

VI-091 - OTIMIZAÇÃO DA FITOEXTRAÇÃO DE CÁDMIO DE UM ARGILOSO VERMELHO AMARELO APÓS A APLICAÇÃO DE SILICATO

Karina Patrícia Vieira da Cunha⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade Federal Rural de Pernambuco. Doutora em Agronomia (Ciência do Solo) pela Universidade Federal Rural de Pernambuco. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Agrônomo pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas) pela Universidade Federal de Viçosa – MG. Doutor em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas) pela Universidade Federal de Viçosa – MG. Professor Associado I do Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Airon José da Silva

Engenheiro Agrônomo pela Universidade Federal Rural de Pernambuco. Doutorando em Agronomia (Ciência do Solo) pela Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Endereço⁽¹⁾: Av. Senador Salgado Filho S/N. Campus Universitário Lagoa Nova - Natal-RN - CEP: 59072-970 - Brasil - Tel: (84) 3215-3775 - e-mail: cunhakpv@yahoo.com.br

RESUMO

A fitoextração é uma técnica promissora para recuperação de áreas degradadas, quando o que se objetiva é a remoção dos metais pesados em áreas contaminadas. Aplicações de Si em solos contaminados por metais pesados podem ser uma alternativa para reduzir a concentração de metais no solo e permitir o crescimento de plantas durante programas de fitoextração. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de silício na fitoextração de Cd de um Argiloso Vermelho Amarelo contaminado, utilizando plantas de milho. Após aplicação das doses de 100 e 200 mg kg⁻¹ de Si, foram observados aumento na acumulação de Cd nas plantas e redução da disponibilidade de Cd no solo, mesmo não ocorrendo alteração do pH do solo. A redução dos efeitos fitotóxicos de Cd foram independentes do efeito do silicato de cálcio sobre o pH do solo, indicando que o efeito amenizante do Si pode ser atribuído, não somente a imobilização de Cd no solo, mas também a efeitos benéficos a planta. O potencial do Si na amenização da fitotoxicidade de metais pesados pôde ser demonstrado por sua capacidade de aumentar a produção de biomassa, absorção e acumulação de Cd na parte aérea de milho, características que podem ser utilizadas para acelerar e otimizar o processo de fitoextração visando a recuperação e/ou remediação de solos contaminados por metais pesados. Este efeito é de grande interesse em estudos de fitoextração, nos quais a redução da fitotoxicidade com simultâneo aumento da acumulação de metais é desejável.

PALAVRAS-CHAVE: Silício, metais pesados, fitorremediação e biodisponibilidade.

INTRODUÇÃO

Dentre as diferentes substâncias e elementos que podem contaminar o solo, os metais pesados têm merecido especial atenção, devido a sua alta persistência no ambiente e toxicidade aos organismos vivos. A contaminação do solo com metais pesados é um problema global e o desenvolvimento de técnicas de remediação desses solos é de grande interesse. As plantas podem ser uma alternativa, especialmente pela técnica de fitoextração. Esse processo está baseado no princípio de que as plantas absorvem naturalmente elementos necessários ao seu desenvolvimento, e, pelas mesmas vias, metais pesados (Cunningham e Ow, 1996), transferindo-os do solo para a parte aérea, a qual pode ser removida da área poluída (Nascimento e Xing, 2006).

O conceito de utilizar plantas para remediação de ambientes contaminados não é novo. Há 300 anos, plantas foram utilizadas para o tratamento de águas residuais na Alemanha (Accioly e Siqueira, 2000). Ao longo das últimas décadas, muitos trabalhos têm apontado a fitoextração como uma técnica bastante promissora para recuperação de solos contaminados (Cunningham e Ow, 1996; Lasat, 2000; Nascimento e Xing, 2006). Esta alternativa apresenta como principais vantagens a redução de custos e a possibilidade de recuperar extensas áreas contaminadas. O resíduo gerado no processo de fitoextração (tecido vegetal) pode ser processado com

segurança, sendo o volume de material tóxico produzido, uma fração do que é gerado por outras técnicas de remediação (Accioly e Siqueira, 2000).

Para se ter uma idéia, os custos da fitoextração são duas a quatro vezes menores do que os custos para escavação e aterramento do solo contaminado. Utilizando-se fitoextração para limpar um hectare de solo em profundidade de 50 cm, o custo será de US\$ 60.000-100.000, comparado com pelo menos US\$ 400.000 para escavação e armazenamento do solo (Lasat, 2000), e US\$ 100.000 - 250.000 para cobertura do solo (Schnoor, 2002). Na fitoextração, uma vez que os íons metálicos tenham sido absorvidos e concentrados nos tecidos das plantas, a biomassa é colhida, seca e calcinada para reciclagem ou estocagem (Accioly e Siqueira, 2000).

