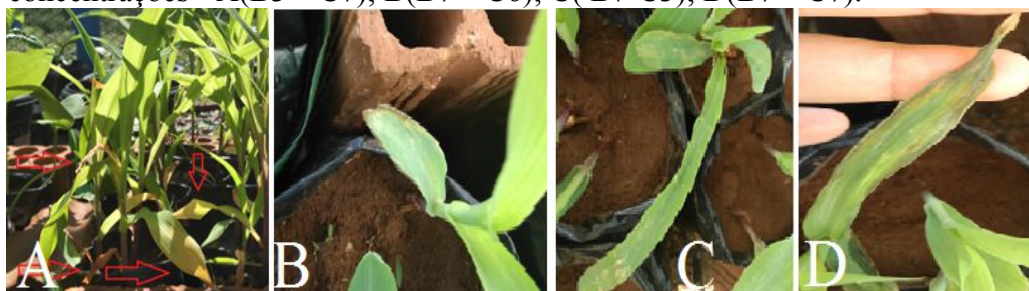
As imagens a seguir irão ilustrar mais alguns dos sintomas observados nas plantas durante o decorrer do ensaio.

Figura 12: Amostras de sintomas em feijoeiros, em diferentes blocos e concentrações - A(B2 - C5); B(B6 - C6); C(B8 - C7).



Fonte: Própria.

Figura 13: Amostras de sintomas em milhos em diferentes blocos e concentrações - A(B3 – C7); B(B7 – C6); C(B7-C3); D(B7 – C7).



Fonte: Própria.

Os sintomas mais observados nas plantas foram a clorose, para o milho e o feijão, e o encarquilhamento das folhas para o feijão. A clorose foi percebida através do surgimento de coloração amarela, e ou empalidecimento do verde nas folhas, e o encarquilhamento através da deformação das folhas. Tais sintomas, indicam que houve deficiência na absorção de nutrientes. Esses sintomas foram evidentes nas plantas tratadas com concentrações de Al(III) entre $0,02 - 0,4 \text{ g.L}^{-1}$.

É válido ressaltar, mesmo que não tenha ocorrido nesse estudo, que a clorose e o encarquilhamento das folhas dos feijoeiros, são sinais visuais, não só ocasionados pela carência de nutrientes, como também pela presença de vírus nas plantas (OLIVEIRA et al., 2018).

Além de apresentarem sintomas da clorose e o encarquilhamento das folhas, o porte das plantas variaram de acordo com as concentrações de Al(III) utilizadas. As tabelas 01 e 02, informam as estaturas e alturas dos milhos e dos feijoeiros, respectivamente, no dia da coleta.

Tabela 02: Estatura dos milhos após colheita.

Estatura dos milhos (cm)								
Bloco	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
B1	36,17	35,57	37,00	36,47	31,83	40,25	36,47	31,25
B3	38,27	40,17	42,53	38,13	37,17	37,73	36,50	31,00
B5	44,73	41,90	46,00	40,73	38,20	44,37	44,20	37,83
B7	42,57	48,25	44,87	38,00	41,55	32,47	37,50	39,83
Média	40,42	41,03	43,70	38,07	37,68	38,99	37,00	34,54

Fonte: Própria.

Inicialmente, olhando para as médias, percebe - se que a concentração onde as plantas mais de desenvolveram foi a C2, algo que era esperado acontecer na concentração C0, onde as plantas não estavam sendo tratadas com o alumínio. Entretanto, esse valor pode ser explicado, pelo fato de que em alguns dos recipientes, apenas duas, ou uma das três sementes utilizadas germinaram. Em outras palavras, havia uma competição menor pelos nutrientes entre as plantas, sendo assim elas se desenvolveram mais em relação aos recipientes em que as três plantas germinaram. Portanto, a média calculada se mostrou superior ao que se era esperado. Ainda em relação a concentração C2, no bloco B5, houve a morte de um dos milhos.

Outro resultado que era esperado, era que na concentração mais alta de Al(III), (C7), as plantas tivessem uma maior redução em seu porte, fato que foi observado, e a média obtida foi de 34,54 cm. Os valores encontrados para as outras concentrações também sofreram variações que não eram esperadas. Mas essas variações podem ser explicadas pelo fato, já citado, de que apenas uma ou duas, das três sementes germinaram e se mantiveram vivas até o final do ensaio.

Tabela 03: Altura dos feijoeiros após colheita.

Altura dos feijoeiros (cm)								
Bloco	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
B2	20,40	22,15	24,70	19,83	22,20	24,50	20,77	22,85
B4	17,30	25,35	24,40	21,40	17,37	21,75	19,73	20,25
B6	23,65	18,50	23,10	24,40	25,85	23,30	26,00	24,30
B8	19,60	21,33	21,50	22,83	20,00	23,13	17,83	12,83
Média	20,00	21,74	23,75	22,12	21,10	23,22	20,25	21,55

Fonte: Própria.

