



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

CARLOS ROBERTO IRIAS ZELAYA

TRANSLOCAÇÃO DE METAIS PESADOS EM PLANTAS DE MELÃO (*Cucumis melo*) CULTIVADAS EM UM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO DO ESTADO DO CEARÁ

FORTALEZA

2020

CARLOS ROBERTO IRIAS ZELAYA

TRANSLOCAÇÃO DE METAIS PESADOS EM PLANTAS DE MELÃO (*Cucumis melo*)
CULTIVADAS EM UM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO DO ESTADO DO CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- Z51t Zelaya, Carlos Roberto Irias.
Translocação de metais pesados em plantas de melão (*Cucumis melo*) cultivadas em um Neossolo Quartzarênico do estado do Ceará / Carlos Roberto Irias Zelaya. – 2020.
49 f.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profa. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.
1. Ácidos orgânicos de baixo peso molecular. 2. Fator de Bioacumulação. 3. Fator de transferência . 4. Proteínas. 5. Poluição do solo. I. Título.

CDD 631.4

CARLOS ROBERTO IRIAS ZELAYA

TRANSLOCAÇÃO DE METAIS PESADOS EM PLANTAS DE MELÃO (*Cucumis melo*)
CULTIVADAS EM UM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO DO ESTADO DO CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Aprovado em: 20/02/2020

BANCA EXAMINADORA

Profa. Maria Eugenia Ortiz Escobar – D. Sc. (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Janine Colares Gadelha
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me encaminhar pelo bom caminho e pela oportunidade que brindou na minha vida.

A minha orientadora, professora Maria Eugenia Ortiz Escobar por suas orientações técnicas, por sua alegria e carinho, e sua firmeza ao mostrar que o mundo é maior do que a gente vê ao nosso redor.

A banca examinadora, Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez e Dra. Janine Colares Gadelha pela orientação e contribuição que permitiram a culminação desta pesquisa.

Ao Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade de fazer este curso de pós-graduação e por abrir as portas a estudantes estrangeiros.

Ao grupo de pesquisa em Qualidade de Solo e Química Ambiental (QSQA) por me dar a oportunidade de formar parte dele e ser parte da minha formação acadêmica.

Ao pessoal do laboratório de Química e Fertilidade do Solo do Departamento de Ciências do Solo da UFC; Fatima Rego e Crisanto Dias pelo apoio nas análises de laboratório e pela ajuda brindada ao longo da pesquisa.

A OEA e CAPES pela oportunidade de poder realizar meus estudos de pós-graduação em Brasil e financiamento da bolsa.

A cada um dos professores envolvidos na minha formação pelos ensinamentos, ao pessoal da secretaria administrativa e acadêmica por todo o apoio logístico.

A minha família pelo apoio e carinho constantes, incessantes, incondicionais e principalmente aos meus pais Maria de la Paz e Jorge Irias por sempre confiar em mim e pelo apoio incondicional.

Agradeço também à Fazenda Agrícola Famosa e principalmente a Jean Carlos pelo apoio logístico no desenvolvimento do trabalho.

A Jorge Amaya e o pessoal da sua empresa pela grande ajuda e apoio para poder realizar as atividades do projeto com sucesso.

Ao professor Ronaldo Nascimento e ao doutorando Hélio Oliveira do Laboratório de Análises de Traços (LAT) do Departamento de Química da UFC e ao professor Enéas Gomes Filho e ao Pós-doutorando Lineker Lopes do Laboratório de Fisiologia Vegetal do Departamento de Bioquímica da UFC pelo apoio e ajuda para realizar análises em seus laboratórios.

Pois tudo o que foi escrito no passado foi escrito para nos ensinar, de forma que, por meio da perseverança e do bom ânimo procedentes das Escrituras, mantenhamos a nossa esperança.

Romanos 15:4

RESUMO

O acúmulo de metais pesados em plantas cultivadas é considerado um grave problema ambiental e de saúde humana, devido, muitas vezes, ao uso indiscriminado de fertilizantes e defensivos agrícolas. Uma vez nas plantas, os metais podem se acumular nos órgãos provocando estresse e inclusive perturbações do tipo homeostase iônica celular, fazendo com que as plantas desenvolvam mecanismos de defesa para amenizar esse estresse. No intuito de entender esses processos propomos identificar a influência dos ácidos oxálico e cítrico assim como de proteína, no acúmulo e translocação de metais pesados presentes na rizosfera, para os diferentes órgãos das plantas (raiz, caule, folhas e fruto) cultivadas de melão amarelo, ao longo do ciclo vegetativo em um Neossolo Quartzarênico. Amostras de solo foram coletadas e caracterizadas quanto aos seus atributos físico-químicos e determinou-se os teores de cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb) e Cádmio (Cd). Amostras de tecido vegetal e rizosfera aos 0, 15, 30, 45 e 60 dias após transplântio (DAT) foram coletadas, e determinou-se os teores de metais pesados nos tecidos da planta e rizosfera como também os teores de proteína total nos tecidos e teores de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosfera. Posteriormente, foram calculados o fator de transferência (FT) e fator de bioacumulação (FBA). Na rizosfera foi detectado os ácidos oxálico e cítrico e teores de metais pesados superiores aos teores no solo. Na planta, altos teores de Pb e Zn foram detectados aos 45 DAT, na raiz, o Cu se manteve estável ao longo de todo período estudado e o Pb apresentou seus maiores teores aos 15 DAT, na folha, o Cu teve seu pico aos 45 DAT. O fruto e caule em geral, apresentaram teores baixos de metais o Cd apresentou seus maiores níveis aos 0DAT na raiz, caule e folha. O FBA e FT apresentaram valores superiores a um (FBA e FT > 1) sendo esse valor indicativo do potencial da planta para fitoextração em várias etapas do plantio principalmente para os metais Cu e Zn. Em geral os ácidos orgânicos e a proteína apresentaram correlações com os teores de metais pesados nos diferentes órgãos da planta. Pelos dados obtidos concluiu-se que os teores de proteína nos tecidos da planta e os teores de ácido oxálico e cítrico liberados pela planta na rizosfera podem aumentar ou diminuir a absorção, acúmulo e translocação de Cu, Zn e Pb nos diferentes órgãos da planta de melão amarelo.

Palavras-chave: Ácido cítrico. Ácido oxálico. Complexação. Fator de Bioacumulação (FBA). Fator de Transferência (FT). Proteínas. Poluição do solo.

ABSTRACT

The accumulation of heavy metals in cultivated plants is considered a serious environmental and human health problem, often due to the indiscriminate use of fertilizers and pesticides. Once in plants, metals can accumulate in the organs causing stress and even cell ionic homeostasis disorders, causing plants to develop defense mechanisms to alleviate this stress. To understand these processes, we propose to identify the influence of oxalic and citric acids as well as protein, on the accumulation and translocation of heavy metals present in the rhizosphere, for the different plant organs (root, stem, leaves and fruit) grown from yellow melon, throughout the vegetative cycle in a Quartzarenic Neossol. Soil samples were collected and characterized for their physical-chemical attributes and the levels of copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb) and Cadmium (Cd) were determined. Samples of plant tissue and rhizosphere at 0, 15, 30, 45 and 60 days after transplantation (DAT) were collected, and the levels of heavy metals in the tissues of the plant and rhizosphere were determined as well as the levels of total protein in the tissues and contents of low molecular weight organic acids in the rhizosphere. Subsequently, the transfer factor (TF) and bioaccumulation factor (BF) were calculated. In the rhizosphere, oxalic and citric acids and heavy metal contents higher than those in the soil were detected. In the plant, high levels of Pb and Zn were detected at 45 DAT, at the root, Cu remained stable throughout the studied period and Pb showed its highest levels at 15 DAT, on the leaf, Cu had its peak at 45 DAT. The fruit and stem in general, presented low levels of metals and Cd presented its highest levels at 0DAT in the root, stem and leaf. The BF and TF showed values higher than one (BF and $TF > 1$), this value being indicative of the plant's potential for phytoextraction in several stages of planting, mainly for metals Cu and Zn. In general, organic acids and protein showed correlations with the levels of heavy metals in the different organs of the plant. From the data obtained, it was concluded that the protein content in the plant tissues and the levels of oxalic and citric acid released by the plant in the rhizosphere can increase or decrease the absorption, accumulation and translocation of Cu, Zn and Pb in the different organs of the plant. yellow melon.

Keywords: Citric acid. Oxalic acid. Complexation. Bioaccumulation Factor (BF). Transfer Factor (TF). Proteins. Soil pollution.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Localização da área de estudo no município de Icapuí do Estado do Ceará 19
- Figura 2 - Perfil Cromatográfico do ácido oxálico (a) e ácido cítrico (b). 29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da estatística descritiva da caracterização física e química de área agrícola no município de Icapuí, CE na profundidade de 0-20 cm (n= 6).....	26
Tabela 2 - Valores de referência da resolução do CONAMA 420/2009	27
Tabela 3 - Teores médios de Cu, Zn, Pb e Cd, ácidos orgânicos e pH na rizosfera da planta de melão ao longo do ciclo vegetativo.....	28
Tabela 4 - Matriz de correlação de Pearson entre o pH, teores de Cu, Zn, Pb e Cd, ácido oxálico e cítrico da rizosfera e nos tecidos da planta de melão	30
Tabela 5 - Teores médios de Cu, Zn, Pb e Cd nos tecidos da planta de melão amarelo var. Natal.....	34
Tabela 6 - Valores médios do Fator de Bioacumulação de metais pesados ao longo do ciclo vegetativo e nos diferentes órgãos da planta de melão	36
Tabela 7 - Valores médios do Fator de Translocação de Cu, Zn, Pb e Cd nos tecidos da planta de melão amarelo var. Natal	38
Tabela 8 - Teores médios da percentagem de proteína nos órgãos da planta de melão amarelo var. Natal.....	40
Tabela 9 - Matriz de correlação de Person do Fator de Translocação deCu, Zn, Pb e Cd na planta de melão	40
Tabela 10-Matriz de correlação de Pearson para teor de metais pesados e proteína nos tecidos da planta de melão.....	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1	Metais pesados no solo	13
2.2	Efeitos de metais pesados nas plantas	14
2.3	Tolerância e acúmulo de metais pesados em plantas	15
2.4	Solos da mesorregião do Jaguaribe do Estado do Ceará	18
3	MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1	Local da área de estudo	19
3.2	Coleta e amostragem do solo	20
3.3	Coleta e amostragem do tecido vegetal	20
3.4	Coleta e amostragem da rizosfera	20
3.5	Caracterização do solo	21
3.6	Determinação dos teores de metais pesados em solos e rizosfera	21
3.7	Determinação dos teores de metais pesados em tecidos vegetais	22
3.8	Determinação dos teores de proteínas em tecidos vegetais	23
3.9	Determinação dos teores de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosfera	23
3.10	Análise de dados	24
3.10.1	<i>Fator de Bioacumulação (FBA) e Fator de Translocação (FT)</i>	24
3.10.2	<i>Quantidade de proteínas em tecidos vegetal</i>	24
3.11	Análise estatística	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Caracterização do solo da área de estudo	26
4.2	Metais pesados e ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosfera da planta de melão	27
4.3	Metais pesados nos tecidos da planta de melão	33
4.4	Proteína nos tecidos vegetais	39
4.5	Relação entre os metais pesados e proteína dos tecidos, ácidos orgânicos de baixo peso da rizosfera	40
5	CONCLUSÕES	44
	REFERENCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

A agricultura convencional é uma das atividades antropogênicas que, pela utilização de agroquímicos geram, por diferentes vias, acúmulo de poluentes ao meio ambiente, sendo os metais pesados um desses poluentes e que dependendo da sua concentração e disponibilidade têm a capacidade de gerar toxicidade nos seres vivos. O solo por ter uma grande capacidade de retenção é também vulnerável a acumular metais pesados, mas quando sua capacidade de reter é superada inicia-se a transferência dos metais pesados aos corpos de água como também para as plantas que os absorvem e chegar ao consumo animal e humano.

No Ceará o cultivo de melão é uma das atividades agrícola-econômica mais importantes da região, produzindo para exportação e mercado interno. A mesorregião do Jaguaribe do estado do Ceará é onde se desenvolve o cultivo com maior sucesso e com produções rentáveis, mas as atividades agrícolas e manejos dos solos nessa região alertam a possibilidade de gerar poluição por metais pesados no solo afetando o desenvolvimento do cultivo de melão e chegar à cadeia trófica.

As plantas cultivadas desenvolveram ao longo do tempo mecanismos de defesa aos metais pesados, permitindo um estado ótimo de crescimento e desenvolvimento sem sofrer por toxicidade. Dentro desses mecanismos está a criação de proteínas que sequestram os metais e reduzem o efeito tóxico (RAUSER, 1999). Além disso, Sagner et al. (1998) relataram que as plantas exsudam ácidos orgânicos de baixo peso molecular pelas raízes os quais formam complexos quelantes com os metais evitando absorção dos metais pelas raízes.

O impacto que tem a atividade agrícola pelo uso de agroquímicos na deposição de metais pesados nos cultivos de melão da região do Jaguaribe são pouco estudados no momento e assim objetivou-se correlacionar os mecanismos de defesa, acúmulo e translocação de metais pesados em plantas cultivadas de melão amarelo var. Natal (*Cucumis melo*) em um Neossolo Quartzarênico do Estado do Ceará.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais pesados no solo

O termo metal pesado é utilizado para classificar um grupo de elementos que inclui metais e semimetais, com densidade maior ou igual a 5 g.cm^{-3} (ALLOWAY, 2012). A definição de “metal pesado” é abrangente e além das propriedades químicas do elemento, hoje, levam-se em consideração aspectos ambientais e toxicológicos (LIMA e MERÇON, 2011). A ocorrência de metais pesados no solo pode ser natural ou antrópica. No solo, a principal fonte é o material de origem do solo (SARWAR et al. 2017), incorporado nas estruturas cristalinas dos minerais primários por substituição isomórfica, como também dos processos de formação do solo (LU et al. 2012).