Quanto aos limites da fitoextração, pode-se citar como mais importante o fato de sua aplicação ser dependente do nível de contaminação local, visto que os solos com alta contaminação não suportam o crescimento de plantas. A aplicação ao solo de substâncias básicas como agentes complexantes, carbonatos (CO_3^{2-}) e silicatos (SiO_3^{2-}) são considerados importantes medidas para a amenização da contaminação do solo (Paim et al, 2006). Esses amenizantes convertem as frações solúveis e trocáveis dos metais em frações mais estáveis, diminuindo assim a disponibilidade dos metais às plantas. A redução da biodisponibilidade de metais no solo tratado com amenizantes possibilita o estabelecimento de vegetação em áreas contaminadas, permitindo o emprego de técnicas de fitoextração. As alterações das formas dos metais no solo pela aplicação de amenizantes são atribuídas a processos de precipitação, humificação e transformações redox.

O silício (Si), apesar de não ser essencial às plantas, tem demonstrado efeitos benéficos no crescimento e desenvolvimento de espécies submetidas a estresses bióticos e abióticos (Epstein, 1999; Liang, 2007). Diversos trabalhos têm avaliado o efeito amenizantes do Si na toxicidade de metais pesados em espécies como milho, arroz, sorgo, cevada, trigo, feijão e pepino, verificando aumento significativo da tolerância a metais como Cd, Zn, Cu e Mn (Neumann e Nieten, 2001; Cunha et al., 2008; Cunha e Nascimento, 2009; Liang et al., 2005). Embora não se conheça completamente o mecanismo empregado, a amenização do Si na fitotoxicidade de metais é atribuída tanto a efeitos do Si no solo como no interior das plantas (Liang, 2007; Cunha et al., 2008; Cunha e Nascimento, 2009).

No solo, semelhante ao CO_3^{2-} , os ânions SiO_3^{2-} , combinam-se com os íons H^+ disponíveis na solução do solo aumentando o pH e diminuindo a atividade química por precipitação de metais na forma de hidróxidos (Paim et al., 2006). Além disso, de acordo com Dietzel (2000), a incorporação de silicatos promove a polimerização de compostos silicatados, potenciais ligantes para a formação de complexos insolúveis com os metais pesados, o que representa um benefício adicional em relação à adição de carbonatos em solo contaminados (Paim et al., 2006). Na planta, por sua vez, o Si exerce papel importante na manutenção dos processos fisiológicos e da integridade estrutural e funcional da membrana plasmática. A co-precipitação do Si-metal na parede celular, o aumento da compartimentalização de metais no vacúolo e a inibição da absorção e translocação de metais da raiz para a parte aérea tem sido considerados mecanismos internos da amenização da fitotoxicidade de metais pesados pelo Si (Liang, 2007).

Si apresenta um alto potencial de aplicação em programas de recuperação de áreas degradadas, uma vez que aumenta a capacidade de plantas acumularem metais em seus tecidos, principalmente na parte aérea, colaborando para a técnica de fitorremediação de metais pesados em solos contaminados. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de silício na fitoextração de Cd de um Argiloso Vermelho Amarelo contaminado, utilizando plantas de milho.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em casa de vegetação utilizando-se amostras superficiais (0-20 cm) de um Argiloso Vermelho-Amarelo, cujas características químicas e físicas estão apresentadas na Tabela 1 (EMBRAPA, 1999).

Tabela 1: Caracterização física e química do Argiloso Vermelho Amarelo utilizado no experimento

pH	$\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$	Al^{3+}	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	P	CO	Areia	Silte	Argila
	cmolc dm ⁻³						mg dm ⁻³		g kg ⁻¹		
4,9	2,40	0,92	0,17	0,08	0,97	0,08	9	3,45	628	32	340

O solo foi contaminado com a dose de 10 mg kg^{-1} de Cd, consideradas níveis tóxicos no solo em estudo anterior (Cunha et al, 2008), a partir de soluções preparadas com cloreto de cádmio. Após a adição das soluções, os vasos contendo 2 kg de solo permaneceram incubados durante 30 dias com a umidade mantida em torno de 80% da capacidade máxima de retenção de água, mediante pesagem e irrigações diárias. Após a incubação, o solo foi seco ao ar e doses crescentes de Si (0, 100, 200 mg kg^{-1}) foram aplicadas ao solo contaminado na forma de silicato de cálcio P.A. (CaSiO_3). O solo contaminado e o silicato foram homogeneizados e incubados por mais 30 dias nas mesmas condições anteriormente citadas. Após esse período, foram retiradas amostras de cada vaso para análise de pH, determinação de teores disponíveis de Cd e Zn pelo extrator DTPA, e determinação dos teores de Si solúvel de acordo com a metodologia descrita por Raij e Camargo (1973).