Para os feijoeiros, as variações foram muito maiores do que para os milhos, pois nem a concentração C0 apresentou a maior altura, e portanto maior desenvolvimento e, nem a C7 apresentou a maior redução. Nesse caso, as plantas tiveram um maior desenvolvimento na concentração C2 e maior redução na C0. Mas, da mesma forma que para os milhos, esse comportamento pode ser explicado pela não germinação das três sementes utilizadas na semeadura, que tem como consequência a menor competição por nutrientes e portanto as plantas se desenvolveram mais, tendo também a contribuição de algumas mortes das sementes germinadas.

Realizando uma análise individual das plantas, temos que a maior estatura para os milhos foi 46,5 cm (B7 – C0) e a menor foi 20,0 cm (B1 – C7). Para os feijões a maior altura foi de 29,8 cm (B2 – C1) e a menor foi 9,0 cm (B8 – C7). Tanto para os milhos como os feijões as máximas estatura e altura eram esperadas na concentração C0 e as mínimas na concentração C7.

No entanto para os feijões, a máxima foi encontrada na concentração C1 do B2, e como em outros casos já citados, esse resultado pode ser explicado, pela morte de uma das sementes germinadas ou pela não germinação de alguma semente. Mais a frente, serão apresentados outros resultados que podem justificar as variações encontradas em relação a estatura, altura das plantas.

Outra parte das plantas que foi analisada foram as raízes quanto ao seu comprimento e aspecto. As figuras a seguir, ilustram algumas das raízes de milho e de feijão que foram coletadas.

Figura 14: Raiz de feijoeiro (B2 – C5).



Fonte: Própria.

Na figura acima, percebe-se a presença de alguns nódulos. Esses nódulos são formados pela interação entre uma bactéria, do gênero *Rizobium*, e as raízes da planta.

Sendo a presença desses nódulos relacionada com a assimilação de nitrogênio, tal nutriente é essencial para o crescimento, desenvolvimento e reprodução da planta durante toda sua existência (SILVA, et al, 2012).

Figura 15: Raízes de milho (B1 – C0(à esquerda) e B1 – C7(à direita))



Fonte: Própria.

Na figura 15, é notável a diferença de comprimento e quantidade de raízes laterais, entre as plantas que não foram tratadas e as que foram tratadas com o Al(III). De modo geral as raízes das plantas que não foram tratadas com o Al(III) apresentaram um maior comprimento e maior quantidade de raízes laterais, e no caso dos feijoeiros apresentaram maior quantidade de nódulos. A tabela a seguir, mostra a média dos comprimentos das raízes principais dos feijoeiros e dos milhos.

Tabela 04: Comprimento das raízes dos milhos após colheita.

Comprimento das raízes dos milhos (cm)								
Bloco	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
B1	52,00	36,40	30,55	35,27	35,97	41,50	33,87	26,55
B3	36,53	34,83	39,33	36,00	38,17	49,00	31,67	34,43
B5	36,80	39,00	38,75	31,87	41,83	50,70	29,67	37,83
B7	31,83	26,05	36,67	34,83	24,00	31,83	27,25	30,17
Média	36,67	35,62	37,71	35,05	37,07	45,25	30,67	32,30

Fonte: Própria.

A partir da tabela acima, percebe-se que as raízes se desenvolveram mais nas concentrações C2, C4 e C5, em comparação com a C0. Já a maior concentração de Al(III), C7, e as concentrações C1, C3 e C6 mostraram uma pequena redução no comprimento das raízes em relação a C0. Era esperado que, com a adição das concentrações de Al(III), o comprimento das raízes fosse afetado, diminuindo à medida que a concentração desse cátion fosse aumentada, no entanto, isso não foi observado.

Sabendo-se que o pH do solo no início do ensaio era de 6,0 e que ao final também era 6,0, esse comportamento observado pode ser explicado por duas perspectivas. Uma é a de que o pH do solo não foi o adequado para que o Al(III) estivesse retido na superfície do solo e disponível para absorção pelas plantas, sendo assim o cátion foi lixiviado, não sendo absorvido pela planta e por tanto não a afetando como era esperado, a outra é de que, como as soluções de Al(III) só foram aplicadas apenas um vez durante o ensaio, o efeito tóxico ocorreu por um breve período e em seguida a planta retornou a seu estado de crescimento e desenvolvimento normal (VASCONCELOS et al., 2002).

Tabela 05: Comprimento das raízes dos feijoeiros após colheita.

