

JOSÂNGELA DO CARMO TREZENA DE ARAÚJO

**EFEITO DE SILICATO DE CÁLCIO NA FITOEXTRAÇÃO INDUZIDA EM  
SOLO CONTAMINADO POR CHUMBO**

Recife - PE

2009

JOSÂNGELA DO CARMO TREZENA DE ARAÚJO

**EFEITO DE SILICATO DE CÁLCIO NA FITOEXTRAÇÃO INDUZIDA EM  
SOLO CONTAMINADO POR CHUMBO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Recife - PE

2009

## Ficha catalográfica

A663e Araújo, Josângela do Carmo Trezena de  
Efeito do silicato de cálcio na fitoextração induzida em  
solo contaminado por chumbo / Josângela do Carmo Trezena  
de Araújo. – 2009.  
82 f. : il.

Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento  
Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade  
Federal Rural de Pernambuco. Departamento de Agronomia.  
Inclui referências.

CDD 631.41

1. Quelante
2. Contaminação do solo
3. Silício
4. Chumbo
5. Fitorremediação
6. NTA
7. Ácido cítrico
8. EDTA
- I. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do
- II. Título

Ao meu pai, José Trezena de Araújo (*in memoriam*)

**Dedico.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela minha formação.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa para realização do Curso de Doutorado.

Ao Prof. Clístenes Williams Araújo do Nascimento, pela orientação, confiança, amizade e presença em toda minha formação acadêmica.

A todos os Professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pelos ensinamentos na minha formação profissional.

Aos professores Mateus Filho, Arminda Saconi, Isabel Cristina e Gustavo Duda pela participação na banca examinadora, contribuindo para o aprimoramento desse trabalho.

Aos meus colegas do Grupo de Pesquisa Química Ambiental de Solos e da Pós-Graduação em Ciência do Solo, em especial a Karina Patrícia “minha quase co-orientadora” e a Caroline Biondi pelos momentos compartilhados em discussões silicatadas e metálicas e pela amizade.

A todos os estagiários do Laboratório de Fertilidade do Solo/UFRPE, em especial, a Fernando Filho, pela ajuda na condução desse trabalho.

Aos funcionários da UFRPE, em especial a secretária Socorro e ao auxiliar se Noca, colaboradores indiretos na elaboração desse trabalho.

Aos meus familiares e amigos pessoais, pelo apoio constante, paciência, incentivo e carinho.

A todos, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

**Muito obrigada!**

## SUMÁRIO

	Pág
INTRODUÇÃO GERAL .....	01
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	07
CAPÍTULO I: SILICATO APLICADO EM SOLO CONTAMINADO POR CHUMBO: EFEITOS NA MATÉRIA SECA DE MILHO E AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE SILÍCIO.....	12
Resumo.....	12
Abstract.....	13
1. Introdução.....	14
2. Material e Métodos.....	16
3. Resultados e Discussão.....	19
4. Conclusões.....	24
5. Referências Bibliográficas.....	25
CAPÍTULO II: FITOEXTRAÇÃO INDUZIDA POR NTA, EDTA E ÁCIDO CÍTRICO EM SOLO CONTAMINADO POR CHUMBO.....	28
Resumo.....	28
Abstract.....	29
1. Introdução.....	30
2. Material e Métodos.....	32
3. Resultados e Discussão.....	35
3.1. Sintomas de toxicidade e produção de matéria seca.....	35
3.2. Solubilização de Pb no solo.....	38
3.3. Concentração de Pb na planta e remoção de Pb do solo.....	41
4. Conclusões.....	48
5. Referências Bibliográficas .....	59
CAPÍTULO III: SILÍCIO NA FITOEXTRAÇÃO INDUZIDA DE CHUMBO POR NTA E ÁCIDO CÍTRICO.....	53
Resumo.....	53
Abstract.....	54
1. Introdução.....	55
2. Material e Métodos.....	58
3. Resultados e Discussão.....	61
3.1. Sintomas de toxicidade e produção de matéria seca.....	61
3.2. Solubilização de Pb no solo.....	65
3.3. Concentração de Pb na planta e remoção de Pb do solo.....	67
4. Conclusões.....	71
5. Referências Bibliográficas .....	72
CONCLUSÃO GERAL.....	77

## INTRODUÇÃO GERAL

O incremento nas concentrações de metais pesados no solo tem ocorrido nas últimas décadas principalmente como consequência de atividades humanas, com destaque para mineração, emissões industriais, uso de lodo de esgoto ou fertilizantes e pesticidas na agricultura, além da disposição de resíduos no solo. O termo “metal pesado” é comumente usado para designar um grupo heterogêneo de elementos que incluem metais, semimetais e não metais, cuja densidade atômica é maior que  $6 \text{ g cm}^{-3}$  (Alloway, 1990). Alguns metais pesados, como Fe, Mn, Zn, Cu e Mo são essenciais para o crescimento das plantas, enquanto outros, como Pb, Cd, Hg e Cr, não têm função biológica conhecida.

Atualmente, no Brasil, a legislação ambiental exige que áreas degradadas sejam recuperadas. Entretanto, apesar da exigência legal, a recuperação dos solos nessas áreas é tarefa difícil, em função da necessidade do conhecimento dos vários componentes desse sistema, isto é, elementos do subsolo e da superfície do solo e da tolerância das espécies aos contaminantes (Soares et al., 2002). Por definição, entende-se como solo contaminado aquele que apresenta concentrações de determinada espécie química acima do esperado em condições naturais (McBride, 1994). Por sua vez, quando as concentrações de determinado contaminante chegam a afetar os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo sua funcionalidade e sustentabilidade, diz-se que o solo está poluído (Accioly e Siqueira, 2000).

Dentre os metais pesados que podem contaminar o solo, o Pb tem merecido especial atenção, devido à abrangência de áreas contaminadas, alta persistência no solo e toxicidade aos organismos vivos. O Pb ocorre no material de origem em concentrações muito baixas, não oferecendo riscos quando os solos são usados sob condições naturais (Oliveira, 2002). A concentração média de chumbo na crosta terrestre é de aproximadamente  $16 \text{ mg kg}^{-1}$  enquanto, nos solos, os teores se situam entre  $10$  e  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  (Davies, 1990). Os teores de Pb em classes de solos brasileiros variam de  $0,5$  a  $36,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e de  $25$  a  $156 \text{ mg kg}^{-1}$  (Pérez et al., 1995; Melo, 1998). Em Latossolos, teores entre  $24$  e  $184 \text{ mg kg}^{-1}$  foram encontrados por Ker et al. (1993). Porém, o enriquecimento dos solos com este elemento através de fontes antrópicas, tais

como uso de insumos agrícolas com teores elevados de Pb, deposições atmosféricas, mineração e resíduos industriais, como os provenientes da reciclagem de baterias automotivas, tem causado sérias preocupações devido à sua elevada toxicidade aos seres humanos e animais, mesmo em baixas concentrações (Pierangeli, 1999). De acordo com a CETESB (2005), o valor de referência de Pb para solos do Estado de São Paulo é de  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  e o de alerta é de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os valores de intervenção são de  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  para áreas agrícolas, de  $350 \text{ mg kg}^{-1}$  para áreas residenciais e de  $1.200 \text{ mg kg}^{-1}$  para áreas industriais. No caso de contaminação de águas subterrâneas o valor de intervenção é de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