A fertilização de plantio com 250, 240, 150, e 100 mg kg^{-1} de N, P, K, e S, respectivamente, adicionado como NH_4SO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, e KNO_3 , e os micronutrientes Fe ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), Mn ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Zn ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Cu (CuSO_4), B (H_3BO_3), e Mo ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram aplicados nas concentrações 2; 4; 4; 1,5; 1; e 0,2 mg kg^{-1} , respectivamente.

Sementes de milho (*Zea mays* L.) foram semeadas diretamente nos vasos mantidos em torno de 80 % da capacidade de retenção de água durante todo o ensaio. Após o desbaste, foram mantidas duas plantas por vaso durante 30 dias, quando então a parte aérea e as raízes das plantas foram secas em estufa a 65°C até peso constante para obtenção da matéria seca. As amostras vegetais foram moídas em moinho tipo Willey e submetidas à digestão nitro-perclórica (EMBRAPA, 1999) para determinação dos teores de Cd e Zn por espectrofotometria de absorção atômica.

O experimento foi conduzido em blocos ao acaso, com três repetições. Os resultados foram analisados com a aplicação do teste F à análise de variância e teste de Tukey utilizando-se o software Statistical Analyses System – SAS (SAS, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação das doses de 100 e 200 mg kg^{-1} de Si ao solo contaminado proporcionou aumento do teor disponível de Si no solo (Tabela 2). Mesmo não havendo alterações significativas no pH do solo, foram verificadas reduções de 12 e 24% do teor de Cd disponível no solo após adição de 100 e 200 mg kg^{-1} de Si ao solo, respectivamente (Tabela 2).

Tabela 2: pH, teores de Si e Cd no solo, produção de matéria seca (MSPA) e conteúdo de Cd na parte aérea (CdPA) de milho cultivado em solo contaminado com Cd após aplicação silicato de cálcio

Dose mg kg^{-1}	pH	Cd no solo _____ mg kg^{-1} _____	Si no solo _____ mg kg^{-1} _____	MSPA _____ g vaso^{-1} _____	CdPA _____ g vaso^{-1} _____
0	5,29a	7,37a	9,17c	9,89c	0,27b
100	5,55a	6,49b	11,77 b	23,50b	0,80a
200	5,97a	5,62b	15,21a	30,25a	0,75a

*médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$)

O aumento do pH de solos contaminados após tratamento com Si é reportado por vários autores como sendo responsável pela imobilização e redução da biodisponibilidade de metais pesados, bem como pela redução dos seus teores nas plantas (Accioly, 2001; Liang et al., 2005; Paim et al., 2006; Liang, 2007). Porém, apesar de não serem encontradas alterações significativas para o pH do solo, foram observadas reduções dos teores disponíveis de Cd com a adição de Si ao solo contaminado (Tabela 2). Esse fato indica que a alteração do pH

do solo não é o fator mais atuante na redução da biodisponibilidade de metais após tratamento do solo contaminado com silicatos. Possivelmente, nesse trabalho, a redução da biodisponibilidade desses metais foi resultado da precipitação de silicato de Cd, o que foi independente da alteração de pH do solo.

Essa diferença de resultados, quanto ao efeito do Si no pH do solo pode ser atribuídas às diferentes doses e fontes de Si usadas pelos autores. As menores doses usadas por Accioly (2001) e Paim et al. (2006) foram de 450 e 500 mg kg^{-1} de Si, respectivamente, enquanto no presente trabalho a maior dose foi de 200 mg kg^{-1} de Si.

Da mesma forma, Liang et al. (2005) constaram elevação significativa do pH apenas quando aplicaram 400 mg kg⁻¹ de Si ao solo.

A disponibilidade de Cd no solo tratado com 200 mg kg⁻¹ de Si foi reduzida em 24%, quando comparados ao solo sem Si. De acordo com Paim et al. (2006), a aplicação de doses maiores que 100 mg dm⁻³ de Si ao solo promove a mudança da coordenação do Si de quatro para seis, sendo esse o ponto de partida para sua polimerização e conseqüente formação de complexos insolúveis com metais pesados no solo (Dietzel, 2000).

Com adição de Si ao solo contaminado houve aumento significativo da produção de matéria seca das raízes e parte aérea de plantas de milho (Tabela 2). No solo contaminado com 10 mg kg⁻¹ de Cd, a produção de matéria seca da parte aérea e da raiz aumentou até 67 e 82%, respectivamente, após adição de 200 mg kg⁻¹ de Si. Esses resultados sugerem efeito amenizante do Si na fitotoxicidade de Cd decorrentes da diminuição de sua disponibilidade. O aumento na produção de biomassa de mudas de eucalipto e milho cultivados em solo contaminado tratado com Si foi reportado por outros autores (Accioly, 2001 e Liang et al., 2005).