Comprimento das raízes dos feijoeiros (cm)								
Bloco	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
B2	29,93	25,00	26,93	23,33	35,55	31,00	22,03	36,00
B4	38,25	25,00	31,25	23,00	34,10	31,00	23,67	38,50
B6	14,25	36,50	26,00	31,33	32,25	24,50	29,50	35,00
B8	22,17	29,17	26,00	25,70	26,50	26,67	26,17	26,33
Média	26,05	27,08	26,47	24,52	33,18	28,83	24,92	35,50

Fonte: Própria

Assim como em relação a altura, o comprimento das raízes dos feijoeiros apresenta muitas variações que não eram esperadas. O que aconteceu foi que o solo tratado com a maior concentração de Al(III), apresentou a maior média de crescimento no sistema radicular. A mesma justificativa utilizada para explicar a variação de comprimento ocorrida nos milhos, também serve para explicar o comportamento dos feijoeiros.

Sendo assim, a partir destes primeiros resultados pode-se dizer, que as plantas apresentaram um certo grau de sensibilidade a presença do Al(III), ao relacionar os aspectos visuais observados com os sintomas causados pelo comprometimento na absorção de nutrientes pela planta.

5.2 Determinação do teor de Al(III)

A segunda parte deste estudo foi a determinação das concentrações de Al(III) nas plantas e no solo através do método espectrofotométrico utilizando a quecertina e a determinação através do método titulométrico.

Como nessas análises o pH é um fator importante, que está relacionado com a disponibilidade do Al(III), a tabela abaixo indica os valores de pH encontrados para os extratos das amostras.

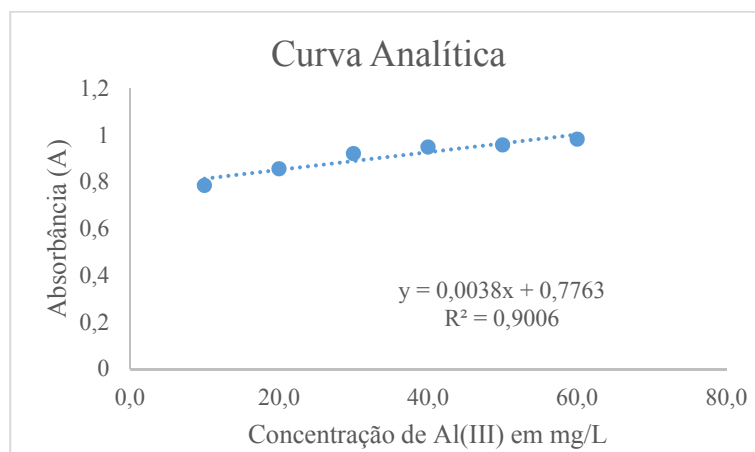
Tabela 06: pH das amostras durante o ensaio.

Amostra	pH
Extratos das amostras de solo(Extração com KCl)	5,0-6,5
Extratos das amostras de solo(Extração com os ácidos)	5,0-6,0
Extratos das amostras de plantas(Extração com os ácidos)	5,0-6,0
Solo original (sem nenhum tratamento de Al(III))	5,5-6,0
Solo final (após tratamneto de Al(III))	5,5-6,0

Fonte: Própria.

Em relação a concentração de Al(III) nas amostras das plantas, o método utilizado para a determinação foi apenas o da quecertina. O que limitou a análise a apenas um método, foi a quantidade de massa, que variou entre 0,1969g - 0,8310g, obtida após a calcinação das plantas. Para esse método foi construída uma curva de calibração(Figura 16), com padrões de concentrações entre 10-60 mgL⁻¹ de Al(III).

Figura 16: Curva analítica para os padrões de Al(III).



Fonte: Própria

Olhando para este gráfico, podemos perceber que o coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9006$), indica que existe uma considerável correlação linear entre os valores de absorbância com a concentração (mg/L) de Al(III) dos padrões. Além disso, percebe-se que o coeficiente angular da reta é igual a 0,0038. O coeficiente angular indica a inclinação da reta e também dá indícios sobre a sensibilidade do método, nesse caso quanto mais inclinada for a curva, mais sensível é o método. A baixa sensibilidade encontrada pode ter como explicação o fato de que o complexo Al(III)-Quercetina-CTAB possui um máximo de absorção no comprimento de onda de 428 nm e não no comprimento de 415 nm em que as amostras foram lidas. Levando em consideração que a sensibilidade, está relacionada com o valor do coeficiente angular, e que o valor obtido a partir dessa curva de calibração está bem próximo a zero, a capacidade do método em diferenciar pequenas concentrações de analito nas amostras não é satisfatória.

Embora com indícios de que o método da Quercetina, utilizado nesse trabalho, não seja satisfatório para a determinação de Al(III), nas matrizes estudadas, as amostras de solo e de plantas foram analisadas.

A tabela 06 abaixo, informa as médias das absorbâncias, dos extratos obtidos das amostras de solo e das amostras de plantas, respectivamente, de acordo com a concentração de Al(III) utilizada no ensaio.

Tabela 07: Média das absorbâncias dos extratos das amostras do solo e das plantas.