O Pb é o quinto metal mais utilizado na indústria, sendo empregado principalmente na fabricação de baterias ácidas. Sua reciclagem é feita devido à escassez do mesmo nas jazidas existentes e a progressiva elevação de seu valor comercial, além da preocupação com o meio ambiente. Os resíduos contendo Pb são classificados, segundo a norma brasileira de resíduos (NBR-1004), como perigosos. A reciclagem de Pb é feita praticamente da mesma forma, em todo o mundo, consistindo basicamente na recuperação do Pb metálico através de pirometalurgia, onde a sucata de Pb é colocada em forno sob atmosfera de redução (Machado, 2002). Durante o processo de reciclagem há a produção de um resíduo sólido contendo Pb e emissão de Pb como material particulado e efluente líquido. Os efluentes líquidos oriundos do processo de reciclagem, quando lançados diretamente no solo, contaminam o próprio solo, a vegetação, as águas superficiais e a população vizinha (Wowk, 2003). Por essa razão, o controle do processo de reciclagem deve ser rigoroso para se atingir padrões ambientais aceitáveis, havendo a necessidade de muitos equipamentos de controle ambiental, o que contribui de forma significativa para o elevado custo do processo.

A contaminação do solo com Pb é um problema global e o desenvolvimento de técnicas de remediação desses solos é de grande interesse. 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; Chaney et al., 1997; 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).

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 despoluir um hectare de solo até uma profundidade de 50 cm, o custo pode ser 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). De acordo com Raskin e Ensley (2000), os custos para remediação de uma área contaminada com Pb com a técnica mais comumente utilizada nos Estados Unidos (escavação e disposição do solo contaminado), variam entre 150 a 350 dólares por tonelada de solo. 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).

Nos Estados Unidos a fitorremediação representa um mercado potencial de aproximadamente US\$ 1 bilhão por ano (Glass, 2000). Essa técnica abrange apenas 0,5 % do mercado da remediação, o que equivale a cerca de US\$ 100-150 milhões por ano (Pilon-smits, 2005). Devido ao seu custo relativamente baixo, a fitorremediação representa uma opção viável para descontaminação de solos poluídos por metais pesados em solos de países em desenvolvimento, como no caso do Brasil, onde os fundos disponíveis para a restauração ambiental são escassos (Nascimento e Xing, 2006).

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. Além disso, um longo tempo é necessário para que ocorra uma remediação do solo em um nível aceitável, pois até mesmo uma planta hiperacumuladora de metais, como a *Thlaspi caerulescens* exige um período relativamente longo de cultivos contínuos para descontaminar uma área (Garbisu e Alkorta, 2001). Outras limitações são a contaminação potencial da cadeia alimentar e a disposição da biomassa.

A maior parte das plantas hiperacumuladoras possui crescimento endêmico, baixa penetração radicular, pouca produção de biomassa e lento desenvolvimento. Em face dessas limitações apresentadas pelas plantas hiperacumuladoras, torna-se necessário buscar novas espécies que viabilizem a fitoextração. Para tanto, as espécies vegetais devem ser avaliadas quanto a sua capacidade de tolerância a esse tipo de estresse. Diferentes propriedades das plantas são importantes para a fitoextração. Em geral, as seguintes características são favoráveis para a utilização de plantas como fitoextratoras: crescimento rápido, elevada produção de biomassa, e tolerância a altas concentrações de metais em seus tecidos (Cunha et al, 2008).

Para contornar as limitações apresentadas pelas espécies hiperacumuladoras ou tolerantes, pode-se lançar mão de práticas que promovam: (1) aumento de produção de biomassa; e (2) aumento da absorção e acumulação de metais pelas plantas, por exemplo, através da aplicação de agentes quelantes, quando as plantas apresentarem máxima biomassa. Mesmo que as espécies utilizadas não sejam hiperacumuladoras, a remoção de metais pode ser tão ou mais eficiente que se usando as hiperacumuladoras, em especial se a fitoextração for induzida. De fato, no desenvolvimento de programas de fitoextração, duas abordagens podem ser utilizadas: o uso de plantas com excepcional capacidade natural de acumulação de metal, que são as chamadas hiperacumuladoras (Reeves e Baker, 2000) e a utilização de plantas cultivadas com alta produção de biomassa, a exemplo de milho (*Zea mays*) e mostarda da Índia (*Brassica juncea*), associadas a um método de fitoextração induzida por agentes quelantes (Huang et al., 1997; Salt et al., 1998; Nascimento & Xing, 2006).

A formação de complexos quelato/metais previne a precipitação e a adsorção dos metais à matriz do solo e mantém sua disponibilidade para absorção pelas plantas. A adição de agentes quelantes sintéticos, como EDTA, DTPA e NTA é utilizada para aumentar a mobilidade e a biodisponibilidade de metais no solo e, também, para elevar a concentração de metais pesados acumulados na parte aérea das plantas (Wu et al., 1999). No entanto, a principal desvantagem que restringe o uso de alguns quelantes sintéticos, especialmente EDTA, é a sua baixa biodegradabilidade, resultando em alto

risco ambiental pela manutenção de elevados teores de metais solúveis no solo, prontos para lixiviar, por um longo período (Meers et al., 2004).

O uso de agentes quelantes naturais, como ácidos orgânicos, pode ser uma boa alternativa para os quelatos sintéticos. Ácidos orgânicos de baixo peso molecular, por exemplo, como os exsudados radiculares liberados pelas plantas no solo, influenciam a solubilidade de metais e a sua absorção mediante formação do complexo metálico. Esses quelantes naturais têm sido amplamente estudados para fitoextração (Chen et al., 2003; Turgut et al., 2004; Quartacci et al., 2005; Nascimento et al., 2006), principalmente, por apresentarem vantagens sobre os quelantes sintéticos, como por exemplo, serem mais rapidamente degradados no solo, evitando efeitos de contaminação de lençóis freáticos.

Para auxiliar na implantação de programa de fitoextração induzida, o presente trabalho, tem como inovação, além do aumento da disponibilidade dos metais para absorção pelas plantas com o uso de agentes quelantes, o aumento na produção de biomassa utilizando amenizantes químicos, que reduzem a biodisponibilidade dos metais e possibilitam o crescimento e desenvolvimento de plantas, principalmente em solos com elevados níveis de contaminação. Os amenizantes podem converter formas solúveis de metais pesados em formas geoquimicamente estáveis, propiciando, em muitos casos, uma imobilização durável e efetiva dos metais, evitando a lixiviação e disseminação do contaminante (Accioly, 2001). Uma vez que a produção de biomassa tenha sido aumentada pelo amenizante, a aplicação de quelantes poderia conduzir a maior remoção de metais pela parte aérea. Dentre diferentes amenizantes utilizados em solos contaminados, podem-se destacar os silicatos.