Os metais pesados também podem ocorrer no solo de forma antropogênica sendo atribuída principalmente às atividades agrícola, industrial e urbana. O descarte inadequado de dejetos industriais e urbanos como também o uso indiscriminado de agroquímicos são as principais vias de contaminação do solo por metais pesados (TEIXEIRA et al., 2017). Os metais podem ser encontrados nas seguintes formas: livre na solução do solo, adsorvido nos sítios de trocas, na superfície dos óxi-hidroxidos de Fe, Al e Mn, adsorvidos à matéria orgânica, ou ainda precipitado com outros minerais secundários (ALLOWAY, 2012).

Os mecanismos de adsorção/dessorção e precipitação/dissolução são considerados os principais processos que controlam a concentração de espécies químicas na solução do solo (ALLEONI et al., 2009). A adsorção e dessorção de metais demonstram estar associada às propriedades do solo, como o teor de matéria orgânica, pH, capacidade de troca de cátions, oxidação e redução, conteúdo de argila, carbonatos, óxidos de ferro e manganês (USMAN et al., 2008).

Os metais pesados estão entre os poluentes mais comuns encontrados no solo, água, ar, fauna e flora. Os riscos causados por esse tipo de elementos químicos é tema de debate no meio científico e por órgãos ambientais, pois quando em altas concentrações podem causar sérios riscos biológicos. A contaminação do solo por esses elementos químicos é preocupante, devido sua alta toxicidade, persistência em longo prazo e sua possível incorporação na cadeia trófica, podendo causar efeitos prejudiciais ao ambiente e a saúde humana (VENEGAS et al., 2015).

A aplicação de doses excessivas de adubos e defensivos agrícolas pode causar contaminação de áreas agrícolas por metais pesados. Utilizando técnicas multivariadas Silva et al. (2016) conseguiram diferenciar a origem dos metais, separando de forma clara áreas florestais de áreas cultivadas com olerícolas, evidenciando o efeito das práticas agrícolas nos teores de metais pesados. Os mesmos autores observaram ainda que as concentrações de Cd, Cu, Mn, P e Zn em solos cultivados são maiores que as observadas em áreas com vegetação natural.

2.2 Efeitos de metais pesados nas plantas

A mobilidade e a disponibilidade dos metais pesados podem ser controladas por vários processos, visto que esses elementos químicos quando presentes no solo podem ser encontrados de diferentes formas: dissolvido (na solução do solo), permutável (em componentes orgânicos e inorgânicos), ligado aos componentes estruturais do solo e precipitado insolúvel com outros componentes do solo (AYDINALP e MARINOVA, 2003). A absorção de metal pelas plantas depende principalmente da mobilidade e sua disponibilidade na solução do solo, que são influenciadas pelas características de adsorção e dessorção (ZALIDIS *et al*, 1999)

A poluição do solo agrícola por metais pesados tornou-se uma preocupação ambiental crítica devido a seus potenciais efeitos na saúde humana. O limite regulamentar do cádmio (Cd) por exemplo, no solo agrícola é de 100 mg.kg^{-1} de solo (SALT et al., 1995), mas esse limiar está continuamente excedendo por consequência de várias atividades humanas. Solos com altos níveis de Cd tem efeitos negativos para as plantas como a redução na taxa fotossintética, reduz a absorção da água e a absorção de nutrientes, mas também produz sintomas visíveis como clorose, inibição do crescimento, escurecimento das pontas das raízes e finalmente morte (WÓJCIK e TUKIENDORF, 2004, MOHANPURIA et al., 2007).

O zinco (Zn) é um nutriente essencial para organismos vivos, mas em quantidades elevadas é potencialmente tóxico para plantas, animais e humanos. Além de saber que o Zn é um nutriente essencial para o desenvolvimento das plantas é comum encontrar solos com níveis que excedem as requeridas para os ciclos das plantas e que podem causar fitotoxicidade e, concentrações no solo na faixa de 150 a 300 mg/kg são considerados críticos para o desenvolvimento das plantas (WARNE et al., 2008). Níveis de fitotoxicidade do zinco nas plantas limita o crescimento e causa senescência tanto da raiz como da parte aérea (FONTES e

COX, 1998). A fitotoxicidade do zinco também causa clorose nas folhas mais jovens, que podem-se estender às folhas mais velhas (EBBS e KOCHIAN, 1997), outro efeito típico da fitotoxicidade do Zn é o aparecimento de uma cor vermelho-arroxeadada nas folhas pela deficiência de fósforo, que é atribuída a que o Zn em altas concentrações limita a absorção do fósforo (LEE et al., 1996).

O cobre (Cu) é considerado um micronutriente essencial para as plantas (THOMAS et al., 1998) e desempenha importante papel na assimilação de CO₂ e na síntese de ATP, o Cu também é um componente essencial de várias proteínas, como a plastocianina do sistema fotossintético e o citocromo oxidase da cadeia de transporte de elétrons respiratórios (DEMIREVSKA-KEPOVA et al., 2004). O excesso de Cu no solo desempenha um papel fitotóxico que induz ao estresse e causa danos às plantas isso leva ao retardamento do crescimento e à clorose foliar (LEWIS et al., 2001), a exposição de plantas aos solos com níveis elevados de Cu gera estresse oxidativo (STADTMAN e OLIVER, 1991) e, este por sua vez, causa distúrbios das vias metabólicas e danos às macromoléculas das plantas (HEGEDUS et al., 2001).

O chumbo (Pb) é um dos elementos tóxico mais abundantes no solo, cuja presença no solo resulta da atividade antropogênica e a mais significativa é a mineração. O Pb exerce efeito adverso na morfologia, crescimento e processos fotossintéticos das plantas, também causa inibição das atividades enzimáticas (REDDY et al., 2005), além disso, causa desequilíbrio da água dentro da planta por alterações na permeabilidade da membrana e assim também perturba a nutrição mineral (SHARMA e DUBEY, 2005).

2.3 Tolerância e acúmulo de metais pesados em plantas

Quando os metais são removidos do solo, as plantas os absorvem através dos tecidos corticais das raízes movendo-se pela via apoplástica ou simplástica e os metais seguem essencialmente via xilema, e suas relações com células vizinhas, podem causar modificações no sistema vascular, pois em concentrações menores, alcançam as folhas, podendo alterar a estrutura e a funcionalidade das células fotossintéticas (BARCELÓ e POSCHERIEDER, 1992). Diferenças na absorção ou na distribuição interna das plantas podem resultar em maior ou menor capacidade de retenção do elemento absorvido nas raízes, ou variação na carga no xilema (SHAW, 1989).

Segundo Mustafa e Komatsu (2016) as plantas se manifestam fisiologicamente de diferentes maneiras à toxicidade por metais causando danos fisiológicos, e esses danos

provocam na planta uma série de distúrbios que causam redução no crescimento, inibição da fotossíntese e da respiração, degradação das principais organelas celulares e, em muitos casos morte das plantas. A habilidade das plantas de retirar, acumular e tolerar metais pesados é diferente para cada espécie e variedades de uma mesma espécie, como também difere para os diferentes órgãos e tecidos de uma mesma planta e as plantas apresentam um grau de susceptibilidade variado aos metais pesados e estas respondem a os efeitos dos metais por diferentes caminhos, e isso dependendo do tipo e da concentração do íon, da espécie e do estágio de desenvolvimento da planta.

Um dos principais efeitos de elevadas concentrações de metais pesados nas plantas são danos nos tecidos promovendo a produção de radicais livres e levando ao estresse oxidativo. Segundo Hossain et al. (2012) os efeitos que podem causar os metais pesados nas células das plantas são divididos em dois grupos: redox ativos (Fe, Cu, Cr e Co) chamados assim por causar danos diretamente nas células e redox inativos (Cd, Zn, Ni, Al, entre outros) os quais causam danos, mas por mecanismos indiretos.

Algumas plantas têm a capacidade de se adaptar às propriedades químicas do meio ambiente onde se desenvolvem, mas também podem acumular metais pesados, sendo então consideradas reservatórios intermediários devido a que os metais pesados são transferidos do solo, da água e do ar para o homem. Segundo Taiti et al. (2016) as plantas podem ser receptores passivos de metais pesados, mas também podem exercer controle sobre a translocação e rejeição de alguns elementos por reações fisiológicas específicas.

As raízes funcionam como a primeira barreira para a entrada de metais pesados nas células vegetais. Segundo Wagner (1993) a barreira inicial afeta a troca iônica e pode promover a imobilização dos metais pesados na parede celular, mas também fornece os carboidratos extracelulares, formadores da mucilagem e calose, evitando a presença de íons livres nos tecidos radiculares, assim dificultando a translocação de íons para a parte aérea, o que reduz a sua fitotoxicidade.

Outro grande mecanismo das plantas para poder sobreviver ao estresse dos metais pesados é a quelação. Segundo Gomes et al. (2011) os quelantes contribuem para a desintoxicação metálica por meio da redução na concentração de metal livre no citosol. Nas plantas as principais classes de quelantes de metais pesados conhecidas incluem as fitoquelatinas, as metalotioneínas, os ácidos orgânicos e os aminoácidos.

Um dos mecanismos de tolerância a metais pesados em plantas está relacionado com a síntese de peptídeos tiólicos chamados de fitoquelatinas (PC) os quais formam complexos com metais pesados, especialmente o Cd (GRILL et al., 1989). As fitoquelatinas são ativadas após alguns minutos de exposição a uma variedade de metais e metalóides, dos quais o Cd é considerado o mais forte indutor. As metalotioneínas (MTs) são proteínas de baixo peso molecular e sua função nas plantas ainda não é bem compreendida devido a sua dificuldade em obter MTs purificadas, no entanto, várias funções estão sendo propostas para as MTs em plantas, como atuação em processos de desintoxicação de metais, principalmente Cu, complexação de Zn citosólico, secreção de metais via tricoma nas folhas (RAUSER, 1999).

Os íons metálicos tendem a serem reativos com S, N e O, também com ácidos carboxílicos e os aminoácidos. Segundo Hossain et al. (2012) os ácidos orgânicos e os aminoácidos podem estar envolvidos na tolerância de plantas a metais pesados sendo a exclusão e a tolerância interna. As plantas dentro do grupo das excludentes excretam pelas suas raízes ácidos orgânicos que formam complexos estáveis com metais pesados reduzindo a biodisponibilidade do metal e sua absorção pela planta.

A tolerância interna está dada por ácidos orgânicos (malato, citrato e oxalato), aminoácidos (histidina) que são potenciais ligantes e formam quelatos com Al e metais pesados no citosol e ajudam na redução da toxicidade. Segundo Sagner et al. (1998) a resistência das plantas ao Al e aos metais pesados está relacionada com o sequestro desses elementos no vacúolo e o transporte está dado por complexos entre os elementos e ácidos orgânicos e aminoácidos.

Os solutos orgânicos de baixo peso molecular estão formados por açúcares, ácidos orgânicos (acético, butírico, láctico, málico, succínico, oxálico, cítrico, fumárico entre outros), aminoácidos e compostos fenólicos (LORENZ et al., 1994) e para Marschner (1995) os ácidos orgânicos de baixo peso molecular como o oxálico, láctico, cítrico e succínico estão presentes na rizosfera pela presença de metais e seu efeito na solubilização dos metais ligados à fração mineral do solo.

O nível de complexação entre o ácido orgânico e o metal pesado é dependente da estrutura do ácido envolvido, do pH da rizosfera e da concentração do metal. Um experimento realizado por Mench e Martin (1991) utilizando exsudados de raiz de *Nicotiana tabaccum* L., *Nicotiana rustica* L. e *Zea mays* L. observaram que Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn presentes no solo

foram solubilizados pelos exsudados, mas a composição dos exsudados foi diferente entre as espécies, mas a quantidade complexada de metais foi semelhante.

2.4 Solos da mesorregião do Jaguaribe do Estado do Ceará

A mesorregião do Jaguaribe está formada por 21 municípios que abrangem quatro microrregiões (baixo Jaguaribe, litoral de Aracati, médio Jaguaribe e serra do pereiro). De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SBCS) as rochas sedimentares do período Cretáceo deram origem aos Cambissolos e Neossolos Litólicos da Chapada do Apodi. As rochas cristalinas do período Pré-Cambriano originaram os Neossolos Litólicos, Planossolos e Luvisolos da depressão sertaneja I. Os tabuleiros foram formados por sedimentos argilo-arenosos e arenosos do período Terciário Quaternário, que deram origem aos Argissolos Vermelho-Amarelos e os Neossolos Quartzarênicos. As planícies aluviais e várzeas foram formados por sedimentos argilosos, siltosos e arenosos do período Quaternário, dando origem aos Neossolos Flúvicos, Vertissolos e Planossolos (GONÇALVES et al., 2018).