	Absorbância das amostras (A)		Desvio Padrão (A)	
	Solo	Planta	Solo	Planta
Concentração de Al(III) (mg/L)				
C0 – 0	0,117	0,089	0,119	0,087
C1 – 5	0,127	0,094	0,127	0,094
C2 – 10	0,115	0,087	0,115	0,087
C3 – 20	0,104	0,115	0,104	0,117
C4 – 45	0,101	0,140	0,102	0,140
C5 – 90	0,129	0,087	0,131	0,087
C6 – 200	0,137	0,136	0,137	0,132
C7 – 400	0,116	0,138	0,114	0,127

Fonte: Própria.

Da mesma forma que para os efeitos morfológicos, na determinação do teor de Al(III) das amostras, era esperado um incremento nas medidas de absorbância tanto das amostras das plantas quanto as do solo, associado ao aumento da concentração de Al(III) com que o solo foi tratado.

Olhando os valores de absorbância, indicados na tabela acima, das amostras, percebe-se que eles não seguiram uma tendência. No entanto, o desvio padrão referente as leituras de cada concentração se mostraram pequenos, indicando que os valores medidos são homogêneos, apesar de não esperados.

A variação percebida nos valores das absorbâncias, das amostras de solo, pode estar relacionada a causas como a lixiviação do Al(III) do solo, que depende de fatores como o pH, e no caso das plantas, com o fato da capacidade de absorção do cátion e sua disponibilidade para absorção. Somado a isso a baixa sensibilidade do método, indicada pelo baixo coeficiente angular da reta.

Utilizando a equação da reta, $y = 0,0038x + 0,7763$, foram calculadas as concentrações de Al(III) nas amostras. A tabela 06, informa a média das concentrações obtidas para as amostras de solo e de plantas, em relação a concentração de Al(III) utilizada para tratar o solo. Os valores do limite de detecção e de quantificação calculados para o Al(III) foram de $3,342 \text{ mgL}^{-1}$ e $488,342 \text{ mgL}^{-1}$ respectivamente.

Tabela 08: Concentração de Al(III) nas amostras de solo e de plantas – Método espectrofotométrico.

Concentração de Al(III) nas amostras (mg/L)		
Concentração de Al(III) (mg/L) utilizada para tratar o solo	Solo	Planta
C0 – 0	173,50	181,00
C1 – 5	170,87	179,55
C2 – 10	174,04	181,26
C3 – 20	177,05	174,03
C4 – 45	230,77	167,58
C5 – 90	170,47	181,26
C6 – 200	168,24	168,63
C7 – 400	173,89	167,97

Fonte: Própria.

Olhando para os valores descritos na tabela acima, é possível perceber que as concentrações calculadas entre C0-C5, apresentaram valores de concentração de Al(III) superiores aos utilizados em relação as concentrações utilizadas para tratar o solo

no início do ensaio. Tal fato nos leva inicialmente a duas considerações, uma é de que o acréscimo na concentração, pode estar relacionado com a utilização da água distribuída pela Compesa, tendo em vista que a concentração de Al, na amostra da água utilizada, foi entre 0,2-0,3 mgL⁻¹, fato que pode ter contribuído para o resultado observado; a segunda consideração é de que os ácidos foram capazes de realizar uma extração melhor do Al(III), fato que pode estar relacionado também ao pH do extrato obtido.

O segundo método de análise foi o titulométrico. A partir das titulações realizadas foram obtidos os seguintes resultados.

Tabela 09: Concentrações de Al(III) nas amostras de solo – Método titulométrico.

Concentração de Al(III) (mg/L)								
Bloco	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
B1	35,074	21,584	35,074	39,121	41,819	39,121	27,655	58,007
B2	35,074	26,980	36,423	31,027	43,168	31,027	22,933	58,007
B3	32,376	25,631	36,423	33,725	45,866	44,517	28,329	44,517
B4	39,121	20,235	36,423	33,725	44,517	39,121	22,933	41,819
B5	29,678	17,537	52,611	29,678	41,819	41,819	22,933	52,611
B6	37,772	16,188	33,725	36,423	44,517	32,376	33,725	48,564
B7	35,074	20,235	41,819	33,725	47,215	35,074	21,584	52,611
B8	36,423	17,537	37,772	35,074	41,819	29,678	26,980	59,356

Fonte: Própria

A tabela acima nos mostra as concentrações de Al(III), obtidas das amostras de solo, pelo método do titulométrico, e a partir dela percebemos que, o solo que não foi tratado com as soluções de Al(III) apresentou concentrações maiores que o solo tratado com a concentração C1 e C6, e apresentou resultados bem próximos aos dos solos tratados com as concentrações C2 e C3. Variações estas que também foram encontradas na determinação espectrofotométrica.

Fazendo uma comparação entre os valores de Al(III) obtidos em uma caracterização do solo, utilizado nesse ensaio, realizada pela Embrapa Semiárido, era esperado que os valores de C0 fossem bem próximos ou iguais a zero, no entanto o menor valor encontrado foi de 29,68 mgL⁻¹.