A amenização da fitotoxicidade por metais pesados com a aplicação de Si tem sido bem documentada. Porém, os mecanismos pelos quais o Si aumenta a tolerância das plantas ainda não estão completamente entendidos. Sabe-se que o Si atua tanto no solo, por meio da redução da biodisponibilidade, como no interior da planta. No solo é reconhecida a ação do Si na imobilização de metais pesados (Liang et al., 2005; Liang et al., 2007). O aumento do pH de solos contaminados, após tratamento com Si, é reportado por vários autores como sendo o principal responsável pela imobilização e

redução da biodisponibilidade de metais pesados (Accioly, 2001; Liang et al., 2005; Paim et al., 2006; Liang et al., 2007). Porém, outros autores defendem a imobilização como consequência do efeito direto do Si em solução, independentemente de alterações no pH do solo (Baylis et al., 1994; Liang et al., 2005; Cunha et al., 2008). De fato, na faixa normal de pH do solo, a incorporação de silicatos ao solo promove a polimerização de compostos silicatados, que são potenciais ligantes para a formação de complexos insolúveis com os metais pesados. Essa polimerização pode, no entanto, ser acelerada com a elevação do pH do solo (Dietzel, 2000; Sommer et al., 2006).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p. 299-352.

ACCIOLY, A.M.A. **Amenizantes e estratégias para o estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados**. Lavras – UFLA, 2001. 170p. (Tese – Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: B. J. ALLOWAY (ed.) **Heavy Metals in Soils**. New York, 1990. p. 29-39.

BAYLIS, A.D.; GRAGOPOULOU, C.; DAVIDSON, K.J.; BIRCHALL, J.D. Effects of silicon on the toxicity of aluminum to soybean. **Community Soil Science Plant Analogy**, v. 25, p. 537-546, 1994.

CETESB - Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo. Áreas Degradadas. **Revista Saneamento Ambiental**, n. 195, 2005.

CHANEY, R.L.; MALIK, M.; LI, Y.M.; BROWN, S.L.; BREWER, E.P.; ANGLE, J.S.; BAKER, A.J.M. Phytoremediation of soil metals. **Current Opinion in Biotechnology**, v.8, p. 279-284, 1997.

CHEN, Y. X., LIN, Q., LUO, Y.M., HE, Y. F., ZHEN, S. J., YU, Y. L., TIAN, G. M., WONG, M., H. The Role of Citric Acid on the Phytoremediation of Heavy Metals Contaminated Soil. **Chemosfere**, v. 50, p. 807-811, 2003.

CUNHA, K.P.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; SILVA, A.J. Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (*Zea mays* L.) grown on a contaminated soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, p. 849-853, 2008.

CUNNINGHAM, S.D. & OW, D.W. Promises and prospects of phytoremediation. **Plant Physiology**, v. 110, p. 715–719, 1996.

DAVIS, B. E. Lead. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p.177-193.

DIETZEL, M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 64: 3275-3281, 2000.

GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost-effective plantbased technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 229-236, 2001.

GLASS, D.J. Economic potential of phytoremediation. In: RASKIN, I.; ENSLEY, B.D. (Ed.). **Phytoremediation of toxic metals** – Using plants to clean up the environment. New York: John Wiley & Sons, 2000. p.15-31.

HUANG, J.W.; CHEN, J.; BERTI, W.R.; CUNNINGHAM, S.D. Phytoremediation of lead contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 800-805, 1997.

KER, J. C.; MOTTA, P. E. F.; RESENDE, M.; CARVALHO FILHO, A.; ARAÚJO, W. S. Elementos traços em Latossolos Roxos desenvolvidos de diferentes materiais de origem. In: **Resumos**. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, v. 24. Goiânia, 1993. SBCS.

LIANG, Y.; SUN, W.; ZHU, Y-G.; CHRISTIE, P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review. **Environmental Pollution**, v. 147, p. 422-428, 2007.

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**, v. 58, p. 475-483, 2005.

MACHADO, I.P. **Avaliação ambiental do processo de reciclagem de chumbo**. Campinas. Dissertação de mestrado- Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. 2002. 116p.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. p. 406.

MEERS, E.; HOPGOOD, M.; LESAGE, E.; VERVAEKE, P.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Enhanced Phytoextraction In: Search of EDTA Alternatives. *International Journal of Phytoremediation*, v. 6, p. 95–109, 2004.

MELO, V. F. **Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes**. Viçosa, 1998. 205 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.

NASCIMENTO, C.W.A.; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v. 63, p. 299-311, 2006.

NASCIMENTO, C.W.A.; AMARASIRIWARDENA, D.; XING, B. Comparison of natural organic acids and synthetics chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 140, p. 114-123, 2006.

OLIVEIRA, R.C. **Avaliação do movimento de Cd, Pb e Zn em solo tratado com resíduo calcário**. Dissertação de mestrado. Lavras. Minas Gerais. 2002. 94p.

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. **Química Nova**, v. 29, p. 28-33, 2006.

PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. C.; MENEGUELLI, N. A. Avaliação dos teores totais de alguns elementos micronutrientes e metais pesados em alguns

solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. **Resumos expandidos**. Viçosa: SBPC/UFV, 1995. p. 214-216.

PIERANGELI, M. A. P. **Chumbo em latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica**. Lavras, Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras. 1999. 108p.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, v.56, p.15-39, 2005.

QUARTACCI, M.F.; BAKER, A.J.M.; NAVARI-IZZO, F. Nitrotriacetate- and citric acid-assisted phytoextraction of cadmium by Indian mustard (*Brassica juncea* (L.) Czernj, Brassicaceae). **Chemosphere**, v.59, p.1249-1255, 2005.

SALT, D.E.; SMITH, R.D.; RASKIN, I. Phytoremediation, **Annual Review Plant Physiology Plant Molecular Biology**, v.49, p.643-668, 1998.

SCHNOOR, J.L. **Phytoremediation of soil and groundwater**: technology evaluation report TE-02-01. Iowa: GWRTAC Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, 2002. 43 p.

SOARES, C.R.T.S.; ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Diagnóstico e reabilitação de área degradada pela contaminação por metais pesados. In: **SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS**, 5, Belo Horizonte, 2002. Livro de Palestras. Lavras: DCF/ UFLA/SOBRADE, 2002. p. 56-82.

SOMMER, M.; KACZOREK, D.; KUZYAKOV, Y.; BREUER, J. Silicon pools and fluxes in soils and landscapes: a review. **J. Plant Nutr. Soil Sci.**, v. 169, p. 310–329, 2006.

TURGUT, C.; PEPE, M.K.; CUTRIGHT, T.J. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*. **Environmental Pollution**, v.131, p.147-154, 2004.



**WOWK, G.I.T.H. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR CHUMBO PROVENIENTE DA RECICLAGEM DE SUCATAS DE BATERIAS EM ÁREA DE VÁRZEA NO MUNICÍPIO DE PAULA FREITAS (PR).**

Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. 2003. 86p.

WU, J.; F.C. HSU; S.D. CUNNINGHAM. Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints. **Environmental Science Technology**, v. 33, p. 1898–1904. 1999.