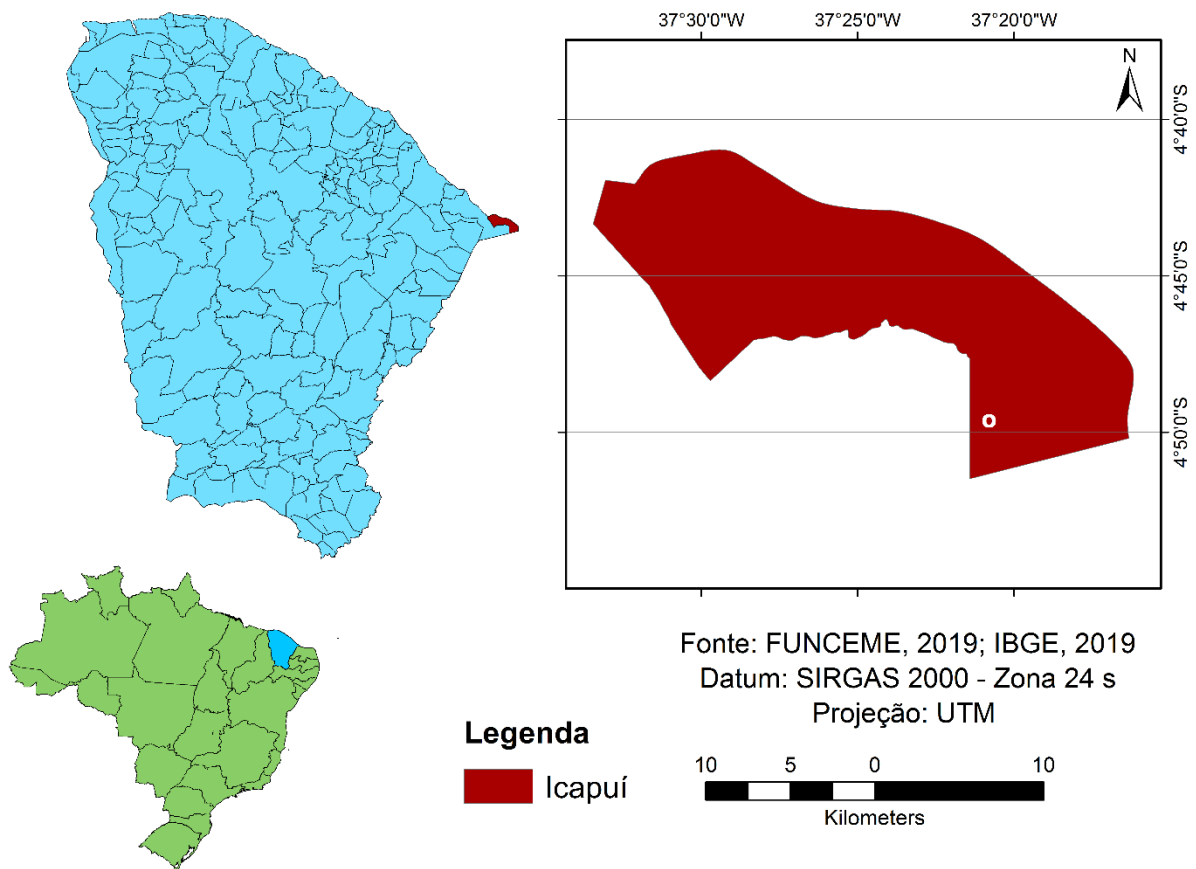
O estado do Ceará é um grande produtor de hortifrútiis, sendo o maior exportador de frutas do Brasil, com um volume de mais de 162 mil toneladas na safra 2016-2017 concentrando-se principalmente nos mercados britânico, holandês, alemão, italiano, português e espanhol (CARVALHO et al., 2017). O clima predominante é o tropical quente semi-árido, com temperaturas médias anuais de 23°C e 28°C. A vegetação da microrregião abrange o complexo vegetacional da zona litorânea, caatinga e mata ciliar. A mesorregião do Jaguaribe é um dos principais polos agrícolas do estado do Ceará, com destaque para a chapada do Apodi localizada entre os estados do Ceará e Rio Grande do Norte. Embora a exploração agrícola nessa região seja intensa, as informações com relação à mineralogia desses solos são escassas, limitando-se a alguns estudos já realizados (MOTA et al., 2007).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.2 Local da área de estudo

Foi escolhida uma fazenda produtora de frutas e olerícolas do Grupo Agrícola Famosa, localizada na Mesorregião do Jaguaribe no município de Icapuí do Estado do Ceará (coordenadas $4^{\circ}49'28.7''\text{S}$ $37^{\circ}21'10.6''\text{W}$, figura 1). A região possui um grande potencial agrícola, com destaque para o cultivo do melão, que é amplamente cultivado nessa área, com grandes produtividades e destinado principalmente para o mercado externo. Em 2016 a região foi responsável por produzir 162 mil toneladas da fruta (CARVALHO et al., 2017). O clima predominante é o tropical quente semiárido e semiárido brando, caracterizado por temperaturas mínimas em torno dos 23°C e máximas de 35°C , e por precipitações de 450 mm em base anual (IPECE, 2007).

Figura 1 - Localização da área de estudo no município de Icapuí do Estado do Ceará



3.3 Coleta e amostragem do solo

A área selecionada (4,5 km²) com coordenadas 4°49'28.7"S 37°21'10.6"W foi subdividida em seis subáreas e coletada uma amostra de cada, para formar um total de seis amostras para caracterização físico-química da área em estudo. As amostras foram coletadas à implantação da cultura. Cada amostra foi composta por cinco amostras simples, coletadas aleatoriamente. As amostras foram coletadas utilizando o trado holandês de aço inoxidável na profundidade de 0-20 cm.

3.4 Coleta e amostragem do tecido vegetal

Foi selecionada a cultura de melão amarelo var. Natal (*Cucumis melo L.*), e realizadas cinco coletas de material vegetal aos 0, 15, 30, 45 e 60 Dias Após Transplântio (DAT) com quatro repetições, no período compreendido de abril a junho do 2019. Cinco plantas inteiras foram coletadas e misturadas para obter uma amostra, de cada amostra foram separados os órgãos vegetativos (raiz, caule, folha e fruto); as amostras do fruto foram coletadas aos 30, 45 e 60 DAT (etapa em que o fruto estava em formação), para obter um total de 72 amostras de tecido vegetal.

O material coletado foi armazenado em sacos de papel, devidamente etiquetados e encaminhado para o Laboratório de Química e Fertilidade de Solo da UFC onde foi lavado sequencialmente com água destilada, solução 0,1 M de HCl e água deionizada. As amostras (raiz, caule e folha) foram colocadas para secar em estufa de circulação forçada de ar a 60 °C, até peso constante. As amostras correspondentes ao fruto tiveram um tratamento prévio à secagem, foram liquidificadas até formar uma pasta homogênea e logo colocada em Beaker de 500 ml e levadas à estufa a 60 °C, reduzindo o tempo de secagem e evitando a podridão do fruto. Após a secagem, o material foi moído em moinho tipo Willye TE 650 da TECNAL e armazenado para posteriores análises.

3.5 Coleta e amostragem da rizosfera

Amostras de rizosfera foram coletadas para avaliar a concentração de ácidos orgânicos de baixo peso molecular exsudados pelas raízes, teores de metais pesados (Cu, Zn, Pb e Cd) e pH. Foi separado o solo rizosfero da raiz, para isso foi agitado levemente a raiz, de modo que apenas a quantidade de solo aderida à raiz foi coletada. As coletas foram também aos

0, 15, 30, 45 e 60 DAT com quatro repetições, coincidindo com o período da coleta do tecido vegetal, sendo que as amostras do 0 DAT foi a rizosfera do substrato utilizado na muda.

Em cada coleta foram retiradas quatro amostras compostas (uma por cada repetição), sendo cada amostra formada pelo solo da rizosfera de cinco plantas o qual foi misturado ao, assim se coletou um total de 20 amostras (quatro por cada época de coleta). Após a coleta as amostras foram secas ao ar maceradas em almofariz de ágata e passadas por peneira de 0,5 mm de abertura de malha.

3.6 Caracterização do solo

Após a coleta das amostras de solo, foram enviadas para o laboratório de Química e Fertilidade do solo da Universidade Federal do Ceará onde foi realizado o preparo da amostra e obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) e caracterização físico-química, seguindo a metodologia descrita por EMBRAPA (2017).

Foi realizada análise granulométrica pelo método da pipeta (GEE e BAUDER, 1986). Os atributos químicos foram o pH determinado em água relação 1:2,5, os teores de P e micro nutrientes (Cu, Zn, Mn e Fe) extraídos com solução Mehlich 1, sendo o P foi determinado por fotolorimetria e os micronutrientes por espectrofotômetro de absorção atômica. A extração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ foi realizada com solução acetato de amônio pH 7,0. Os teores de K^+ e Na^+ foram determinados por fotometria de chama, e os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica. O carbono orgânico foi determinado segundo o método Walkley-Black.(GESSESSE et al., 2018).

3.7 Determinação dos teores de metais pesados em solos e rizosfera

A determinação do teor semitotal de metais pesados nas amostras foi realizada seguindo o método 3050B (USEPA, 2007) mediante digestão da amostra. As amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passada em peneira de 0,5 mm de abertura de malha, após da maceração, uma massa de 0,5 g da amostra foi transferido para tubos de digestão em bloco digestor aberto. Em cada tubo foi adicionado 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) 1:1 e foi aquecido a $95 \pm 5^\circ\text{C}$ por 15 minutos. Após o período de aquecimento, os tubos de digestão foram retirados do bloco para esfriar.

Foi adicionado 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e as amostras foram aquecidas novamente a $95 \pm 5^\circ\text{C}$ até reduzirem o seu volume para aproximadamente 5 mL.

Após o aquecimento os tubos com as amostras foram retirados do bloco digestor para esfriar e posteriormente foi adicionado 2 mL de água destilada e 3 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%. Em seguida cada amostra recebeu 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) até cessar a efervescência, não ultrapassando os 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por amostra. As amostras foram aquecidas novamente a $95 \pm 5^\circ C$ até reduzirem o seu volume para aproximadamente 5 mL. Após a redução do volume das amostras os tubos foram retirados do bloco para esfriar. Por fim, foi adicionado 10 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado em cada tubo e foram aquecidos por 15 minutos a $95 \pm 5^\circ C$. O conteúdo de cada tubo de digestão foi filtrado em papel Whatman N°42 e teve seu o volume aferido para 50 mL em balões volumétricos. Os extratos de cada amostra foram acondicionados em recipientes plásticos.

A determinação dos teores de Cu, Zn, Pb e Cd foi efetuada por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES/ICAP 6300 DUO, Thermo Scientific) com modo de observação dupla (axial e radial). Os parâmetros operacionais do equipamento foram utilizados segundo a recomendação do fabricante.

As curvas de calibração utilizadas para a quantificação dos elementos foram preparadas a partir de padrões de 1000 mg.L^{-1} (SpecSol®) utilizando-se água ultrapura para diluição. As curvas de calibração de cada elemento analisado apresentaram valores de r^2 superiores a 0,999. Todos os reagentes utilizados nas análises possuíam pureza analítica

3.8 Determinação dos teores de metais pesados em tecidos vegetais

A extração dos metais pesados do tecido vegetal foi feita por digestão seca como descrito por Miyazawa et al (2009), foram pesado 0,5 g de material seco e moído, posteriormente foi transferido para cadinho de porcelana e colocado na mufla elétrica, onde a temperatura foi aumentada gradativamente até atingir $500^\circ C$, deixando nessa temperatura por três horas. Subseqüentemente após esfriamento a temperatura ambiente foi adicionado 25 mL de HNO_3 1 M, depois, transferido para um balão volumétrico de 50 mL com porções de HNO_3 1 M para finalmente filtrar e transferir para uma garrafa plástica de 75 mL.

Os metais pesados (Cu, Zn, Pb e Cd) nos tecidos foram determinados utilizando o espectrofotômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-ICAP 6300 DUO, Thermo Scientific). As curvas de calibração como descrito no inciso 3.6.

3.9 Determinação dos teores de proteínas em tecidos vegetais

A determinação dos teores de proteína total em tecidos foi feita multiplicando o fator de conversão da proteína a partir do nitrogênio total da amostra pelo método Kjeldahl como descrito por Cecchi (2003). Foi pesado 0,1 g de material vegetal seco e moído e transferidos a um tubo digestor, posteriormente se adicionou 0,5 g de mistura catalítica mais 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, após foi levada para o bloco digestor a uma temperatura de 395°C até que a amostra atingisse cor azul claro. Seguido o processo de digestão foi submetido ao processo de destilação, onde foi colocado cada tubo no digestor e após colocado hidróxido de sódio (NaOH) ao 40%, em um Erlenmeyer foi adicionado 2,5 mL de ácido bórico no qual coletado aproximadamente 50 mL do destilado. Após o destilado foi titulado com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,01 N até viragem da cor.

3.10 Determinação dos teores de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosfera

A extração dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular foi realizada segundo metodologia descrita por Silva et al. (2002). A amostra da rizosfera (10 g), obtida pelo procedimento descrito no inciso 3.4, foi colocada em Erlenmeyers de 100 mL, sendo adicionados 50 mL de água destilada e esse material agitado no escuro por 12 horas. Em seguida, o sobrenadante da mistura foi centrifugado a 9000 g por 20 min, filtrado em papel de filtro tipo Whatman 42. Os ácidos orgânicos foram extraídos da solução aquosa com 10 mL de acetato de etila. Essa solução foi aquecida em bloco digestor a 45°C, até total evaporação sendo, então, o extrato redissolvido em 1 mL de água destilada.

Os ácidos orgânicos oxálico e cítrico foram identificados e quantificados em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE), marca Shimadzu, modelo 20 A, acoplado a um detector que opera na região do ultravioleta e visível com arranjo de diodos (DAD), pertencente ao Laboratório de Análises de Traços (LAT) do Departamento de Química da UFC.

Foi utilizada uma coluna C-18 de fase reversa da marca Shimadzu, modelo Shim-pack CLC-ODS, de 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e 5 µm de tamanho de partícula. O volume de injeção foi 20,0 µL.

A fase móvel utilizada nas análises foi ácido fosfórico 1% com vazão de 1,0 mLmin⁻¹ e a detecção no comprimento de onda 230 nm. Os picos correspondentes a cada ácido foram identificados pelo tempo de retenção, utilizando-se como comparação os tempos de retenção dos padrões.