Somado a isso é válido lembrar que a água utilizada para rega durante o ensaio, apresentou uma concentração de alumínio aproximadamente entre 0,1-0,2 mgL⁻¹, fato que também pode ter contribuído para o resultado observado.

Outra observação que pode ser feita é que as concentrações obtidas nesse método foram, de modo geral, baixas, tendo em vista que a máxima concentração utilizada foi de 400 mgL^{-1} de Al(III) , e a máxima concentração obtida foi de $59,36 \text{ mgL}^{-1}$ de Al(III) . Sobre isso, pode-se levar em consideração duas situações, a primeira é referente a possibilidade de que o Al(III) foi lixiviado do solo por influência do pH do solo, e a outra é de que a metodologia realizada não foi suficiente para extrair a real concentração do cátion, tendo em vista também que o método titulométrico não apresenta uma sensibilidade considerável em comparação com os métodos espectrofotométricos, bem como por ele ser uma medida indireta da concentração do Al(III) .

Fazendo uma comparação entre as concentrações de Al(III) no solo, encontradas pelos dois métodos, percebe-se que os valores de concentração obtidos pelo método de referência, são bem inferiores aos valores obtidos pelo método espectrofotométrico. Essa variação pode ser explicada pela capacidade dos métodos em extrair o Al(III) , tendo em consideração o pH dos extratos, que no caso do método da quercetina se encontraram levemente mais ácidos, fato que favorece a disponibilidade do cátion durante a extração, do que os extratos obtidos a partir do KCl .

A partir dos dados obtidos em relação a concentração de Al(III) nas amostras de plantas, a estimativa de que o Al(III) pode apresentar riscos a saúde humana não pode ser calculada com certeza. Mas, tendo em vista que os resultados obtidos através da análise morfológica indicaram que as plantas estavam absorvendo Al(III) e sabendo-se que o valor máximo, $181,26 \text{ mgL}^{-1}$ de Al(III) encontrado através da espectrofotometria, presentes nas amostras superam o valor semanal de ingestão, que varia entre 2-120 mg/kg de alumínio para um adulto que pesa 60kg, o consumo humano de produtos originados desse ensaio não seria indicado.

Em relação ao método da quercetina, da forma em que foi realizado, os resultados obtidos não foram satisfatórios, a curva analítica obtida não apresentou um bom coeficiente angular, nem um coeficiente de correlação muito próximo a 1, fatos que acabam por comprometer a confiabilidade do método.

Analizando todos os dados obtidos, percebe-se a necessidade de realização de alguns ajustes e adequações para que a avaliação morfológica fosse realizada da melhor forma possível e para que o método espectrofotométrico, utilizando a quercetina, obtivesse resultados melhores e se apresentasse de fato, como uma alternativa para a determinação do Al(III) em amostras de solo e de plantas.

Dentre estes ajustes pode-se citar a substituição da quercetina, através do uso de um outro agente complexante, nesse caso pode ser citado a morina, que de acordo com

Pozzi (2007), tem sido utilizada para a determinação de Al em amostras de água, ligas metálicas e fluídos biológicos, além disso a realização de um ensaio que permita um controle maior sobre algumas variáveis como o pH, tendo em vista que ele é um fator determinante sobre a disponibilidade do Al(III).

A realização de outras análises, e de um ensaio a partir da hidroponia também são pontos consideráveis. Onde a hidroponia pode oferecer soluções para se obter um melhor controle de variáveis como o pH, e melhor observação das mudanças morfológicas nas plantas. Mesmo que para isso a matriz solo, seja removida das análises.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram escolhidas as culturas de milho (*Zea mays*) e feijão-caupi (*Vigna unguiculata*), para serem estudadas, tanto por se adequarem ao solo (Cambissolo eutrófico) em que foi realizado o ensaio, como também por serem duas, das culturas mais produzidas no Brasil.

O ensaio ocorreu durante 21 dias, sendo a contaminação do solo realizada com soluções de diferentes concentrações de Al(III), no quarto dia do plantio, após a germinação de quase todas as sementes. Após o período do ensaio as amostras das culturas foram analisadas morfológicamente e através da espectrofotometria, e as amostras de solo pela titulometria e espectrofotometria.

A partir da análise morfológica pode-se dizer que houve a absorção de Al(III) pelas plantas, devido aos sintomas, de clorose, encarquilhamento das folhas, redução do sistema radicular e porte, que foram observados e posteriormente comprovados com as concentrações entre 167,58-181,26 mg L⁻¹ de Al(III), obtidas através da análise espectrofotométrica.

Os sintomas observados nas plantas também sofreram variações de acordo com as diferentes concentrações de Al(III) utilizadas para tratar o solo, sendo mais evidentes nas plantas tratadas com a maior concentração de Al(III).