## **CAPÍTULO 1: SILICATO APLICADO EM SOLO CONTAMINADO POR CHUMBO: EFEITOS NA MATÉRIA SECA DE MILHO E AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE SILÍCIO**

### **RESUMO**

A absorção de Si pelas plantas tem resultado em efeitos benéficos e amenizante da fitotoxicidade de metais pesados, o que pode melhorar a fitoextração de metais do solo devido ao aumento da tolerância das plantas ao metal. Os níveis críticos de Si no solo, em relação a algumas espécies de plantas, ainda estão sendo estabelecidos no Brasil. No entanto, ainda não está definido qual o melhor extrator a ser usado. O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência dos métodos de extração de Si (cloreto de cálcio, ácido acético, ácido cítrico e água), além de determinar a produção de matéria seca, teor e conteúdo de silício em plantas de milho em solo contaminado por chumbo. As doses de 0, 100, 250, 350 e 500 mg kg<sup>-1</sup> de Si, foram aplicadas em vasos de 5,5 dm<sup>3</sup>, cultivados com plantas de milho por 65 dias. Com aplicação das doses de Si houve redução da produção de matéria seca de plantas de milho cultivadas no solo contaminado. A adição de doses crescentes de Si ao solo contaminado promoveu aumento dos teores de Si na parte aérea e raiz das plantas. A dose de 100 mg kg<sup>-1</sup> de Si foi a mais eficiente no aumento de biomassa. O cloreto de cálcio e o ácido acético foram os extratores que mais se correlacionaram com os teores de Si extraídos pelas plantas.

*Palavras chave:* extratores de Si; contaminação do solo; fitorremediação

**SILICATE APPLIED TO A LEAD CONTAMINATED SOIL: EFFECTS ON MAIZE BIOMASS AND ASSESSMENT OF SILICON AVAILABILITY****ABSTRACT**

The silicon uptake by plants results in amelioration of metals phytotoxicity. Such outcome can enhance phytoextraction owing to increased plant tolerance to metals. The critical levels of Si in plants and soils, as well as the best extractant to be used in soil, are still matter of discussion. The work aimed at evaluating the effectiveness of methods for Si extraction from soil (calcium chloride, acetic acid, citric acid, and water). In addition, the biomass yield, concentration and content of Si in maize plants grown in a Pb-contaminated soil were also studied. Si was applied at the rates 0, 100, 250, 350, and 500 mg kg<sup>-1</sup> in 5.5 dm<sup>-3</sup> pots in which 65 days old plants were cultivated. The Si doses promoted biomass reduction but increased the Si concentration in roots and shoots. However, applying up to 100 mg kg<sup>-1</sup> of Si enhanced biomass. Calcium chloride and acetic acid were the extractants best correlated with Si concentrations in plants.

*Key words:* Si extractants; soil contamination; phytoremediation.

## 1. INTRODUÇÃO

Embora o silício (Si) não seja reconhecido como um elemento essencial, tem demonstrado efeito benéfico para muitas espécies vegetais (Marschner, 1995). O Si é o segundo elemento em abundância na crosta terrestre e representa de 0,1 a 10 % da matéria seca das plantas (Korndörfer et al., 2004).

Muitos trabalhos relatam a utilização de Si para aumentar a resistência da planta a pragas e doenças e promover a amenização de estresses salino, hídrico e de metais pesados (Liang et al., 2005; Paim et al., 2006; Liang et al., 2007; Cunha et al., 2008). Lana et al. (2003) relatam que o Si é considerado um elemento benéfico para crescimento e produção de muitas gramíneas (arroz, cana-de-açúcar, milheto, aveia, trigo) e algumas espécies não gramíneas (tomate, alface, feijão, alface e repolho). Porém, os mecanismos pelos quais o Si aumenta a tolerância das plantas ainda não estão completamente entendidos.

Na literatura, a ação do Si na imobilização de metais pesados no solo é reconhecida (Liang et al., 2005; Liang et al., 2007). Porém, enquanto alguns autores afirmam que o Si ameniza a fitotoxicidade de metais por diminuir a biodisponibilidade destes elementos em decorrência da elevação do pH do solo (Accioly, 2001; Paim et al., 2006), outros defendem a imobilização como consequência do efeito direto do Si em solução, independentemente de alterações no pH do solo (Liang et al., 2005; Cunha et al., 2008).

Estes efeitos do Si podem ser úteis em ensaios de fitoextração induzida, onde a maior produção de biomassa, em decorrência da maior tolerância das plantas tratadas com Si, pode aumentar a remoção de metais do solo.

Segundo Korndörfer et al. (2002), devido ao fenômeno de dessilicatização, os solos tropicais e subtropicais geralmente possuem baixos teores de silício disponível para as plantas. A disponibilidade do silício nos solos, bem como sua absorção e acumulação pelas plantas, não tem sido estudada com tanta intensidade quando comparado aos elementos essenciais.

Existem alguns extratores de silício eficientes citados na literatura, como água, ácido acético, cloreto de cálcio e ácido cítrico. Segundo Barbosa Filho et al. (2000), a idéia de utilizar água como extrator provém do fato de que o Si extraível em água representa a concentração na solução do solo em equilíbrio

com o sistema solo (fator intensidade), enquanto o Si extraível em solução de fosfato acidificado representa a quantidade de Si que permanece no solo numa forma adsorvida (fator quantidade). Assim, ambos os métodos de extração podem fornecer informações diferentes, mas úteis.

O extrator ácido acético é um ácido fraco que tem a capacidade de extrair o Si "disponível" para as plantas sem atacar de forma muito agressiva os minerais de argila, porém com capacidade para solubilizar pequenas cadeias de Si polimerizado (Korndörfer et al., 1999). Para esses autores, sua utilização em solos que receberam a aplicação recente de calcário tende a superestimar os valores de silício "disponível" para as plantas.

Segundo Korndörfer et al. (2004), o extrator cloreto de cálcio é um sal que tem a capacidade de extrair o Si "disponível" que se encontra principalmente na solução do solo, podendo extrair algumas formas pouco polimerizadas. Este extrator, ao contrário do que acontece com o ácido acético, não sofre a interferência do calcário recentemente aplicado.