3.11 Análise de dados

3.11.1 Fator de Bioacumulação (FBA) e Fator de Translocação (FT)

O FBA é uma razão da concentração de metal nos tecidos especificados (raiz, caule, folha e fruto) para a concentração no ambiente circundante (solo ou rizosfera). A translocação é a capacidade da planta de captar e distribuir pelo corpo da mesma, e foi estimada calculando o FT. Tanto os fatores de bioacumulação (FBA) quanto os fatores de translocação (FT) foram calculados utilizando as equações seguintes (ARUMUGAM et al., 2018):

$$FBA = \frac{T_{Planta}}{T_{Solo}}$$

Em que:

T_{Planta} é a concentração de metais pesados no órgão (raiz, caule, folha e fruto) da planta (mg.kg^{-1}) e T_{Solo} a concentração de metais pesados na rizosfera (mg.kg^{-1}).

$$FT = \frac{T_{p.aerea}}{T_{raiz}}$$

Em que:

$T_{p.aerea}$ é a quantidade de metais pesados na parte aérea da planta (folhas, caule e fruto) em mg.kg^{-1} , T_{raiz} é a quantidade de metais pesados na raiz em mg.kg^{-1} .

3.11.2 Quantidade de proteínas em tecidos vegetal

Na determinação da proteína total foi multiplicado o valor do nitrogênio total encontrado pelo método de Kjeldahl pelo fator de conversão do nitrogênio em proteína, neste caso o valor utilizado foi 6,25 utilizado na seguinte formula:

$$PT (\%) = \frac{VxFx0,0014x6,25x100}{P}$$

Onde;

V é o volume gasto de H_2SO_4 0,01N na titulação, 0,0014 é o miliequivalente gramo do nitrogênio, 6,25 é o fator de conversão geral do nitrogênio, F é o fator do H_2SO_4 1N, P é o peso da amostra em gramas.

3.12 Análise estatística

Foi realizado um levantamento de dados da movimentação e translocação dos metais pesados ao longo do ciclo vegetativo da cultura de melão e mecanismo de defesa da planta aos metais (proteínas e ácidos orgânicos de baixo peso molecular). A análise estatística para os dados obtidos foi avaliada por estatística descritiva (média, mediana, desvio padrão, assimetria, curtose e coeficiente de variação), também foi realizada uma análise exploratória para verificar fontes discrepantes (*outliers*), igualmente, correlações entre os dados para tecidos vegetais e na rizosfera. Foi necessário o uso de transformação de dados para as variáveis: teor de Cd no tecido da planta e para fator de translocação do Cd. Os programas utilizados foram o SAS versão gratuita, Sigmaplot 14.0 e InfoStat versão estudantil.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 Caracterização do solo da área de estudo

Os dados de caracterização física e química das áreas estudadas apresentaram uma variação baixa nos dados, o que assegura uma homogeneidade do solo aos 20 cm de profundidade (Tabela 1).

O solo da área em estudo foi classificado como Neossolo Quartzarênico o qual apresentou uma textura arenosa com teor alto de areia (93,04 %), e teor baixo de argila (2,63 %), sendo considerado um solo com características físicas pouco adequadas para a produção agrícola, mesmo assim, o solo é utilizado para o cultivo de melão com sistemas de irrigação por gotejamento e fertirrigação.

Tabela 1 - Valores da estatística descritiva da caracterização física e química de área agrícola no município de Icapuí, CE na profundidade de 0-20 cm (n= 6)

Variáveis	Média	DP*	CV (%)*	Min	Max
Parâmetros físicos					
Silte %	4,33	2,57	59,32	2,43	9,28
Areia %	93,04	2,46	2,64	88,12	94,58
Argila %	2,63	0,47	18,01	1,74	2,99
Parâmetros químicos					
pH	7,74	0,12	1,49	7,54	7,83
MO (g.kg ⁻¹)	7,82	1,11	14,25	6,90	9,92
Ca (cmolc.kg ⁻¹)	0,66	0,04	6,09	0,61	0,71
Mg (cmolc.kg ⁻¹)	0,44	0,05	11,81	0,38	0,52
K (cmolc.kg ⁻¹)	0,12	0,03	24,44	0,08	0,16
Na (cmolc.kg ⁻¹)	0,20	0,04	17,93	0,14	0,22
P disponível (mg.kg ⁻¹)	38,03	5,86	15,40	29,14	44,96
Metais pesados					
Cu (mg.kg ⁻¹)	3,37	0,40	11,72	2,85	3,87
Zn (mg.kg ⁻¹)	19,99	2,22	11,11	17,10	23,54
Pb (mg.kg ⁻¹)	2,48	0,27	10,97	2,20	2,85
Cd (mg.kg ⁻¹)	0,10	0,07	74,50	0,03	0,19

*DP: Desvio Padrão, CV: Coeficiente de Variação, M.O: Matéria Orgânica; pH: potencial de hidrogênio.

Os resultados da tabela 1 mostram que a área em estudo tem um pH básico com uma média de 7,74 e coeficiente de variação baixo (1,49%), também apresenta níveis baixos de matéria orgânica com 7,82 g.kg⁻¹, já os teores de Ca, Mg, K e Na foram baixos e provavelmente devido ao uso de adubos e fertilizantes o P apresentou um teor alto e considerando que é uma área de textura arenosa com alta lixiviação.

Os teores de metais pesados mostram coeficientes de variação baixos (Cu = 11,72%, Zn = 11,11% e Pb = 10,97%) com exceção do Cd o qual tem uma variação muito alta (74,50%), o que indica que este metal não apresenta homogeneidade na área. Quando comparados com os valores de referência (tabela 2) da resolução do CONAMA, (2009) observamos que os teores de metais pesados na área em estudo são inferiores aos valores de referência sendo um indicativo que não tem risco de poluição por esses metais, mesmo sendo uma área com intervenção antropogênica.

Tabela 2 - Valores de referência da resolução do CONAMA 420/2009

	Valor Prevenção	Valor Investigação Agrícola
Cu (mg.kg⁻¹)	60,00	200,00
Zn (mg.kg⁻¹)	300,00	450,00
Pb (mg.kg⁻¹)	72,00	180,00
Cd (mg.kg⁻¹)	1,30	3,00

COMANA (2009).

4.3 Metais pesados e ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosfera da planta de melão

A análise de variância para os teores de metais pesados na rizosfera mostrou diferença estatística, indicando que ao longo do ciclo vegetativo em campo os teores dos metais pesados variam dependendo do tempo do plantio. Na tabela 3 são apresentadas as variações dos teores dos metais pesados (Cu, Zn, Pb e Cd) e os valores de pH na rizosfera o qual mostrou diferença significativa, sendo os valores de metais maiores do que observado no solo.

Resultados semelhantes mostrou o estudo de Otero et al. (2012) encontrando que a variação no pH e metais pesados foi maior na rizosfera quando comparado com os teores no solo. Estudos indicam que os teores de metais pesados no solo circundante à raiz variaram dependendo da espécie da planta e do estado fenológico como também das propriedades do solo e estação do ano (ALLOWAY et al., 1990; MATHIVANAN et al., 2014).

Na rizosfera o Cu teve teores estáveis nas primeiras etapas do plantio do 0, 15 e 30 DAT mostrando concentrações sem significância estatística (4,075, 4,18 e 4,15 mg.kg⁻¹, respectivamente) e uma diminuição na última etapa do plantio 45 e 60 DAT, apresentando 2,30 e 1,9625 mg.kg⁻¹ respectivamente (tabela 3).

Na tabela 3 é apresentada a comparação das medias dos teores do Zn para cada DAT, onde é observado o comportamento dos teores desse metal, tendo aos 0 DAT o menor teor (8,95 mg.kg⁻¹), aos 15 e 30 DAT sem significância estatística (27,36 e 26,65 mg.kg⁻¹,

respectivamente) e sendo estes os teores mais elevados, para depois ter uma diminuição aos 45 DAT com 18,87 mg.kg⁻¹ e ao final do ciclo do plantio (60 DAT) o teor volta a um teor elevado. Esse fenômeno da diminuição no teor de Cu e Zn na rizosfera está relacionada à utilização desse microelemento para as atividades que desempenha dentro da planta, sendo que o Cu e Zn são elementos essenciais para o desenvolvimento (ARUMUGAM et al., 2018).

Tabela 3 - Teores médios de Cu, Zn, Pb e Cd, ácidos orgânicos e pH na rizosfera da planta de melão ao longo do ciclo vegetativo

DAT*	pH	mg.kg ⁻¹					
		Cu	Zn	Pb	Cd	Ac. Oxálico	Ac. Cítrico
0	5,10 E	4,01 A	8,95 C	2,13 B	0,03 C	157,14 B	147,92 A
15	6,79 C	4,18 A	27,36 A	3,02 A	0,22 B	127,40 C	0,00 C
30	6,54 D	4,15 A	26,65 A	3,39 A	0,05 C	36,88 E	0,00 C
45	7,16 B	2,30 B	18,88 B	3,39 A	0,26 B	76,57 D	12,15 B
60	7,43 A	1,96 B	25,89 A	3,67 A	0,56 A	178,75 A	0,00 C

*DAT: Dias Após Transplântio: comparação pelo teste de Tukey $\alpha=0,05$ (n=4); médias nas colunas com diferente letra são estatisticamente diferentes.

O Pb teve teores similares ao longo do ciclo em campo na rizosfera, o qual, no início do plantio apresentou seu menor teor (2,13 mg.kg⁻¹) e dos 15 aos 60 DAT o teor não apresenta significância estatística (Tabela 3). No caso do Pb não observamos uma relação entre o teor na rizosfera e o translocado, este fenômeno poderia ser porque os teores no tecido das plantas são relativamente baixos e não produz diferenças no teor na rizosfera (ARUMUGAM et al., 2018).

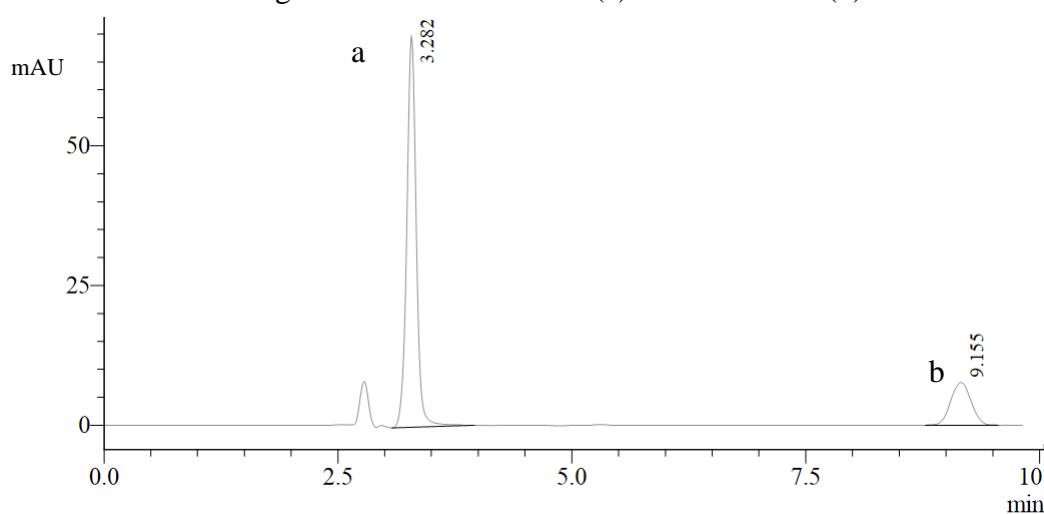
Na tabela 3 é mostrado o comportamento do teor de Cd na rizosfera ao longo do ciclo vegetativo em campo, apresentando variações e sendo o menor e maior teor aos 0 e 60 DAT respectivamente, mas entre os 15 a 45 DAT há uma intermitência nos teores.

A figura 2 mostra os picos do cromatograma da separação de ácidos orgânicos no qual foram identificados o ácido oxálico a um tempo de retenção de 3,28 minutos e o ácido cítrico a um tempo de retenção de 9,15 minutos e na tabela 3 observamos os dados dos teores de ácido oxálico e cítrico presentes na rizosfera para cada DAT. O ácido oxálico esteve presente na rizosfera em todo o ciclo vegetativo em campo e apresentou um comportamento não linear, iniciando com um teor elevado aos 0 DAT (157,14 mg.kg⁻¹) e uma diminuição progressiva aos 30 DAT sendo seu menor teor com 63,88 mg.kg⁻¹, depois teve um aumento até os 60 DAT com 178,75 mg.kg⁻¹. Montiel et al. (2016) apresentaram resultados semelhantes indicando que o ácido oxálico é o mais exsudado pelas plantas.

O ácido cítrico presente apenas ao início do plantio com 147,92 mg.kg⁻¹ sendo seu maior teor e presente também aos 45 DAT com 12,15 mg.kg⁻¹ aos 15, 30 e 60 DAT sendo a

possibilidade que a planta liberou o ácido cítrico por estar sobre estresse. o ácido orgânico não foi detectado, uma situação similar encontrou Piri et al. (2019) concluindo que o ácido cítrico é detectável no solo em diferentes concentrações e etapas e que depende das concentrações de metais no solo. Farid et al. (2020) encontrou que o ácido cítrico é detectado em solos cultivados com milho em diferentes etapas do cultivo e que depende da concentração de metais pesados no solo.

Figura 2 - Perfil Cromatográfico do ácido oxálico (a) e ácido cítrico (b).



A modificação do pH na rizosfera é um indicativo que a planta tem a capacidade de modificar o pH para reter ou liberar Cu, mas também pode ser considerado antagonista dos metais Pb e Cd ao mostrar correlações negativas com eles (tabela 4). Segundo An et al., (2004) esse fenômeno pode estar associado às propriedades do solo como o baixo teor de matéria orgânica e pH, pois a ligação entre a matéria orgânica e cobre pode ser tóxico quando o pH do solo atinge valores menores ou iguais a 5. Otero et al. (2012) encontraram correlação similar para o Cu e pH concluindo que é consistente com o fato de que a oxidação de sulfetos metálicos presentes no material parental leva à liberação de Cu e ao mesmo tempo gera acidificação do médio. Rosselli et al. (2003) indicam que à medida que o pH da rizosfera aumenta o teor de Cu diminui.