Em relação as amostras de solo, pode-se dizer que, parte do Al(III) foi lixiviado, e outra parte conseguiu ser retida na superfície coloidal do solo, mesmo que em concentrações baixas (16,19 - 59,36 mg L⁻¹ de Al(III)), de acordo com os resultados titulométricos ou altas (168,24 - 230,77 mg L⁻¹ de Al(III)), de acordo com o método espectrofotométrico.

Em relação a estimativa sobre a concentração de Al(III) absorvida pelas plantas representar algum risco a saúde humana, foi verificado que o consumo de produtos oriundos das culturas estudadas não seriam recomendado, tendo em vista que as concentrações de Al(III) encontradas nas amostras das plantas variaram entre 167,58-181,26 mg L⁻¹ de Al(III), superando os valores de ingestão semanal proposto pela OMS.

REFERÊNCIAS

ADI. Alzheimer's Disease International. **Alzheimer's disease**. Disponível em: <<https://www.alz.co.uk/>>. Acesso em: 30 jun. 2019.

ALUMÍNIO - Laboratório Virtual de Química. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/013_aluminio.html>. Acesso em: 05 jan. 2019.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada- RDC nº 285, de 21 de Maio de 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/rss/-/asset_publisher/Zk4q6UQCj9Pn/content/id/5495665> Acessado em: 10 jun. 2019.

ANDRADE, Stéfani Iury E. et al. A digital image-based flow-batch analyzer for determining Al(III) and Cr(VI) in water. *Microchemical Journal*, [s.l.], v. 109, p.106-111, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.029>.

BOONMEE, Chanida et al. Cysteamine-capped copper nanoclusters as a highly selective turn-on fluorescent assay for the detection of aluminum ions. *Talanta*, [s.l.], v. 178, p.796-804, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.10.006>.

BRAUNER, J. L.; CATANI, R. A.; BITTENCOURT, W. C.. Extração e determinação do alumínio trocável do solo. **Anais da E. S. A. " Luiz de Queiroz"**, [s.l.], v. , p.53-73, 09 set. 1966.

CAMARGOS, S. L. **Conceitos sobre fertilidade e produtividade**. Apostila. Universidade Federal de Mato Grosso, 2005.

CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>> Acesso em 24 de fev de 2019.

CHAFFAI, Radhouane; TEKITEK, Ali; FERJANI, Ezzedine El. Aluminum Toxicity in Maize Seedlings (*Zea mays*L.): Effect on Growth and Lipid Content. **Journal Of Agronomy**, Faisalabad - Pakistan, v. 1, n. 4, p.67-74, 2005. Disponível em: <<http://ansijournals.com/ja>>. Acesso em: 05 jan. 2019.

COÊLHO, Jackson Dantas. PRODUÇÃO DE GRÃOS – FEIJÃO, MILHO E SOJA. **Caderno Setorial - Etene**, Fortaleza - Ce, v. 33, p.1-12, jun. 2018. Mensal. Disponível em: <<https://www.bnb.gov.br/publicacoes/CADERNO-SETORIAL>>. Acesso em: 28 junho de 2019.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos v. 6 - SAFRA 2018/19 - n. 9 – Brasília : Conab, 2019. Disponível em :<<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>>. Acesso em: 30 junho de 2019.

Dalberto, Davi Silva. **Estresses abióticos em plantas de *Ricinus communis***. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Fisiologia Vegetal. Universidade Federal de Pelotas. Instituto de Biologia. Pelotas, 2015.

DUTRA, A.f. et al. Parâmetros fisiológicos e componentes de produção de feijão-caupi cultivado sob deficiência hídrica. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias - Brazilian Journal Of Agricultural Sciences*, Recife - PE, v. 10, n. 2, p.189-197, 29 jun. 2015.

Revista Brasileira de Ciências Agrárias.

<http://dx.doi.org/10.5039/agraria.v10i2a3912>. Disponível em:

<<https://www.redalyc.org/pdf/1190/119039562004.pdf>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

FERREIRA, M. M. M. Sintomas de deficiência de macro e micronutrientes de plantas de milho híbrido BRS 1010. **Revista Agro@mbiente On-line**, v. 6, n. 1, p. 74-83, janeiro-abril, 2012. Disponível em:

<http://www.nutricaoeplantas.agr.br/site/downloads/unesp_jaboticabal/omissao_milho_11.pdf> Acesso em: 01 jun. 2019.