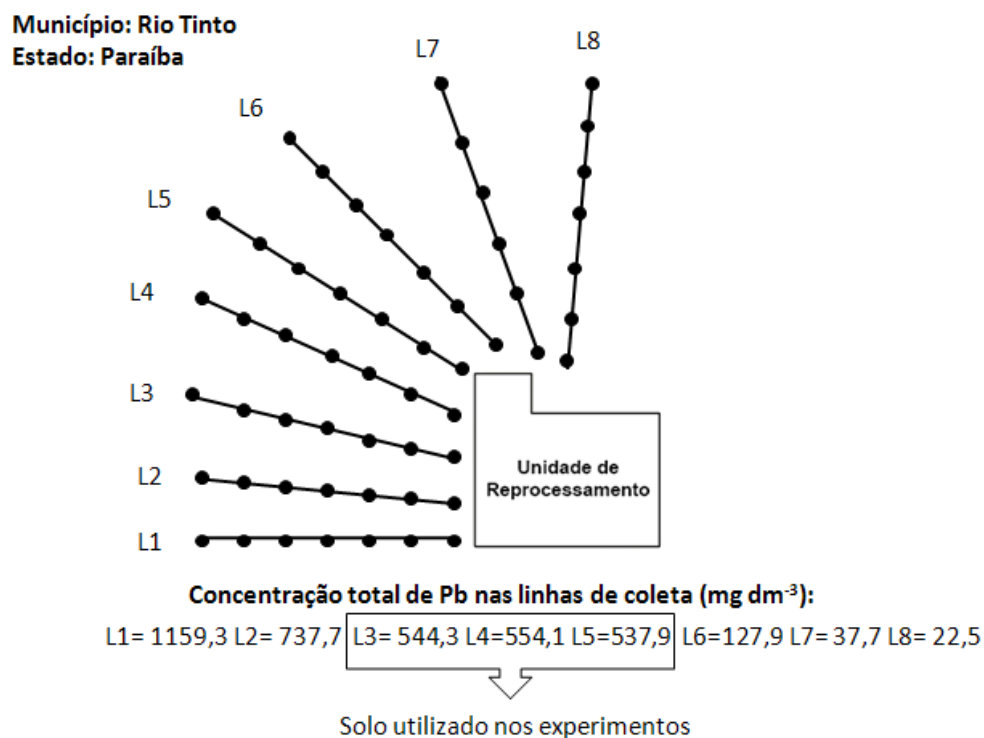
Pereira et al. (2003) salientam que o ácido cítrico tem sido utilizado, mas frequentemente, não estima adequadamente a quantidade de Si disponível para as plantas. Isso se explica pelo fato desse extrator ser ácido e extrair quantidades de Si que não estariam disponíveis. Segundo esses autores, o ácido cítrico extraiu mais Si das escórias de alto-forno e estas foram as de menor eficiência na liberação deste elemento para as plantas.

No entanto, como a quantidade de Si varia com o extrator e com as propriedades do solo, essas extrações têm apresentado graus variados de sucesso para diagnose da disponibilidade desse elemento. Diante disso, se faz necessário estudar métodos eficientes para a análise de Si disponível no solo, visando unificar um método eficiente, especialmente para os solos do Nordeste, onde esses estudos são escassos.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência dos métodos de extração de Si (cloreto de cálcio, ácido acético, ácido cítrico e água), além de determinar a produção de matéria seca, teor e conteúdo de silício em plantas de milho em solo contaminado por chumbo, visando à utilização de silicatos em ensaios de fitoextração.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O solo utilizado neste experimento, classificado de acordo com o SiBCS (2006) como Espodossolo, foi obtido no município de Rio Tinto- Paraíba, em uma área de deposição de escórias de uma empresa recicladora de baterias automotivas (Figura 1). O solo foi coletado na camada superficial de 0-20 cm, seco ao ar, destorroado, peneirado com peneira de 2 mm de malha e caracterizado química e fisicamente, segundo EMBRAPA (1999) e EMBRAPA (1997). O teor total de Pb no solo foi obtido por água-régia (Abreu et al., 1995) e o teor de Pb disponível por Mehlich-1 (De Filippo e Ribeiro, 1997) (Quadro 1).



**Figura 1.** Representação gráfica da área de coleta do solo (Freitas, 2008).

**Quadro 1.** Principais características químicas e físicas do solo utilizado no experimento

Características	Valor
pH (água 1:2,5)	3,43
Al (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,85
Ca (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,63
Mg (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,56
P (mg. dm <sup>-3</sup> )	3,24
K (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,03
Na (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,27
H+Al (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	5,09
C.O. (g. kg <sup>-1</sup> )	9,15
Pb Total (mg dm <sup>-3</sup> )	544,00
Pb disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	23,16
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	948
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	22
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	30
Ds (g cm <sup>-3</sup> )	1,64

Para utilização no experimento, o solo foi seco ao ar, destorroado, homogeneizado e passado em peneira de 4 mm de abertura de malha. A acidez do solo foi corrigida, utilizando carbonato de cálcio e magnésio P.A. (na proporção molar de 3:1), em quantidades previamente definidas em ensaio de incubação, visando elevar o pH em H<sub>2</sub>O para a faixa de 6,0-6,2.

Após período de 23 dias incubados a 80 % da capacidade de campo para a correção da acidez do solo, os vasos plásticos, com 5,5 dm<sup>3</sup> de solo, foram adubados com 200 mg dm<sup>-3</sup> de N (KNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>); 150 mg dm<sup>-3</sup> de K (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KNO<sub>3</sub>); 250 mg dm<sup>-3</sup> de P ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); 52 mg dm<sup>-3</sup> de S (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub>), 3,664 mg dm<sup>-3</sup> de Mn (MnCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O), 4 mg dm<sup>-3</sup> de Zn (ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O), 1,329 mg dm<sup>-3</sup> de Cu (CuSO<sub>4</sub>), 1,556 mg dm<sup>-3</sup> de Fe (FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O), 1 mg dm<sup>-3</sup> de B (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) e 0,15 mg dm<sup>-3</sup> de Mo (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O).

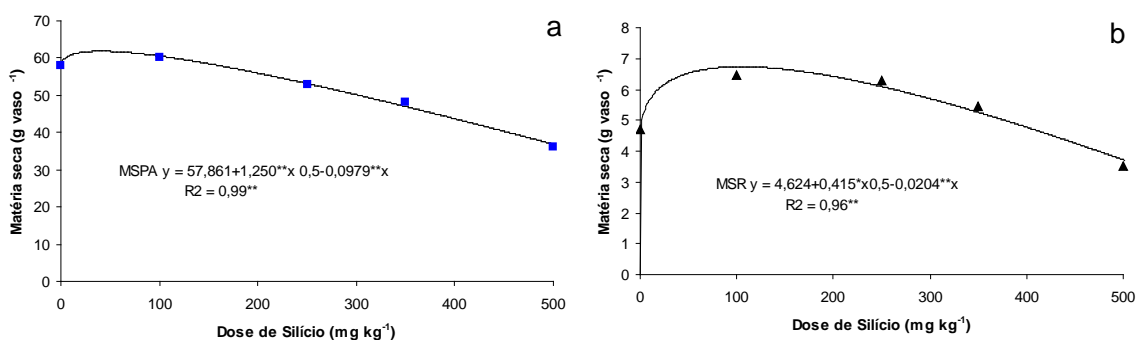
Após sete dias da adubação foram colocadas as doses de silício (silicato de cálcio) de 0, 100, 250, 350 e 500 mg dm<sup>-3</sup> e posteriormente, seis sementes de milho da cultivar AG1051 foram semeadas nos vasos, sendo cultivadas apenas duas plantas após o desbaste. Os vasos foram irrigados com água destilada diariamente. Após 65 dias de cultivo, a parte aérea e as raízes das plantas foram coletadas. As raízes foram lavadas abundantemente em água de torneira e em água destilada. Em seguida, juntamente com a parte aérea, foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 70 °C, até peso constante para obtenção da massa seca da parte aérea e raízes. Posteriormente foram trituradas em moinho tipo Wiley e analisadas. O silício acumulado nas raízes e parte aérea foi extraído de acordo com o método “amarelo” descrito por Korndörfer et al. (2004). Logo após a coleta das plantas, as amostras do solo foram secas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, sendo coletadas subamostras para determinação dos teores disponíveis de Si extraídos por água, ácido acético 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, cloreto de cálcio 0,01 mol dm<sup>-3</sup> e ácido cítrico 0,25 mol dm<sup>-3</sup>, na relação de 1:10, seguidas de agitação por 1 hora e repouso por 20 minutos para a decantação das argilas suspensas e posterior filtragem e determinação. Em alíquota de 10 cm<sup>3</sup>, acrescentou-se ao extrato 1 mL da solução sulfo-molíbdica a 75 g dm<sup>-3</sup>, após 10 minutos adicionou-se mais 2 mL da solução de ácido tartárico a 200 g dm<sup>-3</sup> e, após 5 minutos, 10 mL da solução de ácido ascórbico a 3 g dm<sup>-3</sup>. Após 1 h foram realizadas as leituras das amostras em espectrofotômetro a 660 nm (Korndörfer et al., 2004).