O pH na rizosfera tem uma forte correlação com o Zn e na tabela 4 é mostrada a correlação positiva entre o Zn, Pb e Cd. Dados similares apresentam Wang et al. (2019) indicando que as fontes dos metais mencionados (Zn, Pb e Cd) no solo circundante à raiz são semelhantes e correlacionam entre eles, além disso, há probabilidade que a planta possua a capacidade de modificar o pH da rizosfera para poder reter ou liberar o Zn para ser absorvido ou não pela planta.

Tabela 4 - Matriz de correlação de Pearson entre o pH, teores de Cu, Zn, Pb e Cd, ácido oxálico e cítrico da rizosfera e nos tecidos da planta de melão

		Rizosfera						
		pH	Cu	Zn	Pb	Cd	AO*	AC*
Rizosfera	pH	1,00						
	Cu	-0,60*	1,00					
	Zn	0,75	-0,03	1,00				
	Pb	0,86	-0,53	0,66*	1,00			
	Cd	0,76	-0,74	0,42	0,60	1,00		
	AO	-0,12	-0,27	-0,26	-0,29	0,50	1,00	
	AC	-0,91	0,29	-0,91	-0,81	-0,50	0,38	1,00
Raiz	Cu	0,72	-0,07	0,77	0,59	0,24	-0,43	-0,84
	Zn	0,66	-0,23	0,63	0,48	0,70	0,19	-0,58
	Pb	0,13	0,42	0,37	-0,06	-0,15	-0,15	-0,31
	Cd	-0,89	0,31	-0,86	-0,81	-0,45	0,44	0,98
	Pro*	-0,05	0,65	0,39	-0,19	-0,25	-0,10	-0,19
Caulo	Cu	0,05	0,18	0,04	0,17	-0,48	-0,81	-0,21
	Zn	-0,75	0,70	-0,40	-0,55	-0,94	-0,46	0,49
	Pb	-0,85	0,36	-0,76	-0,78	-0,46	0,38	0,88
	Cd	-0,91	0,33	-0,87	-0,81	-0,49	0,38	0,98
	Pro	-0,07	0,70	0,45	-0,13	-0,45	-0,37	-0,26
Folha	Cu	0,43	-0,52	-0,08	0,48	0,14	-0,44	-0,28
	Zn	0,14	-0,16	-0,06	0,39	-0,29	-0,81	-0,19
	Pb	-0,07	-0,50	-0,39	-0,10	0,29	0,51	0,32
	Cd	-0,91	0,33	-0,87	-0,81	-0,49	0,39	0,98
	Pro	0,50	0,25	0,73	0,38	-0,02	-0,51	-0,74
Fruto	Cu	0,11	0,21	0,38	0,34	-0,33	-0,80	-0,37
	Zn	0,38	-0,15	0,39	0,59	-0,06	-0,77	-0,51
	Pb	0,30	-0,03	0,43	0,51	-0,12	-0,76	-0,48
	Cd	0,26	-0,00	0,38	0,47	-0,20	-0,80	-0,45
	Pro	0,30	-0,03	0,41	0,52	-0,14	-0,78	-0,48

*Números em negrito indicam que há correlação significativa a 5%, AO = Ácido oxálico; AC = Ácido Cítrico. Pro = proteína total.

O pH da rizosfera apresentou uma correlação positiva com o Pb (Tabela 4). A correlação significativa entre o Pb e pH são indicativos que a mobilidade e o aumento da biodisponibilidade também estão relacionados às condições ácido-base do sistema rizosférico, como apontam (OTERO et al., 2012). A planta modifica o pH da rizosfera para reter o Pb, além disso, o Pb apresentou uma correlação negativa com o Cu (Tabela 4), indicando que ambos metais têm um comportamento antagônico na rizosfera.

O Cd e Pb têm uma forte correlação positiva e a sua vez estes metais correlacionam positivamente com o pH (Tabela 4) indicando a possibilidade da planta de modificar o pH da rizosfera para a disponibilidade desses metais (Cd e Pb) e de como esses metais são igualmente disponíveis, dependendo do pH. O estudo de Zhang et al. (2019) com mudas de melão a

diferentes pH concluiu que a disponibilidade do Cd está fortemente relacionada ao pH da rizosfera.

Segundo Clemens (2006) o Cd e Zn está associado a um grande excesso de Pb, como observado nos resultados desta pesquisa. A correlação positiva entre Pb com Zn e Cd mostra que possivelmente o teor de Pb aumenta o teor de Zn e Cd na rizosfera. Angelova et al. (2009) em sua pesquisa com plantas da família solanáceas concluiu que o Pb tem um efeito na disponibilidade do metal Cd e Zn.

Na tabela 4 são apresentadas as correlações dos ácidos orgânicos com os metais pesados e pH da rizosfera e observamos que o ácido cítrico apresenta correlação negativa com pH, Zn, Pb e Cd (-0,91, -0,9, -0,81 e -0,50 respectivamente) sendo um indicativo que há uma relação indireta entre os teores do ácido cítrico e os teores dos metais. Pode ser que o aumento do teor de ácido cítrico diminua o pH da rizosfera como descrito por Ma et al. (2020) e, assim, diminui os teores dos metais ou, pode ser uma relação direta entre o ácido cítrico e os metais sendo que o ácido cítrico complexa os metais e assim diminui os teores desses metais. Suanon et al. (2016) e Ma et al. (2019) concluem que a adição de ácido cítrico no solo apresentou uma maior eficiência de remoção de Cd, Zn e Pb.

O ácido oxálico mostrou correlação positiva com o Cd na rizosfera, sendo um indicativo que o Cd promove a liberação do ácido oxálico pelas raízes da planta de melão. Ma et al. (2019; 2020) concluindo que a disponibilidade de Cd pode aumentar com a aplicação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular no solo circundante à raiz.

Pode-se inferir que os teores de proteína na raiz e no caule estão influenciados pelo teor de Cu na rizosfera, os quais apresentam uma correlação positiva (0,65 e 0,70 respectivamente (Tabela 4). Em solos contaminados com metais pesados na Polônia foi demonstrado que os teores de Cu no solo estimularam a atividade da proteína nos tecidos principalmente nos tecidos da raiz em plantas cultivadas com (*Sinapis alba L.*, e *Robinia pseudoacacia L.*) (MARTA et al., 2019).

A correlação entre o teor de proteína no caule e folha e o teor de Zn na rizosfera (0,45 e 0,73 respectivamente) o que indica que os teores de proteína no caule e folha podem ser dependentes do teor de Zn na rizosfera e que a planta utiliza o mesmo mecanismo para reter ou imobilizar o Zn. segundo Marta et al. (2019) em sua pesquisa concluiu que a concentração de proteínas nos brotos e nas raízes foi altamente afetada pelas condições dos metais no solo.

Observamos correlações negativas entre os teores de proteína na folha e os teores de ácido oxálico e cítrico na rizosfera (-0,51 e -0,74 respectivamente), indicando que existe a possibilidade que os ácidos orgânicos têm influência na produção de proteínas na folha e que quando a planta produz ácidos orgânicos diminui a produção de proteínas na folha.

Como observado na folha o teor de proteína no fruto apresentou correlações negativas com os teores dos ácidos oxálicos e cítricos na rizosfera (-0,78 e 0,48 respectivamente) mas também observamos correlações negativas entre os teores de metais pesados no fruto e os teores de ácidos orgânicos na rizosfera, o anterior indica que a planta de melão libera ácido oxálico e cítrico na rizosfera para reduzir os teores de metais pesados no fruto e por conseguinte a atividade da proteína é dependente desse mecanismo.

Estudando a influência do pH da rizosfera nos teores dos metais pesados nos tecidos da planta de melão observamos pelas correlações (tabela 4) que quando o pH é alcalino aumentam os teores de Cu e Zn na raiz e Cu na folha como também diminuem os teores de Cd na raiz, Zn, Pb e Cd no caule e Cd na folha, mas o pH não tem influência nos teores dos metais no fruto.

Observado o teor de ácido oxálico na rizosfera e a correlações que aporta aos teores de metais pesados nos tecidos da planta de melão (tabela 4), notamos que a medida que o teor de ácido oxálico aumenta os teores de Cd na raiz e Pb na folha aumentam e diminuem os teores de Cu e Zn no caule e folha como também diminuem os teores de Cu, Zn, Pb e Cd no fruto, estudos de Montiel et al. (2016) e Chen et al. (2019) mostrando que os ácidos orgânicos exsudados em geral apresentam correlações com os metais Zn e Cd e que na rizosfera, os exsudados das raízes causam sequestro de metais pesados, portanto, influenciam a absorção deles pelas plantas

As correlações entre o teor de ácido cítrico e os teores de metais pesados nos tecidos da planta de melão e observamos que a medida que o ácido cítrico aumenta seu teor na rizosfera diminuem os teores de Cu e Zn na raiz e Zn, Pb e Cd no fruto e aumentam os teores de Cd na raiz, Zn, Pb e Cd no caule e Cd na folha. Schwab et al. (2008) mostra que o ácido cítrico melhora a mobilidade do Pb, Cd e Zn para os tecidos da planta.

4.4 Metais pesados nos tecidos da planta de melão

A análise de variância para os teores de metais pesados nos tecidos da planta, fator de bioacumulação (FBA) e fator de translocação (FT) mostrou diferença significativa para as diferentes partes da planta (raiz, caule, folha e fruto), assim como também para os diferentes períodos de tempo em campo, indicando que o tempo tem um efeito nos teores, absorção e translocação dos metais pesados na planta e que dependendo da parte da planta há significância no teor dos metais. Resultados similares são apresentados no estudo de Bose et al. (2008) mostrando que as concentrações de metais apresentaram variação significativa com estágios sucessivos de crescimento das plantas.

Na tabela 5 é apresentada a comparação das médias dos teores do Cu, onde observamos que, na folha aos 45 DAT com 26,6825 mg.kg⁻¹ é o teor mais elevado de Cu em todo o ciclo do plantio, mas também é notável como ao início do plantio os teores são iguais para todas as partes da planta, aos 15 e 30 DAT a raiz é a parte onde o Cu se acumula em maiores quantidades em relação a toda a planta, logo em torno dos 45 DAT a folha é o órgão que mais acumula o Cu e para o final do cultivo a raiz e a folha com teores estatisticamente iguais e superiores ao caule e fruto que são estatisticamente iguais e inferiores. Yaacob (2016) em culturas de melão de cinco áreas diferentes conclui que a folha e o órgão que acumulou em maior proporção o metal Cu seguido da raiz.

Pesquisas recentes Chandra et al. (2017) mostram dados semelhantes aos desta pesquisa em plantas nativas de um área na china que acumulam maiores teores Cu principalmente nas folha e raiz. Assim a pesquisa Bonanno et al. (2017). semelhantes foram encontradas em tecidos de plantas de área marinas mostrando que as concentrações de Cu foram maiores nas folhas e raízes em comparação ao resto da planta.

O fruto apresentou o maior acúmulo de Cu aos 30 DAT com 1,52 mg kg⁻¹, mas aos 60 DAT que é quando está fisiologicamente maduro e apto para consumo, apresentou um teor mais baixo (0,96 mg kg⁻¹). Além disso o caule é o órgão que menos acumula o Cu podendo indicar que a atividade desse metal no caule é mínima ou que é só um órgão de transição desse metal, indicando que o caule não é um órgão indicador para detectar fitotoxicidade na planta de melão.

Os teores de Cu na planta e na rizosfera encontrados nesta pesquisa não definem a planta de melão como uma planta hiperacumuladora com base em Baker (1989) definindo que

as plantas que apresentam valores maiores de 1000 mg.kg⁻¹ de Cu são hiperacumuladoras, além disso, Arumugam et al. (2018) menciona que plantas em solos não contaminados de Cu apresentaram teores menores comparadas com plantas em solos contaminados indicando que o potencial de uma planta para ser acumuladora depende do teor no solo.

Tabela 5 - Teores médios de Cu, Zn, Pb e Cd nos tecidos da planta de melão amarelo var. Natal

DAT*	Cu mg.kg ⁻¹			
	Raiz	Caule	Folha	Fruto
0	2,01 Ac*	2,01 Acd	2,01 Ac	-----
15	10,15 Aa	2,40 Bbc	2,47 Bc	-----
30	7,80 Aab	3,09 Cab	6,19 Bb	6,91 ABa
45	9,05 Ba	3,40 Ca	26,68 Aa	1,52 Cb
60	6,54 Ab	1,30 Bd	5,29 Ab	0,96 Bc
DAT*	Zn mg.kg ⁻¹			
	Raiz	Caule	Folha	Fruto
0	21,32 Ab	21,32 Aa	21,32 Ab	-----
15	33,88 Aa	16,90 Bb	16,31 Bc	-----
30	26,69 BCab	20,96 Ca	33,81 Ba	43,93 Aa
45	29,53 Bab	15,74 Cb	38,16 Aa	25,49 Bb
60	36,84 Aa	10,17 Cc	18,45 Bbc	17,30 Bc
DAT*	Pb mg.kg ⁻¹			
	Raiz	Caule	Folha	Fruto
0	2,01 Acd	2,01 Aa	1,76 Aa	-----
15	9,66 Aa	0,85 BCb	1,42 Ba	-----
30	2,94 Abc	0,73 Cb	1,21 Ca	2,17 Ba
45	3,99 Ab	0,66 Cb	1,66 Ba	0,93 BCb
60	1,02 Bd	0,73 Cb	1,77 Aa	0,73 Cb
DAT*	Cd mg.kg ⁻¹			
	Raiz	Caule	Folha	Fruto
0	1,81 Aa	1,81 Aa	1,81 Aa	-----
15	0,12 Ab	0,04 Bb	0,04 Bb	-----
30	0,04 ABb	0,03 Bb	0,03 Bb	0,06 Aa
45	0,09 A b	0,07 Ab	0,07 Ab	0,03 Bb
60	0,16 Ab	0,02 Bb	0,04 Bb	0,02 Bb

*DAT: Dias Após Transplântio: comparação pelo teste de Tukey $\alpha=0,05$ (n=4); letras maiúsculas comparam os DAT e letras minúsculas comparam medias para os diferentes órgãos da planta, as medias com diferente letra são estatisticamente diferentes.