GARCIA, Roseli Martino. **DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM ARROZ COZIDO EM PANELA DE ALUMÍNIO E SUA POSSÍVEL RELAÇÃO PARA A SAÚDE**. 2014. 44 f. Monografia (Especialização) - Curso de Farmácia, Faculdade de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba – Sp, 2014. Disponível em:

<<http://www.bibliotecadigital.funvicpinda.org.br:8080/jspui/bitstream/123456789/237/1/RoseliGARCIA.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2019

IPNI, International Plant Nutrition Institute. **Manual Internacional de Fertilidade do Solo**, 1998. Disponível em: <

[http://brasil.ipni.net/ipniweb/region/brasil.nsf/0/40A703B979D0330383257FA80066C007/\\$FILE/Manual%20Internacional%20de%20Fertilidade%20do%20Solo.pdf](http://brasil.ipni.net/ipniweb/region/brasil.nsf/0/40A703B979D0330383257FA80066C007/$FILE/Manual%20Internacional%20de%20Fertilidade%20do%20Solo.pdf)>. Acesso em 28 de maio de 2019.

IPNI. International Plant Nutrition Institute. **Folhas com deficiência de magnésio: clorose internerval e nervuras de cor verde-pálido**. Disponível em: <

<http://brasil.ipni.net/article/BRS-3107>> Acesso em 26 de junho de 2019.

Lavradas, Raquel Teixeira. **Determinação de metais (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd e Ni) em tecidos de organismos marinhos da Baía de Ilha Grande, RJ, Brasil**, 2012.

Disponível em:< https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/20536/20536_1.PDF> Acesso em 10 jul 2019.

LI, Haibing; CUI, Zhimin; HAN, Cuiping. Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni²⁺ ion. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 143, n. 1, p.87-92, 4 dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.013>

LIMA, Marcelo B. et al. A Micro-Flow-Batch Analyzer using Webcam for Spectrophotometric Determination of Ortho-phosphate and Aluminium(III) in Tap Water. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.898-906, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140059>.

Manual internacional de fertilidade do solo / Tradução e adaptação de Alfredo Scheid Lopes. - 2 ed., rev . e ampl. - Piracicaba : POTAFOS, 1998.

MARQUES, É. A. Determinação do valor de prevenção para cromo em solos do estado de Minas Gerais. **HOLOS**. Natal – RN, Ano 32, v. 34, 2016. Disponível em:

<<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS>> Acesso em: 19 de março de 2019.

MIGUEL, Paulo Sérgio Balbino et al. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. **CES Revista**, Juiz de Fora - MG, v. 24, p.13-29, 2010. Anual. Disponível em: <<https://seer.cesjf.br/index.php/cesRevista/issue/view/31/showToc>>. Acesso em: 15 fev. 2019

OLIVEIRA, Daniela Lopes et al. PLANTAS NATIVAS DO CERRADO: UMA ALTERNATIVA PARA FITORREMEDIAÇÃO. *Revista Estudos*, Goiânia, v. 36, n. 11/12, p.1141-1159, 2009. Disponível em: <<http://revistas.pucgoias.edu.br/index.php/estudos/article/viewFile/670/824>>. Acesso em: 19 dez. 2018.

PEIXOTO SOBRINHO, T.J.S. et al. Teor de flavonóides totais em produtos contendo pata-de-vaca (*Bauhinia L.*) comercializados em farmácias de Recife/PE. **Rev. Bras. Pl. Med.**, Botucatu, v.14, n.4, p.586-591, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-05722012000400003> Acesso em : 15 de jun. 2019.

POZZI, Alessandra Cristina Soares. Desenvolvimento de métodos de análise espectrofotométrica de flavonóides do "maracujá". 2007. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - Sp, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-14092007-093423/pt-br.php>>. Acesso em: 22 jun. 2019.

QUERCETINA. Silvia Alves dos Santos - CRF: 60346. São Roque – SP : Oficial Farma, 2019. Bula de remédio.

ROCHA, J. S.; SOUZA, R. F. V. Síntese, caracterização e estudo das propriedades antioxidantes de complexos contendo quercetina e íons cobre. **Rev. Bras. de Iniciação Científica** (RBIC), Itapetininga, v. 6, n.3, p. 143-156, jul./set., 2019. Disponível em: <<https://periodicos.itp.ifsp.edu.br/index.php/IC/article/view/1157>> Acesso em: 15 de jun. 2019.

ŞAHAN, Serkan et al. A new automated system for the determination of Al(III) species in dialysis concentrates by electrothermal atomic absorption spectrometry using a combination of chelating resin. *Microchemical Journal*, [s.l.], v. 122, p.57-62, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.013>.

SANTOS, Daniel Sousa dos; RODRIGUES, Mayara Mikelle Farias. Atividades farmacológicas dos flavonoides: um estudo de revisão. **Estação Científica** (unifap), Macapá, v. 7, n. 3, p.29-35, 6 nov. 2017. Universidade Federal do Amapá. <http://dx.doi.org/10.18468/estcien.2017v7n3.p29-35>. Disponível em: <<file:///C:/Users/Caroline%20Pereira/Downloads/3639-13901-2-PB%20.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

SCHNEIDER, Guilherme Leal. **Desenvolvimento de uma Metodologia Numérica para Estimativa de Espessura de Ledge na Produção de Alumínio Primário**. 2012. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/61135>>. Acesso em: 04 fev. 2019.