O ensaio foi montado em delineamento em blocos casualizados, utilizando-se 5 doses de Si, com três repetições e os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, equações de regressão e correlação, utilizando-se o software SAEG 9.0 (Sistema para Análises Estatísticas) da Universidade Federal de Viçosa.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o aumento das doses de Si adicionadas ao solo houve redução da produção de matéria seca de plantas de milho cultivadas no solo contaminado (Figura 2). Esse fato pode ser atribuído à redução da disponibilidade de alguns nutrientes decorrentes do aumento do pH ou da precipitação de silicatos, o que pode ser observado quando o Si é adicionado em doses mais elevadas. Antes da adição de Si, a disponibilidade de Pb por  $\text{CaCl}_2$  era de  $2,28 \text{ mg kg}^{-1}$ , a partir da adição da dose  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si, o Pb disponível deixou de ser detectado no solo, comprovando a precipitação de Pb e outros nutrientes na forma de silicatos. O aumento do pH e a adição de Ca ao meio pode ter provocado a insolubilização de nutrientes, especificamente P, o que pode ter resultado na diminuição da produção de matéria seca. Além disso, micronutrientes como Fe, Cu, Zn e Mn podem ter precipitado com o aumento do pH. Vale salientar, porém, a tendência inicial de aumento da produção de matéria seca tanto da raiz como da parte aérea com a adição das menores doses de Si (Figura 2). O aumento observado até a dose de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  pode ser facultado ao efeito benéfico do Si sobre a planta e a amenização da toxicidade de Pb pela precipitação do metal na forma de silicatos.



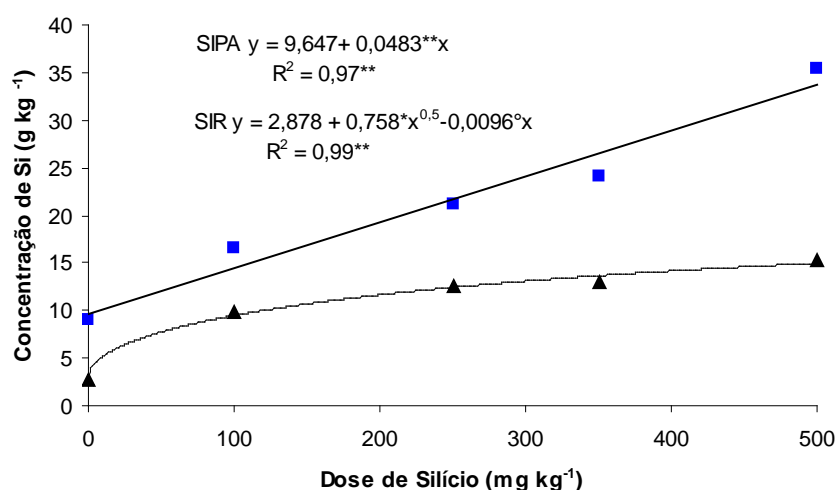
**Figura 2.** Produção de matéria seca da parte aérea (a) e raiz (b) de milho após aplicação de doses crescentes de silício.

Resultados semelhantes foram relatados por Liang et al. (2005) e Cunha et al. (2008). Segundo esses autores, menores doses de Si são suficientes para amenizar a toxicidade de metais às plantas. Liang et al. (2005), investigando o efeito do Si no solo, conduziram dois experimentos paralelos

que diferiram apenas na dose de Si aplicada ao solo,  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si no primeiro experimento e  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si no segundo experimento e concluíram que a dose de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  foi suficiente para amenizar os efeitos tóxicos de Cd em plantas de milho sem que houvesse alterações significativas no pH do solo.

De fato, alguns autores relatam que a aplicação de doses maiores que  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  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 Si-metal no solo (Dietzel, 2000; Paim et al., 2006). Paim et al. (2006) constataram a presença de corpúsculos esbranquiçados sobre as partículas de solo quando houve um aumento brusco da dose de  $6.040$  para  $13.660 \text{ mg dm}^{-3}$  de Si.

A adição de doses crescentes de Si ao solo contaminado promoveu aumento linear e altamente significativo dos teores de Si na parte aérea das plantas (Figura 3). Para a raiz, foi também observado aumento do teor de Si (Figura 3). A partir da dose de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si, verificam-se menores acréscimos no teor de Si acumulado, tanto na parte aérea como na raiz com o aumento das doses de Si no solo (Quadro 2). Isso pode indicar diminuição da atividade dos ânions  $\text{SiO}_3^{-2}$  solúvel na solução do solo e aumento de sua participação como polímeros de Si, atuando como ligantes para formação de complexos insolúveis deste elemento com metais no solo (Paim et al., 2006).

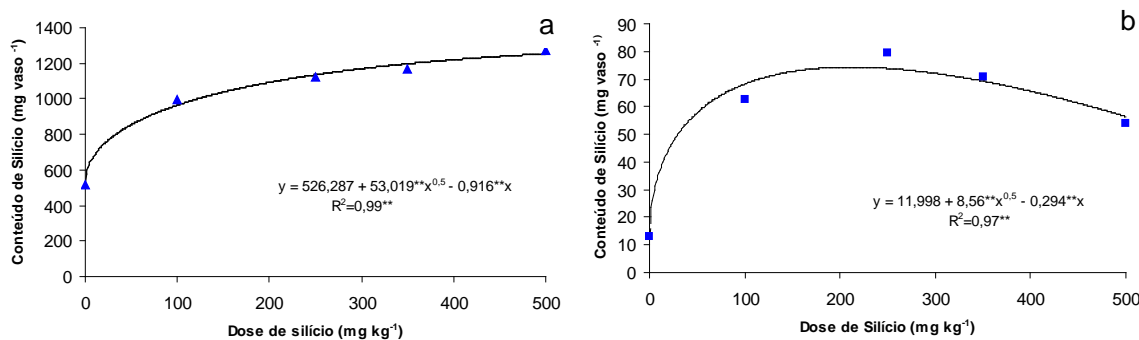


**Figura 3.** Teor de Si na parte aérea e raiz de milho após aplicação de doses crescentes de Si no solo contaminado por Pb.