Analisando o teor de Zn para cada parte da planta ao longo do ciclo vegetativo em campo (tabela 5), observamos que o fruto aos 30 DAT e raiz aos 60 DAT com 43,93 e 36,84 mg.kg⁻¹ respectivamente e sem significância estatística. Também é observado que os menores teores ao longo do ciclo são apresentados pelo caule e sem significância estatística para todos os teores ao longo do ciclo, a diferença do comportamento do fruto e folha que tiveram os teores variando ao longo do período avaliado.

Na raiz o Zn apresentou teores elevados ao longo do ciclo comprado com as outras partes da planta, sendo indicativo que a planta acumula o Zn em maior proporção na raiz, a diferença do fruto que apresenta um maior teor aos 30 DAT, mas ao final do ciclo o teor

apresentado é baixo. Na folha o Zn tem a sua maior atividade em torno dos 30 e 45 DAT (tabela 5).

A comparação das médias do teor de Pb para cada parte da planta é apresentado na tabela 5 e observasse na raiz os maiores teores em relação às outras partes da planta sendo aos 15 DAT o maior teor com $9,65 \text{ mg.kg}^{-1}$ com uma diminuição do 43,72 % aos 30 DAT e ao final do ciclo (60 DAT) a raiz apresentou o teor mais baixo com uma concentração de $1,02 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Nas culturas frutíferas, o Pb geralmente não se acumula nos frutos (ASHRAF et al., 2019). É notável como a raiz acumula 60,12% mais Pb do que o órgão mais próximo, sendo este um forte indicativo que a planta de melão retém o Pb na raiz como mecanismo de imobilização desse metal.

Na pesquisa de Yoon et al. (2006) menciona que 95% das amostras de plantas nativas da florida, as concentrações de Pb na raiz foram muito maiores do que as do conteúdo de Pb da parte aérea, indicando baixa mobilidade do Pb das raízes para as brotações e imobilização de metais pesados nas raízes.

O metal Pb no caule ao longo do ciclo apresentou um comportamento estável iniciando o ciclo com maior teor ($2,01 \text{ mg.kg}^{-1}$) e no resto do ciclo (15, 30, 45 e 60 DAT) sem significância estatística. A folha no ciclo inteiro mostrou um comportamento estável e estatisticamente igual para todo o período avaliado. No início da formação do fruto (30 DAT) o Pb apresentou o maior teor com $2,16 \text{ mg.kg}^{-1}$ seguido de uma diminuição, sendo estatisticamente iguais aos 45 e 60 DAT com $0,93$ e $0,73 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente.

Observando os teores do Cd para cada órgão ao longo do ciclo (tabela 5) notamos que aos 0 DAT a raiz, caule e folha apresentaram os teores mais elevados e sem significância estatística comparados ao resto do período avaliado, já observando cada parte da planta a raiz é o órgão que mais acúmulo o Cd quando comparado com os outros órgãos da planta de melão. Mori et al. (2009) mostram concentrações de Cd similares na raiz e parte aérea quando as plantas foram expostas a solos contaminados e não contaminados de Cd.

Segundo Zhang et al. (2019) e Shirani et al. (2018) encontraram que a raiz da planta de melão e melancia acumula Cd em maior quantidade que a parte aérea. É possível que o maior teor no início do plantio esteja associado às aplicações de agroquímicos realizadas no período da muda prévio à implantação do plantio. Zhang et al. (2019) em estudo com diferentes valores

de pH em mudas de melão enxertado concluíram que os teores de Cd variaram consideravelmente na muda quando comparado com plantio em campo.

Os dados da comparação de médias do FBA para o Cu em cada órgão da planta são apresentados na tabela 6, na qual, observamos que o FBA para o Cu foi maior na folha aos 45 DAT com um valor de 11,61 uma indicação que é acumuladora para o Cu, além disso a folha aos 30 e 60 DAT apresenta valores de FBA que indicam caratê de acumuladora com 1,46 e 2,70 respectivamente.

Tabela 6 - Valores médios do Fator de Bioacumulação de metais pesados ao longo do ciclo vegetativo e nos diferentes órgãos da planta de melão

Fator de Bioacumulação de Cu				
DAT*	Raiz	Caule	Folha	Fruto
0	0,51 Ac*	0,51 Ab	0,51 Ad	-----
15	2,46 Ab	0,58 Bb	0,60 Bcd	-----
30	2,09 Ab	0,73 Cb	1,46 Bc	1,46 ABa
45	3,73 Ba	1,48 Ca	11,61 Aa	0,66 Cb
60	3,19 Aab	0,64 Bb	2,70 Ab	0,49 Bb
Fator de Bioacumulação de Zn				
0	2,50 Aa	2,50 Aa	2,39 Aa	-----
15	1,23 Ab	0,62 Bb	0,60 Bd	-----
30	1,00 Bcb	0,79 Cb	1,27 Bc	1,66 Aa
45	1,57 Bb	0,83 Cb	2,02 Ab	1,35 Bb
60	1,47 Ab	0,41 Cb	0,71 Bd	0,67 Bc
Fator de Bioacumulação de Pb				
0	0,94 Ab	0,94 Aa	0,82 Aa	-----
15	3,20 Aa	0,32 Bcb	0,56 Bab	-----
30	0,87 Ab	0,22 Cb	0,36 Cb	0,64 Ba
45	1,13 Ab	0,19 Bb	0,47 Bb	0,26 Bb
60	0,28 Bc	0,20 Cb	0,48 Ab	0,20 Cb
Fator de Bioacumulação de Cd				
0	1,34 Aa	1,34 Aa	1,34 Aa	-----
15	0,53 Ab	0,18 Bb	0,16 Bb	-----
30	0,90 ABb	0,52 Bb	0,63 ABb	1,20 Aa
45	0,38 Ab	0,26 ABb	0,26 ABb	0,10 Bb
60	0,29 Ab	0,04 Bb	0,07 Bb	0,03 Bb

*DAT: Dias Após Transplante: comparação pelo teste de Tukey $\alpha=0,05$ (n=4); letras maiúsculas comparam os DAT e letras minúsculas comparam medias para os diferentes órgãos da planta, as medias com diferente letra são estatisticamente diferentes.

As plantas que exibem valores de FBA e FT superiores à unidade são consideradas adequadas para a fitoextração de metais (FITZ et al., 2002). Nesta pesquisa o Cu da raiz tem um caráter acumulador em maior proporção aos 45 e 60 dias com FBA 3,73 e 3,19 respectivamente (tabela 6) e em menor proporção aos 15 e 30 DAT com 2,46 e 2,08

respectivamente, além disso o caule aos 45 DAT com um FBA de 1,48 e o fruto aos 30 DAT com FBA de 1,46 apresentam um caráter acumulador para o Cu.

Zn é translocado da rizosfera para raiz, caule e folha em igual proporção no início do plantio e para a folha aos 45 DAT (tabela 6). Em geral a raiz ao longo do plantio mantém estável o FBA e superior a um ($FBA > 1$) a diferença da folha que apresenta seu maior FBA em torno dos 30 e 45 DAT superior de um e valores baixos aos 15 e 60 DAT com FBA inferior de um. O fruto apresentou valores elevados ($FBA > 1$) aos 30 e 45 DAT, mas uma diminuição significativa aos 60 DAT e o caule ao longo do ciclo apresentou valores baixos do FBA inferiores de um.

Segundo os resultados do FBA do Pb para cada órgão da planta no período avaliado (tabela 6) observamos que a raiz é o único órgão que apresenta valores de FBA superiores a unidade ($FBA > 1$) aos 15 e 45 DAT apresentando 3,19 e 1,13 respectivamente. Para as outras partes da planta se observam valores inferiores à unidade ($FBA < 1$), o fruto não é acumulador do Pb a diferença da raiz que apresenta um potencial para acumular e reter o metal. Chandrasekhar (2019) conclui que o FBA é muito dependente do teor do Pb no solo e que para cada espécie de planta há uma resposta diferente ainda estando no mesmo solo.

Na tabela 6 observamos que a raiz, caule e folha apresentaram a maior relação de Cd translocado da rizosfera, para o resto do período avaliado apresentou uma relação relativamente baixas e inferiores a um ($FBA < 1$), o fruto é o órgão que apresentou a menor relação de translocação do metal Cd ao longo do ciclo de plantio indicando um baixo risco de fitotoxicidade por esse metal.

Os dados do FT do Cu para cada órgão da planta (tabela 7) se observa na folha aos 45 DAT o FT mais elevado com 2,96, mas também, é notável que a folha entre os 30 a 60 DAT é o órgão que em maior proporção transloca o Cu da raiz. Para o caule se observa que o FT é igual estatisticamente ao longo de tudo o ciclo e com FT por baixo de 0,5 o que indica que não tem o potencial para fitoextração para o metal Cu. O fruto apresenta o maior FT aos 30 DAT com 0,90 e em menor proporção e estatisticamente iguais aos 45 e 60 DAT com 0,17 e 0,15 respectivamente.

O FT para o Cu maiores a 1 ($FBA > 1$) são um indicativo que é fitoacumulador para esse metal, mas sendo o Cu um elemento essencial é muito possível que esses fatores elevados

estejam relacionados com a essencialidade de esse elemento para o desenvolvimento da planta mas que um problema de fitotoxicidade (YOON et al., 2006).

Tabela 7 - Valores médios do Fator de Translocação de Cu, Zn, Pb e Cd nos tecidos da planta de melão amarelo var. Natal

DAT*	Fator de Translocação de Cu		
	Caule	Folha	Fruto
15	0,24 Ab*	0,25 Ac	-----
30	0,40 Ba	0,81 Bb	0,90 Aa
45	0,38 Ba	2,96 Aa	0,17 Bb
60	0,20 Bb	0,84 Ab	0,15 Bb
Fator de Translocação de Zn			
15	0,53 Aab	0,51 Ab	-----
30	0,82 Ba	1,30ABa	1,71 Aa
45	0,55 Bab	1,32 Aa	0,89 Bb
60	0,29 Bb	0,51 Ab	0,48 Abc
Fator de Translocação de Pb			
15	0,09 Bc	0,15 Ac	-----
30	0,25 Cb	0,42 Bb	0,74 Aa
45	0,17 Bbc	0,41 Ab	0,24 Bb
60	0,72 Aa	1,76 Aa	0,73 Aa
Fator de Translocação de Cd			
15	0,39 Aab	0,34 Aa	-----
30	0,64 Aa	0,94 Aa	1,43 Aa
45	0,74 Aa	0,76 Aa	0,29 Bb
60	0,15 Ab	0,36 Aa	0,15 Ab

*DAT: Dias Após Transplântio: comparação pelo teste de Tukey $\alpha=0,05$ (n=4); letras maiúsculas comparam os DAT e letras minúsculas comparam medias para os diferentes órgãos da planta, as medias com diferente letra são estatisticamente diferentes.

Na tabela 7 são apresentados os dados das médias do FT do Zn para cada parte da planta no período avaliado. Observamos que a planta transloca o Zn em maior proporção da raiz para a fruto (FT = 1,71) aos 30 DAT e para a folha aos 30 e 45 DAT com FT de 1,30 e 1,32 respectivamente. O caule apresentou um comportamento variável com valores inferiores a um (FT<1). O comportamento do FT no fruto apresentou o maior teor ao início da formação do fruto com FT>1 seguido de uma diminuição significativa e gradual até o final do ciclo sendo FT<1. O FT na folha ao longo do ciclo apresentou um comportamento diferente à folha e caule, onde aos 0 e 60 DAT apresentou os dados menores e inferiores de um e em torno dos 30 e 45 DAT os maiores valores e superiores de um.

Os valores de FBA e FT para o metal Zn superiores a um são um indicativo do potencial que possui a planta como fitoextratora desse metal, mas é provável que esses valores

estejam associados às necessidades fisiológicas do Zn pela planta sendo que os níveis do Zn não superam os níveis fitotóxicos na planta (YOON et al., 2006).

Na tabela 7 são mostrados os dados e comparações para o FT do Pb em cada parte da planta e, observamos o maior valor do FT de 1,76 apresentado pela folha aos 60 DAT além disso é notável que aos 60 DAT o caule e fruto (0,72 e 0,73 respectivamente) são estatisticamente iguais e apresentam os valores mais próximos ao superior, indicando que a planta por algum motivo transloca o Pb para as diferentes partes, possivelmente para evitar um estresse oxidativo nas células da raiz. A maioria dos valores do FT são inferiores a unidade ($FT < 1$) sendo este um indicativo que a planta de melão não é acumuladora desse metal.

Observando o FT do Cd para cada parte da planta em cada período (tabela 7) ao início da formação do fruto (30 DAT) apresentou o único valor superior de um ($FT > 1$) com 1,43, sendo estatisticamente igual à folha aos 30 e 45 DAT e, também ao caule aos 45 DAT. A menor proporção do Cd translocada da raiz foi apresentado aos 60 DAT para caule, folha e fruto (0,15, 0,36 e 0,15 respectivamente). Em geral os FT do Cd são estatisticamente iguais para o ciclo de plantio e a maioria inferiores à unidade indicando que a planta de melão possui baixo risco de acumular e translocar o esse metal. Resultados semelhantes mostra Savvas et al. (2010) em plantas da família solanácea indicando uma restrição apreciável da translocação de Cd da raiz para a parte aérea.