SILVA, M. F. et al. Nodulação e eficiência da fixação do N₂ em feijão-caupi por efeito da taxa do inóculo. **R. Bras. Ci. Solo**, v 36, p. 1418-1425, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v36n5/05.pdf> . Acesso em 12 jun. 2019.

SIMÕES, V. N., et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de um novo complexo mononuclear contendo quercetina e íon Ga(III). **Química Nova**, Vol. 36, No. 4, 495-501, 2013. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013000400002&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 22 jun. 2019.

SINGH, S., TRIPATHI, D. K., SINGH, S., SHARMA, S., DUBEY, N. K., CHAUHAN, D. K., & VACULÍK, M. (2017). Toxicity of aluminium on various levels of plant cells and organism: A review. **Environmental and Experimental Botany**, 137, 177–193. doi:10.1016/j.envexpbot.2017.01.005.

SJÖGREN, B., IREGREN, A., ELINDER, C.-G., & YOKEL, R. A. (2007). *Aluminum. Handbook on the Toxicology of Metals*, 339–352. doi:10.1016/b978-012369413-3/50072-0.

SOUSA, Leticia Carvalho de et al. Estudo do teor total e estimativa de ingestão de alumínio em alimentos infantis. In: 12º CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – CIIC 2018, 12., 2018, Campinas - Sp. Anais... . [s. L.]: Ciic, 2018. p. 1 - 9. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/eventos/2018/ciic2018/anais2018/Resumos_CIIC2018_ITAL/RE18221.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2019.

SUHERMAN, A. L., TANNER, E. E. L., KUSS, S., SOKOLOV, S. V., HOLTER, J., YOUNG, N. P., & COMPTON, R. G. (2018). Voltammetric determination of aluminium(III) at tannic acid capped-gold nanoparticle modified electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 265, 682–690. doi:10.1016/j.snb.2018.03.098.

VASCONCELOS, S.S., et al. Parâmetros morfológicos para estabelecer tolerância diferencial à toxicidade de alumínio em cultivares de arroz. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 37, n. 3, p. 357-363, mar. 2002. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/pab/v37n3/9010.pdf> > Acesso em: 11 jun. 2019.

YANG, Ningning et al. A new rapid colorimetric detection method of Al³⁺ with high sensitivity and excellent selectivity based on a new mechanism of aggregation of smaller etched silver nanoparticles. **Talanta**, [s.l.], v. 122, p.272-277, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.035>.

ZAPE. Zoneamento Agroecológico de Pernambuco. **Mapa Exploratório-Reconhecimento de solos do município de Serra Talhada – PE**. Embrapa Solos – UPE, 2001.

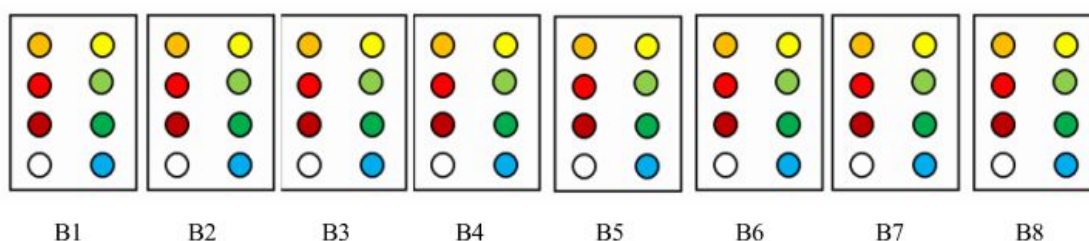
ZIOŁA-FRANKOWSKA, Anetta; FRANKOWSKI, Marcin. Speciation analysis of aluminium in plant parts of *Betula pendula* and in soil. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 65, p.153-161, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.021>

APÊNDICE

Organização dos blocos no viveiro

Organização dos blocos no viveiro

Croqui – Organização dos blocos



Legendas:

• Blocos:

B1: Bloco 1 - Milho

B2: Bloco 2 - Feijão

B3: Bloco 3 - Milho

B4: Bloco 4 - Feijão

B5: Bloco 5 - Milho

B6: Bloco 6 - Feijão

B7: Bloco 7 - Milho

B8: Bloco 8 – Feijão

• Concentração de Al(III) utilizada para tratar o solo, em cada recipiente:

- Concentração C0: 0,0 mgL⁻¹ de Al(III)
- Concentração C1: 0,005 mgL⁻¹ de Al(III)
- Concentração C2: 0,010 mgL⁻¹ de Al(III)
- Concentração C3: 0,020 mgL⁻¹ de Al(III)
- Concentração C4: 0,045 mgL⁻¹ de Al(III)
- Concentração C5: 0,090 mgL⁻¹ de Al(III)
- Concentração C6: 0,200 mgL⁻¹ de Al(III)
- Concentração C7: 0,400 mgL⁻¹ de Al(III)