**Quadro 2.** Produção de matéria seca, teor e conteúdo de silício na parte aérea e raiz de plantas de milho após aplicação de doses crescentes de silício no solo contaminado por Pb

DOSE (mg kg <sup>-1</sup> )	Matéria Seca (g vaso <sup>-1</sup> )		Teor de Si (g kg <sup>-1</sup> )		Conteúdo de Si (mg vaso <sup>-1</sup> )	
	P. aérea	Raíz	P. aérea	Raíz	P. aérea	Raíz
0	58,00	4,69	8,96	2,81	519,50	13,16
100	60,10	6,44	16,54	9,74	993,85	62,74
250	52,83	6,29	21,21	12,65	1120,68	79,50
350	48,29	5,47	24,18	12,97	1167,50	70,93
500	36,17	3,50	35,29	15,39	1276,28	53,85
C.V. (%)	4,48	13,71	9,29	13,04	10,88	18,89

O conteúdo de Si, tanto na parte aérea, como na raiz, demonstrou aumento com a adição de doses crescentes de Si ao solo contaminado, com exceção da dose mais alta de Si para a raiz (Figura 4).



**Figura 4.** Conteúdo de Si na parte aérea (a) e raiz (b) de milho após aplicação de doses crescentes de Si ao solo contaminado por Pb.

A adição de doses crescentes de Si foi acompanhada pelo aumento do teor de Si solúvel extraído por ácido acético e cloreto de cálcio (Quadro 3). O poder de recuperação dos extratores testados foi da seguinte ordem: água < ácido cítrico < CaCl<sub>2</sub> < ácido acético. Pereira et al. (2003) verificaram que os ácidos cítrico e acético extraíram mais Si, enquanto que Korndörfer et al.

(1999) verificaram que a água e o cloreto de cálcio foram os que menos extraíram Si.

**Quadro 3.** Teores de Si disponível extraído por água, ácido cítrico, ácido acético e cloreto de cálcio em solo contaminado por Pb após aplicação de doses crescentes de Silício

DOSE (mg kg <sup>-1</sup> )	ÁGUA	Ácido Cítrico	Ácido Acético	CaCl <sub>2</sub>
	-----mg dm <sup>-3</sup> -----			
0	nd	1,9	2,11	0,43
100	nd	1,23	2,60	1,41
250	nd	1,2	6,28	1,61
350	nd	0,8	6,67	2,25
500	nd	1,6	7,63	2,73
Média	nd	1,35	5,06	1,69
C.V. (%)	-	11,65	8,47	9,34

nd (não detectado)

Com relação à eficiência dos métodos de extração de Si, apenas foram eficientes na predição de Si disponível às plantas o cloreto de cálcio ( $r=0,97^{**}$ ) seguido do ácido acético ( $r=0,90^{*}$ ). Os demais extratores não apresentaram correlações eficientes com os teores de Si extraídos pelas plantas (Quadro 4). A água e o ácido cítrico não foram eficientes em avaliar a disponibilidade de Si do solo (Quadro 4). As baixas quantidades de Si solubilizadas por estes extratores dificultaram sua determinação e correlação com a planta. Resultados semelhantes foram encontrados por Pereira et al. (2007) e Pereira et al. (2003), que relatam que a água foi pouco eficiente para extrair o Si das fontes testadas, resultando em extração média de menos de 0,05 % do Si total.

De acordo com Korndörfer et al. (1999), a água como extrator de Si apresenta a inconveniência da dispersão que provoca nas partículas de argila, exigindo um tempo muito maior de decantação, antes da filtração. Além disso, Carvalho et al. (2003) relatam a redução do teor de Si solúvel em água com o tempo de cultivo. Esses autores sugerem três possíveis explicações para a redução da capacidade extratora da água com o tempo: adsorção do Si às

superfícies oxídicas da fração argila; insolubilização do elemento por precipitação e/ou absorção pelas plantas.

A maior recuperação de Si foi obtida com a solução de ácido acético. No entanto, a sua eficiência em predizer o teor disponível foi menor que o cloreto de cálcio. Resultado contrário foi obtido por Korndörfer et al. (1999), de modo que o ácido acético apresentou maior correlação com o teor absorvido pelas plantas ( $r=0,89$ ) que o cloreto de cálcio ( $r=0,70$ ). No presente trabalho, a menor eficiência do ácido acético em relação ao cloreto de cálcio pode ser explicada pelo fato do ácido acético superestimar o teor de Si nos solos, principalmente nos corrigidos com calcário e naqueles que receberam a aplicação de fontes ricas em aluminossilicatos, como as escórias de alto-forno (Pereira et al., 2004).

**Quadro 4.** Coeficientes de correlação de Pearson entre a produção de matéria seca ( $\text{g vaso}^{-1}$ ), teor ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e conteúdo ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) de silício na parte aérea e raiz das plantas de milho e teores disponíveis de Si obtidos com diferentes extratores químicos

	Matéria Seca		Teor		Conteúdo	
	Parte aérea	Raíz	Parte aérea	Raíz	Parte aérea	Raíz
Acido cítrico	0,02 <sup>ns</sup>	- 0,57 <sup>ns</sup>	- 0,26 <sup>ns</sup>	- 0,56 <sup>ns</sup>	- 0,61 <sup>ns</sup>	- 0,84*
Acido acético	- 0,87*	- 0,34 <sup>ns</sup>	0,90*	0,89*	0,86*	0,60 <sup>ns</sup>
CaCl <sub>2</sub>	- 0,85*	- 0,33 <sup>ns</sup>	0,97**	0,96**	0,94**	0,63°
Teor PA	- 0,93**	- 0,48*	-	0,92**	0,87*	0,50 <sup>ns</sup>
Teor R	- 0,74°	- 0,10 <sup>ns</sup>	0,92**	-	0,99**	0,80*

\*\*P < 0,01; \*P < 0,05; <sup>ns</sup> – não significativo

#### 4. CONCLUSÕES

- Com a aplicação das doses de Si houve redução da produção de matéria seca de plantas de milho cultivadas no solo contaminado.
- A adição de doses crescentes de Si no solo contaminado com Pb promoveu aumento dos teores de Si na parte aérea e raiz das plantas.
- A dose de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si foi a mais eficiente no aumento de biomassa das plantas.
- O cloreto de cálcio e o ácido acético foram os extratores que mais se correlacionaram com os teores de Si extraídos pelas plantas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. V.; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análises para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 463-468, 1995.

ACCIOLY, A.M.A. **Amenizantes e estratégias para estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados**. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2001. 170 p. (Tese de Doutorado).

BARBOSA-FILHO, M.P.; SNYDER, G.H.; PRABHU, A.S.; DATNOFF, L.E.; KORNDÖRFER, G.H. Importância do silício para a cultura do arroz: uma revisão de literatura. Piracicaba. **Informações agronômicas**, v. 89, 11p. 2000.

CARVALHO, R.; NETO, A.E.F.; CURI, N.; RESENDE, A.V. Absorção e translocação de silício em mudas de eucalipto cultivadas em Latossolo e Cambissolo. **Ciência agrotécnica.**, Lavras. v.27, n.3, p.491-500, maio/jun., 2003.

CUNHA, K.P.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; SILVA, A.J. Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (*Zea mays* L.) grown on a contaminated soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, p. 849-853. 2008.

De FILIPPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. **Análise química do solo**. 2.ed. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.