4.5 Proteína nos tecidos vegetais

Estudando as percentagens da proteína em cada órgão ao longo do ciclo vegetativo em campo (tabela 8) se observou que caule e raiz apresentam teores sem significância estatística ao longo do ciclo, mas diferem com a folha e fruto. A folha inicia o plantio com o menor teor de proteína, mas teve um incremento aos 15 DAT com 31,94 % sendo o maior teor em todo o ciclo comparado com os outros órgãos da planta até apresentar uma diminuição aos 60 DAT (16,54%).

O fruto inicia sua atividade fisiologia apresentando o maior teor aos 30 DAT com 26,30 % e diminui gradativamente aos 45 e 60 DAT (11,68 e 8,59 % respectivamente). Também observamos que ao longo do ciclo vegetativo a planta apresentou as maiores percentagens de proteína em torno dos 15 DAT quando comparado com os outros períodos estudados.

Tabela 8 - Teores médios da porcentagem de proteína nos órgãos da planta de melão amarelo var. Natal

DAT*	Raiz	Caule	Folha	Fruto
	Proteína %			
0	10,19 Ab	10,19 Ac	10,19 Ad	0,00 Bd
15	15,71 Ba	15,71 Ba	31,94 Aa	0,00 Cd
30	11,16 Bb	13,08 Bb	25,24 Ab	26,29 Aa
45	9,45 Cb	9,98 Cc	22,75 Ab	11,68 Bb
60	8,84 Bb	8,40 Bc	16,54 Ac	8,58 Bc

*DAT: Dias Após Transplântio: comparação pelo teste de Tukey $\alpha=0,05$ (n=4); letras maiúsculas comparam os DAT (linhas) e letras minúsculas comparam medias para os diferentes órgãos da planta (coluna), as medias com diferente letra são estatisticamente diferentes.

4.6 Relação entre os metais pesados e proteína dos tecidos, ácidos orgânicos de baixo peso da rizosfera

Observando as correlações entre os FT dos metais em estudo (tabela 9) notamos correlação positiva entre Cu, Zn e Cd, este fato é indicativo que esses metais são translocados da raiz para a parte aérea da planta em proporções similares ou que a medida um deles aumente sua translocação os outros também aumentam a translocação. Ashraf et al. (2019) estudando a influência do Zn na translocação do Cd conclui que o Cd é translocado para a planta sendo influenciado pelo Zn mesmo sem o Cd considerado elemento não essencial para as plantas.

Tabela 9 - Matriz de correlação de Person do Fator de Translocação de Cu, Zn, Pb e Cd na planta de melão

	Cu	Zn	Pb	Cd
Cu	1,00			
Zn	0,59**	1,00		
Pb	0,17	0,09	1,00	
Cd	0,37*	0,67**	0,05	1,00

**Indica que há correlação significativa a 1%; * indica que há correlação significativa a 5%.

O fato que o FT do Pb não apresente correlação com nenhum dos outros FT é indicativo que o metal Pb é retido pela raiz e pouco translocado para a parte aérea. Segundo Bose et al. (2008) o Pb e Zn apresentam antagonismo o que afeta adversamente a translocação do Pb das raízes para a parte aérea da planta.

Tabela 10 -. Matriz de correlação de Pearson para teor de metais pesados e proteína nos tecidos da planta de melão.

		Raiz					Caule					Folha					Fruto				
		Cu	Zn	Pb	Cd	Pro	Cu	Zn	Pb	Cd	Pro	Cu	Zn	Pb	Cd	Pro	Cu	Zn	Pb	Cd	Pro
Raiz	Cu	1,00																			
	Zn	0,54	1,00																		
	Pb	0,66	0,25	1,00																	
	Cd	-0,84	-0,54	-0,31	1,00																
	Pro	0,52	0,32	0,88	-0,15	1,00															
Caule	Cu	0,48	-0,17	0,28	-0,31	0,18	1,00														
	Zn	-0,26	-0,67	0,10	0,43	0,24	0,50	1,00													
	Pb	-0,71	-0,46	-0,17	0,84	-0,05	-0,12	0,50	1,00												
	Cd	-0,84	-0,57	-0,30	1,00	-0,16	-0,26	0,47	0,84	1,00											
	Pro	0,55	0,04	0,83	-0,24	0,89	0,37	0,44	-0,13	-0,22	1,00										
Folha	Cu	0,36	0,02	-0,07	-0,36	-0,37	0,58	-0,18	-0,39	-0,33	-0,31	1,00									
	Zn	0,24	-0,23	-0,22	-0,28	-0,34	0,80	0,29	-0,28	-0,24	-0,12	0,78	1,00								
	Pb	-0,29	-0,14	-0,23	0,33	-0,42	-0,33	-0,34	0,31	0,30	-0,45	0,08	-0,20	1,00							
	Cd	-0,85	-0,57	-0,31	1,00	-0,16	-0,26	0,47	0,84	1,00	-0,23	-0,33	-0,24	0,31	1,00						
	Pro	0,87	0,35	0,80	-0,74	0,70	0,46	0,00	-0,61	-0,72	0,76	0,11	0,10	-0,53	-0,73	1,00					
Fruto	Cu	0,18	-0,15	-0,24	-0,40	-0,12	0,45	0,35	-0,35	-0,36	0,17	0,07	0,60	-0,49	-0,36	0,25	1,00				
	Zn	0,28	-0,03	-0,35	-0,54	-0,35	0,48	0,07	-0,53	-0,51	-0,08	0,40	0,76	-0,33	-0,51	0,20	0,91	1,00			
	Pb	0,26	-0,00	-0,34	-0,50	-0,27	0,45	0,13	-0,47	-0,47	0,00	0,25	0,68	-0,42	-0,47	0,21	0,95	0,97	1,00		
	Cd	0,25	-0,11	-0,29	-0,49	-0,26	0,50	0,18	-0,45	-0,45	0,03	0,28	0,71	-0,37	-0,45	0,23	0,94	0,95	0,95	1,00	
	Pro	0,26	-0,04	-0,33	-0,51	-0,27	0,46	0,14	-0,48	-0,48	0,00	0,27	0,70	-0,40	-0,47	0,21	0,96	0,99	0,99	0,96	1,00

Números em negrito indica que há correlação significativa a 5%; Pro = proteína.

Observamos na tabela 10 que os teores de proteína na raiz apresentam correlação positiva com o teor de Cu e Pb na raiz (0,52 e 0,88 respectivamente). As raízes que permaneceram em contato direto com metais pesados, de modo aumenta os teores de proteínas que complexam metais (MARTA, 2019). O mencionado anteriormente é indicativo que a planta de melão utiliza as proteínas como mecanismo para reter os metais Cu e Pb na raiz, mas também o teor de Cu da raiz apresentou correlação positiva com o teor de Pb na raiz (0,66) o que indica que estes metais estão amplamente relacionados com as proteínas.

É provável que a relação entre a Cu e a proteína esteja vinculada a que o Cu forma parte de enzimas (RAIMUNDO et al., 2010) e a correlação positiva entre a proteína da raiz e o Pb na raiz esteja relacionada ao mecanismo de defesa das plantas ao estresse de metais pesados complexando os metais com proteínas.

Se observa uma correlação positiva (0,44) entre o teor de proteína no caule e o teor de Zn no caule (tabela 10) essa correlação poderia estar relacionada a que o Zn é um componente estrutural de muitas proteínas e metaloenzimas (ALEXANDRE et al. 2012), também o Zn é um elemento na regulação da expressão gênica (DE et al., 2008) o anterior explica que a planta utiliza as proteínas no caule para reter o metal Zn ou que a planta utiliza o Zn para formar proteínas.

Se observa uma correlação negativa entre os teores de proteína na folha e os teores de Pb e Cd na folha (-0,53 e -0,73 respectivamente) indicando que na folha as proteínas não estão implicadas no mecanismo de reter os metais Pb e Cd, mas é possível que teores elevados de Pb e Cd diminuam os teores de proteína na folha (tabela 10). As alterações nos níveis de proteína fotossintética podem ser interpretadas como consequências da contaminação por metais (SORRENTINO et al., 2018). Em tecidos novos e raízes, observou-se uma diminuição significativa no teor total de proteínas em plantas cultivadas em solo contaminado (MARTA, 2019).

No fruto os teores de proteína apresentaram correlação positiva com os teores de Cu, Zn, Pb e Cd (0,96, 0,99, 0,99 e 0,96 respectivamente) além disso, houve correlações positivas entre todos os teores de metais pesados nos tecidos do fruto (tabela 10), indicando que a atividade da proteína no fruto está muito influenciada com os teores de metais e que há

possibilidade que as proteínas retenham ou complexem os metais para evitar estresses nos tecidos do fruto.

Os teores do metal Cd nos tecidos vegetais da planta de melão tem uma correlação positiva entre os órgãos da raiz, caule e folha, mas quando observado no fruto a relação é inversa, indicando que a planta de melão acumula o Cd nas partes não comestíveis possivelmente como mecanismo de retenção e impedir o acúmulo no fruto. Em experimentos com plantas de arroz em solos com baixos níveis de Cd, constatou-se que o Cd é pouco translocado para os frutos (Cai et al., 2019), resultado similar ao encontrado neste estudo.

Quando há teores elevados de Cu e Zn na raiz diminuem os teores de Pb e Cd no caule e os teores de Cd na folha, observado pelas correlações negativas (tabela 10) e confirmado experimentalmente também por Chen et al. (2018), os quais concluíram que o Cu e Zn reduzem amplamente a toxicidade de Cd em *Catharanthus roseus*.

5 CONCLUSÕES

Pelos dados obtidos nesta pesquisa e nas condições ambientais de solo e manejo agronômico da cultura concluímos que:

- 1) Os teores de proteína nos tecidos da planta de melão amarelo var. Natal têm uma influência no acúmulo e retenção dos metais pesados (Cu, Zn, Pb e Cd) nos diferentes órgãos da planta (raiz, caule, folha e fruto) tendo a possibilidade de diminuir o teor ou complexar os metais.
- 2) Tanto os teores de proteína nos tecidos da planta como os teores de ácido oxálico e cítrico liberados pela planta para a rizosfera têm uma influência na absorção, acúmulo e translocação dos metais Cu, Zn, Pb e Cd nos diferentes órgãos da planta ao longo do ciclo do cultivo.
- 3) O Neossolo Quartzarênico estudado não apresentou níveis fitotóxicos de metais pesados (Cu, Zn, Pb e Cd) independente da aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas para a produção de melão amarelo var. natal.

REFERENCIAS

- ALEXANDRE, JULIANA R., et al. "Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo." **Natureza on line** 10.1 (2012): 23-28.
- ALLEONI, L. R. F; MELLO, J. W. V; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. F; ALLEONI, L. R. F. (ed). Química e mineralogia do solo: Aplicações. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2009. Parte II. v.2, p.69-129.
- ALLOWAY, B. J. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. **Springer Science & Business Media**, 2012. ISBN 9400744706.
- ALLOWAY, B. J.; JACKSON, A. P.; MORGAN, H. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. **Science of the Total Environment**, v. 91, n. C, p. 223–236, 1990.
- AN, Y. J. et al. Combined effect of copper, cadmium, and lead upon *Cucumis sativus* growth and bioaccumulation. **Science of the Total Environment**, v. 326, n. 1–3, p. 85–93. 2004.
- ANGELOVA, V. R.; BABRIKOV, T. D.; IVANOV, K. I. Bioaccumulation and Distribution of Lead, Zinc, and Cadmium in Crops of Solanaceae Family. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 40, n. 13–14, p. 2248–2263. 2009.
- ARUMUGAM, G. et al. Bioaccumulation and translocation of heavy metals in mangrove rhizosphere sediments to tissues of *Avicenia marina* – A field study from tropical mangrove forest. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, p. 272–279. 2018.
- ASHRAF, S. et al. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety. Academic Press**. 2019.
- AYDINALP, C.; MARINOVA, S. Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.12, p. 629-633, 2003.
- BAKER, A. J. M. Terrestrial Higher Plants Which Hyperaccumulate Metallic Elements, A Review of Their Distribution, **E Agromining-Phytomining View project Metal and Metalloid Hyperaccumulator Plants View project**. 1989. Disponível em: [/https://www.researchgate.net/publication/247713966/](https://www.researchgate.net/publication/247713966/). Acesso em: 5 nov. 2019.
- BARCELÓ, J; POSCHENRIEDER, C. H. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, v. 2, p. 345- 361, 1992.
- BONANNO, G.; BORG, J. A.; DI MARTINO, V. Levels of heavy metals in wetland and marine vascular plants and their biomonitoring potential: A comparative assessment. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 796–806. 2017.
- BOSE, S. et al. Translocation of metals in pea plants grown on various amendment of electroplating industrial sludge. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4467–4475. 2008.
- CAI, Y. et al. Mechanisms and uncertainties of Zn supply on regulating rice Cd uptake. **Environmental Pollution**, v. 253, p. 959–965. 2019.

CARVALHO, C. Anuário brasileiro da fruticultura. Santa Cruz do Sul: **Editora Gazeta Santa Cruz**, 2017. 88 p

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2ªed.rev. Campinas: Editora Unicamp, 2003.

CHANDRA, R.; YADAV, S.; YADAV, S. Phytoextraction potential of heavy metals by native wetland plants growing on chlorolignin containing sludge of pulp and **paper industry**. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 134–145. 2017.