O aumento na produção de matéria seca da parte aérea de plantas proporcionada por aplicações de Si em solo contaminado é uma característica indispensável ao sucesso de programas de fitoextração de metais pesados, o que qualifica o uso desse elemento para otimização da técnica de fitoextração.

Além da alta produção de biomassa (matéria seca da parte aérea) em solos contaminados, uma planta fitoextratora ideal deve apresentar acumulação de elevados teores de metais na parte aérea, visando possibilitar a remoção dos metais com a colheita da parte aérea das plantas na área a ser recuperada e/ou remediada. Nesse tocante, o Si apresenta também grande potencial de uso na otimização da fitoextração, uma vez que permitiu além da alta produção de biomassa, aumento de até 66% na acumulação de Cd na parte aérea (Tabela 2). Vale ressaltar que mesmo o Si provocando redução na biodisponibilidade Cd no solo, houve aumento nos conteúdos de Cd acumulados na parte aérea das plantas de milho (Tabela 2).

CONCLUSÕES

A redução dos efeitos fitotóxicos de Cd foram independentes do efeito do silicato de cálcio sobre o pH do solo, indicando que o efeito amenizante do Si pode ser atribuído, não somente a imobilização de Cd no solo, mas também a efeitos benéficos a planta.

O potencial do Si na amenização da fitotoxicidade de metais pesados pôde ser demonstrado por sua capacidade de aumentar a produção de biomassa, absorção e acumulação de Cd na parte aérea de milho, características que podem ser utilizadas para acelerar e otimizar o processo de fitoextração visando à recuperação e/ou remediação de solos contaminados por metais pesados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACCIOLY, A. M. A. Amenizantes e Estratégias para Estabelecimento de Vegetação em Solos de Áreas Contaminadas por Metais Pesados. Tese de Doutorado. UFLA. Lavras, MG. 2001.
2. ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação Química e Biorremediação do Solo. Tópicos de Ciência do Solo, 1: 299-351, 2000.
3. CUNHA, K.P.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A.; PIMENTEL, R.M.M.; SILVA, A.J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32: 1319-1328, 2008.
4. CUNHA, K.P.V.; NASCIMENTO, C.W.A. Silicon Effects on Metal Tolerance and Structural Changes in Maize (*Zea mays* L.) Grown on a Cadmium and Zinc Enriched Soil. Water, Air and Soil Pollution, 197: 323-330, 2009.
5. CUNHA, K.P.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; SILVA, A.J. Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (L.) grown on a contaminated soil. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 171: 849-853, 2008.
6. Cunningham, S. D., Ow, D. W. Promises and Prospects of Phytoremediation. Plant Physiology, 110: 715-719, 1996.

7. DIETZEL, M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (19), 3275-3281, 2000.
8. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de análise química dos solos, plantas e fertilizantes. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1999. 370p.
9. EPSTEIN, E. Silicon. *Annual Review in Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, Palo Alto, 50: 641-664, 1999.
10. LASAT, M.M. Phytoextraction of metals from contaminated oil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substance Research*, 2: 5-21, 2000.
11. LIANG, Y.; SUN, W.; ZHU, Y-G., CHRISTIE, P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review. *Environmental Pollution* 147: 422-428 2007.
12. LIANG, Y.; WONG, J.W.C., WEI, LONG. Silicon-mediated enhancement of cadmium tolerance in maize (*Zea mays* L.) grown in cadmium contaminated soil. *Chemosphere*, 58: 475-483, 2005.
13. NASCIMENTO, C.W.A.; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Scientia Agricola*, 63: (3) 299-311, 2006.
14. NEUMANN, D. E NIEDEN, U. Z. Silicon and heavy metal tolerance of higher plant. *Phytochemistry*, 56: 685-692, 2001.
15. PAIM, L.A., CARVALHO, R., ABREU, C.M.P., GUERREIRO, M.C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de mineração. *Quim. Nova*, 29: (1) 28-33, 2006.
16. RAIJ, B. Van; CAMARGO, O.A. Sílica solúvel em solos. *Bragantia*, Campinas, 32(11): 223-236, 1973.
17. SAS INSTITUTE. Statistical analysis system. Procedure guide for personal computer. Cary, 1999.
18. SCHNOOR, J.L. Phytoremediation of soil and groundwater: Technology evaluation report TE-02-01. Iowa: GWRTAC Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, 2002.