CHANDRASEKHAR, C.; RAY, J. G. Lead accumulation, growth responses and biochemical changes of three plant species exposed to soil amended with different concentrations of lead nitrate. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, p. 26–36. 2019.

CHEN, Q. et al. Differential responses to Cd stress induced by exogenous application of Cu, Zn or Ca in the medicinal plant *Catharanthus roseus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, p. 266–275. 2018.

CHEN, X. W. et al. Arbuscular mycorrhizal fungi and the associated bacterial community influence the uptake of cadmium in rice. **Geoderma**, v. 337, p. 749–757. 2019.

CLEMENS, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. **Biochimie**. 2006.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”, **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Acesso em: Outubro de 2019

DE, M. et al. Cadmium toxicity and tolerance in plants (Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas) **Drought stress View project Crop and Weed Management/Physiology View project**. 2008. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/246044549/>. Acesso em: 29 nov. 2019.

DEMIREVSKA-KEPOVA, K.; SIMOVA-STOILOVA, L.; STOYANOVA, Z.; HOLZER, R.; FELLER, U. Biochemical changes in barely plants after excessive supply of copper and manganese. **Environmental and Experimental Botany**, 52 (2004), pp. 253-266.

EBBS, S. D.; KOCHIAN, L. V. Toxicity of zinc and copper to Brassica species: implications for phytoremediation. **Journal of Environmental Quality**, 26 (1997), pp. 776-781.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 3.ed. rev. e ampl. **Brasília: Embrapa**, 2017. 573 p.

FARID, M. et al. Efficacy of *Zea mays* L. for the management of marble effluent contaminated soil under citric acid amendment; morpho-physiological and biochemical response. **Chemosphere**, v. 240. 2020.

FITZ, W. J.; WENZEL, W. W. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: Fundamentals and potential application to phytoremediation. **Journal of Biotechnology**, v. 99, n. 3, p. 259–278. 2002.

FONTES, R. L. S.; COX, F. R. Zinc toxicity in soybean grown at high iron concentration in nutrient solution. **Journal of Plant Nutrition**, 21 (1998), pp. 1723-1730.

GEE, G. W., BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. **Madison, Soil Science Society of America**, p. 383-412, 1986

GESSESSE, T. A.; KHAMZINA, A. How reliable is the Walkley-Black method for analyzing carbon-poor, semi-arid soils in Ethiopia? **Journal of Arid Environments**, v. 153, p. 98-101, 1 jun. 2018.

GOMES, M. P.; MARQUES; NOGUEIRA, M. O. G.; SILVA, G. H.; CASTRO, E. M.; SOARES, A. M. Effects of tailings from zinc industry in the anatomy and growth of young plants of *Salix humboldtiana* Willd. (willow). **Hoehnea**. 2011;38(1):135-42.
<http://dx.doi.org/10.1590/S2236-89062011000100012>.

GONÇALVES H, et al. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5 ed., rev. e ampl. Brasília, DF : **Embrapa**, 2018 ISBN 978-85-7035-817-2

GRILL, E.; LOFFLER, S.; WINNACKER, E. L.; ZENK, M. H. PHYTOCHELATINS, the heavy metal binding peptides of plants, are synthesized from glutathione by a specific γ -glutamyl-cysteine dipeptidyl transpeptidase (phytochelatase). **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. 1989;86(18):6838-42.

HEGEDUS, A.; ERDEI, S.; HORVATH, G. Comparative studies of H₂O₂ detoxifying enzymes in green and greening barley seedlings under cadmium stress. **Plant Science**, 160 (2001), pp. 1085-1093.

HOSSAIN, M. A.; PIYATIDA, P.; SILVA, J. A. T.; FUJITA, M. molecular mechanism of heavy metal toxicity and tolerance in plants: central role of glutathione in detoxification of reactive oxygen species and methylglyoxal and in heavy metal chelation. **Journal of Botany**. 2012; 1:1-37.

Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará (IPECE). Ceará em Mapas. 2007 Disponível em: /<http://www2.ipece.ce.gov.br/atlas/> Acesso em fev 2019.

LEE, C. W.; CHOI, J. M.; PAK, C. H. Micronutrient toxicity in seed geranium (*Pelargonium × hortorum* Baley). **Journal of the American Society for Horticultural Science**, 121 (1996), pp. 77-82.

LEWIS, S.; DONKIN, M. E.; DEPLEDGE, M. H. Hsp70 expression in *Enteromorpha intestinalis* (Chlorophyta) exposed to environmental stressors. **Aquatic Toxicology**, 51 (2001), pp. 277-291.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química nova na escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LORENZ, S.E.; HERMON, R.E.; McGRATH, S.P. Differences between soil solution obtained from rhizosphere and nonrhizosphere soil by water displacement and soil centrifugation. **European Journal of Soil Science**, v.45, p. 431-438, 1994.

- LU, A. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v. 425, p. 66-74, 2012. ISSN 0048-9697.
- MA, H. et al. Elucidation of the mechanisms into effects of organic acids on soil fertility, cadmium speciation and ecotoxicity in contaminated soil. **Chemosphere**, v. 239. 2020.
- MA, H. et al. The activation and extraction systems using organic acids and *Lentinus edodes* to remediate cadmium contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 255. 2019.
- MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. London: **Academic press**, 1995. 889p.
- MARTA, J.; RORAT, A.; GROBELAK, A. Enzymatic assays confirm the toxicity reduction after manure treatment of heavy metals contaminated soil. **South African Journal of Botany**, v. 124, p. 47–53. 2019.
- MATHIVANAN, K.; RAJARAM, R. Tolerance and biosorption of cadmium (II) ions by highly cadmium resistant bacteria isolated from industrially polluted estuarine environment. **Indian Journal of Geo-Marine Sciences**, v. 43, n. 4, p. 580–588, 2014.
- MENCH, M.; MARTIN, M. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tobaccum* L., and *Nicotiana rustica* L. **Plant and Soil**, v. 132, p. 187-196, 1991.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.; MURAOKA, T.; CARMO, C. A. F. S.; MELLO, W. J. Análise química de tecido vegetal. In: Fabio Cesar da Silva. (Org.). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2ed. Brasília: **Embrapa Informação Tecnológica**, 2009, v. 1, p. 191-234
- MOHANPURIA, P.; RANA, N. K.; YADAV, S. K. Cadmium induced oxidative stress influence on glutathione metabolic genes of *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze. **Environmental Toxicology**, 22 (2007), pp. 368-374.
- MONTIEL-ROZAS, M. M.; MADEJÓN, E.; MADEJÓN, P. Effect of heavy metals and organic matter on root exudates (low molecular weight organic acids) of herbaceous species: An assessment in sand and soil conditions under different levels of contamination. **Environmental Pollution**, v. 216, p. 273–281. 2016.
- MORI, S. et al. Xylem loading process is a critical factor in determining Cd accumulation in the shoots of *Solanum melongena* and *Solanum torvum*. **Environmental and Experimental Botany**, v. 67, n. 1, p. 127–132. 2009.
- MOTA, J. C. A. et al. Mineralogical attributes of three soils under melon cultivation in the Apodi Tableland, Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 3, p. 445-454, 2007. ISSN 0100-0683.
- MUSTAFA, G.; KOMATSU, S. Toxicity of heavy metals and metal-containing nanoparticles on plants. **Biochimica et Biophysica Acta**. 2016;1864(8):932-44.
- OTERO, X. L. et al. Micronutrients and toxic trace metals in the bulk and rhizospheric soil of the spontaneous vegetation at an abandoned copper mine in Galicia (NW Spain). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 112, p. 84–92. 2012.

PIRI, M.; SEPEHR, E.; RENGEL, Z. Citric acid decreased and humic acid increased Zn sorption in soils. **Geoderma**, v. 341, p. 39–45. 2019.

RAIMUNDO, J. et al. Association of Zn, Cu, Cd and Pb with protein fractions and sub-cellular partitioning in the digestive gland of *Octopus vulgaris* living in habitats with different metal levels. **Chemosphere**, v. 81, n. 10, p. 1314–1319. 2010.

RAUSER, W. E. Structure and function of metal chelator produced by plants. **Cell Biochemistry and Biophysics**. 1999;31(1):19-48.

REDDY, A. M.; KUMAR, S. G.; JYONTHSNAKUMARI, G.; THIMMANAIK, S.; SUDHAKAR, C. Lead induced changes in antioxidant metabolism of horsegram (*Macrotyloma uniflorum* (Lam.) Verdc.) and bengalgram (*Cicer arietinum* L.). **Chemosphere**, 60 (2005), pp. 97-104.

ROSSELLI, W.; KELLER, C.; BOSCHI, K. Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil. **Plant and Soil**, v. 256, n. 2, p. 265–272. 2003.

SAGNER, S.; KNEER, R.; WANNER, G.; COSSON J. P.; DEUS-NEUMANN, B.; ZENK, M. H. Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebertia acuminata*. **Phytochemistry**. 1998;47(3):339-47. [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9422\(97\)00593-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9422(97)00593-1). PMID:9433812.

SALT, D. E.; PRINCE, R. C.; PICKERING, I. J.; RASKIN, I. Mechanisms of cadmium mobility and accumulation in Indian mustard. **Plant Physiology**, 109 (1995), pp. 1427-1433.

SARWAR, N. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. **Chemosphere**, v. 171, p. 710-721, 2017. ISSN 0045-6535.

SAVVAS, D. et al. Amelioration of heavy metal and nutrient stress in fruit vegetables by grafting. **Scientia Horticulturae**. 2010.

SCHWAB, A. P.; ZHU, D. S.; BANKS, M. K. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. **Chemosphere**, v. 72, n. 6, p. 986–994. 2008.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17 (2005), pp. 35-52.

SHAW, A.J. Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary aspects. **New York, CRC Press**, p. 355, 1989.

SHIRANI BIDABADI, S.; ABOLGHASEMI, R.; ZHENG, S.-J. Grafting of watermelon (*Citrullus lanatus* cv. Mahbubi) onto different squash rootstocks as a means to minimize cadmium toxicity. **International Journal of Phytoremediation**, v. 20, n. 7, p. 730–738. 2018.

SILVA et al. Determinação de ácidos orgânicos na rizosfera de cafeeiro por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) 2002. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/304109278_Determinacao_de_acidos_organicos_de_baixo_peso_molecular_na_rizosfera_de_cafeeiro_por_cromatografia_liquida_de_alta_eficiencia_CLAE/. Acesso em: 27 jan. 2020.

- SILVA, L. S. et al. Heavy metal contents in Latosols cultivated with vegetable crops1. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 46, p. 391-400, 2016.
- SORRENTINO, M. C. et al. Performance of three cardoon cultivars in an industrial heavy metal-contaminated soil: Effects on morphology, cytology and photosynthesis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 351, p. 131–137. 2018.
- STADTMAN, E. R.; OLIVER, C. N. Metal-catalyzed oxidation of proteins. **Journal of Biological Chemistry**, 266 (1991), pp. 2005-2008.
- SUANON, F. et al. Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 341–347. 2016.
- TAITI, C.; GIORNI, E.; COLZI, I.; PIGNATTELLI, S.; BAZIHIZINA, N.; BUCCIANTI, A.; LUTI, S.; PAZZAGLI, L.; MANCUSO, S.; GONNELLI, C. Under fungal attack on a metalliferous soil: ROS or not ROS, Insights from *Silene paradoxa* L. Growing under copper stress. **Environmental Pollution**. 2016; 210:282-92.
- TEIXEIRA, R. A.; DE SOUZA, E. S.; RODRIGUES FERNANDES, A. Elementos potencialmente tóxicos e índices de poluição em solos e sedimentos do garimpo de Serra Pelada, Brasil. **Ciencia del suelo**, v. 35, n. 2, p. 377-384, 2017. ISSN 1850-2067.
- THOMAS, F.; MALICK, C.; ENDRESZL, E. C.; DAVIES, K. S. Distinct responses to copper stress in the halophyte, *Mesembryanthemum crystallinum*. **Physiologia Plantarum**, 102 (1998), pp. 360-368.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, **soils and oils**. 1998. Revision 1 Feb 2007. 30p.
- USMAN, A. R. A; KUZUYAKOV, Y; STAHR, K. Sorption, desorption, and immobilization of heavy metals by artificial soil. MSc. thesis, **University of Hohenheim, Stuttgart**, 2008.
- VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils. **Chemosphere**, v.119, p.190-198, 2015.
- WAGNER, G. J. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. **Advances in Agronomy**. 1993;51>173-212.
- WANG, Z.; LIU, X.; QIN, H. Bioconcentration and translocation of heavy metals in the soil-plants system in Machangqing copper mine, Yunnan Province, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 200, p. 159–166. 2019.
- WARNE, M. S.; HEEMSBERGEN, D.; STEVENS, D.; MCLAUGHLIN, M.; COZENS, G.; WHATMUFF, M.; BROOS, K.; BARRY, G.; BELL, M.; NASH, D.; PRITCHARD, D.; PENNEY, N. Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 27 (2008), pp. 786-792.
- WÓJCIK, A; TUKIENDORF. Phytochelatin. synthesis and cadmium localization in wild type of *Arabidopsis thaliana*. **Plant Growth Regulation**, 44 (2004), pp. 71-80.

YAACOB, A. Determination of Metals Contamination in Rock Melon (*Cucumis melo*) and Coco Peat. 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/306119645/>. Acesso em: 27 nov. 2019.

YOON, J. et al. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. **Science of the Total Environment**, v. 368, n. 2–3, p. 456–464, 15 set. 2006.

ZALIDIS, G.; BARBAYIARINIS, N.; THEODORA, M. Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios delta of northern Greece. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 30, p. 817-827, 1999.

ZHANG, J. et al. Variations in pH significantly affect cadmium uptake in grafted muskmelon (*Cucumis melo* L.) plants and drive the diversity of bacterial communities in a seedling substrate. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 139, p. 132–140. 2019.