DIETZEL, M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim. Cosmochimica Acta*, v. 64, p. 3275-3281, 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Embrapa Solos, Embrapa Informática Agropecuária. **Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, 1999. 370p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

FREITAS, E. V. S. **Fitorremediação de solo contaminado por chumbo: Efeitos de agentes quelantes sintéticos e naturais na dessorção, lixiviação e fitoextração**. Dissertação de Mestrado. Recife. 2008. 85p.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; CAMARGO, M. S. **Silicato de cálcio e magnésio na agricultura**. Uberlândia: UFU/ICIAG, 2004. (Boletim técnico, 1).

KORNDÖRFER, G.H.; ARANTES, V.A.; CORRÊA, G.F.; SNYDER, G.H. Efeito do silicato de cálcio no teor de silício no solo e na produção de grãos de arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 635-641, 1999.

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S. & CAMARGO, M.S. **Silicatos de cálcio e magnésio**. 2. ed. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2002. 23 p. (Boletim Técnico, 1)

LANA, R.M.Q.; KORNDÖRFER, G.H.; ZANÃO JUNIOR, L.A.; SILVA, A.F.; LANA, A.M.Q. Efeito do silicato de cálcio sobre a produtividade e acumulação de silício no tomateiro. **Biosci.**, Uberlândia, v. 19, p.15-20, may/AUG. 2003.

LIANG, Y.; SUN, W.; ZHU, Y-G.; CHRISTIE, P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review. **Environmental Pollution**, v. 47, p. 422-428, 2007.

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**, v. 58, p. 475-483, 2005.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1995. 889p.



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. **Química Nova**, v. 29, p. 28-33, 2006.

PEREIRA, H.S.; KORNDÖRFER, G.H.; MOURA, W.F.; CORREA, G.F. Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p. 265-274, 2003.

PEREIRA, H.S.; KORNDÖRFER, G.H.; VIDAL, A.A.; CAMARGO, M.S. Silicon sources for rice crop. **Scientia Agricola**, v.61, p.522-528, 2004.

PEREIRA, H.S.; BARBOSA, N.S.; CARNEIRO, M.A.C.; KORNDÖRFER, G.H. Avaliação de fontes e de extratores de silício no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.42, n.2, p.239-247, fev. 2007.

## CAPÍTULO 2: FITOEXTRAÇÃO INDUZIDA POR NTA, EDTA E ÁCIDO CÍTRICO EM SOLO CONTAMINADO POR CHUMBO

### RESUMO

A fitoextração tem despertado especial atenção de pesquisadores para remoção de metais pesados presentes em solos contaminados. Na fitoextração induzida, faz-se necessário o uso de plantas que tenham a capacidade de crescer e acumular metais, aliadas à utilização de agentes quelantes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade dos quelantes NTA, EDTA e ácido cítrico, aplicados em doses crescentes, com a utilização de plantas de milho, cultivadas em solo contaminado com Pb. O ensaio foi montado em esquema fatorial e distribuído segundo o delineamento em blocos casualizados, utilizando-se quatro doses de cada quelante, acrescidos de um tratamento-controle (solo contaminado sem quelante), com três repetições. Nos vasos contendo  $5,5 \text{ dm}^{-3}$  de solo, foram aplicadas doses de 0, 3, 5, 7 e  $10 \text{ mmol kg}^{-1}$  de EDTA e NTA e doses de 0, 5, 10, 15 e  $30 \text{ mmol kg}^{-1}$  de ácido cítrico, 9 dias antes da colheita das plantas, realizado aos 72 dias de cultivo. A eficiência dos quelantes na remoção líquida de Pb do solo seguiu o ordem EDTA > ácido cítrico > NTA. EDTA, com índice de translocação 1,49, foi o quelante mais eficiente para induzir a fitoextração de Pb em plantas de milho. Ácido cítrico na concentração de  $30 \text{ mmol dm}^{-3}$  promoveu substancial remoção líquida de Pb do solo, sendo indicada para programas de fitoextração induzida na área devido a sua rápida degradação sem riscos de lixiviação de metais.

*Palavras chave:* Fitorremediação; quelantes sintéticos; ácidos orgânicos; chumbo.

## PHYTOEXTRACTION OF LEAD ENHANCED BY NTA, EDTA AND CITRIC ACID

### ABSTRACT

Phytoextraction of metals from soils has been regarded as a promising technology. This technique relies on high biomass plants and application of chelants agents. The work was carried out for evaluating the ability of NTA, EDTA and citric acid for enhancing Pb phytoextraction by maize plants. The experiment was set up in a factorial scheme with four doses of each chelant plus an additional treatment (contaminated soil without chelant application). Doses of the chelants were applied at the rates 0, 3, 5, 7, and 10 mmol kg<sup>-1</sup> of both EDTA and NTA, and 0, 5, 10, 15, and 30 mmol kg<sup>-1</sup> of citric acid. The chelants were added to soil 9 days before plants harvest, which were cultivated for 72 days. The chelants efficiency in removing Pb from soil followed the order EDTA > citric acid > NTA. EDTA, posing a root to shoots transfer index of 1.49, was the most effective chelant in inducing phytoextraction. On the other hand, citric acid at 30 mmol dm<sup>-3</sup> promoted substantial Pb removal from soil. Due to its rapid degradation with no restrains regarding Pb leaching, citric acid is recommended for phytoextraction programs in the field.

*Key words:* Phytoremediation; synthetic chelants; organic acids; lead.

## 1. INTRODUÇÃO

As atividades de mineração, industrialização, práticas agrícolas e reciclagem de metais pesados são fontes poluidoras do ambiente, principalmente quando seus efluentes ou rejeitos são lançados diretamente no solo sem tratamento (Wowk e Melo, 2005), o que pode resultar numa eventual contaminação ou mesmo poluição do lençol freático e de camadas subsuperficiais. Neste contexto, as baterias automotivas de Pb são consideradas resíduos perigosos pela legislação nacional e internacional. No processo de aproveitamento do chumbo (Pb) são originados resíduos sólidos (escórias), efluentes líquidos e atmosféricos, os quais são responsáveis pelo aumento desse metal nos solos (Pierangeli et al., 2001; Wowk e Melo, 2005). O Pb no solo tem baixa mobilidade e suas concentrações mais elevadas se encontram no horizonte superficial, o que parece se relacionar com a acumulação de matéria orgânica nesse perfil (Oliveira, 2002).

Solos poluídos com metais pesados, como o Pb, requerem uma solução eficiente e economicamente viável, uma vez que, comumente, as técnicas de descontaminação de solo têm elevado custo ambiental e econômico. Dentre os métodos de remediação de solos contaminados, a fitorremediação apresenta custo razoável, é ambientalmente mais segura que as outras técnicas, o que a torna mais atrativa e de maior aceitação pelo público. Segundo Nascimento e Xing (2006), dentre as técnicas de fitorremediação, a fitoextração é a mais promissora, nessa técnica utiliza-se geralmente plantas com alta capacidade natural de acumulação de metal e alta produção de biomassa visando à remoção dos metais do solo após a colheita da planta, podendo ser aliada a necessidade de utilização de agentes quelantes para maximizar a remoção dos metais, técnica essa conhecida como fitoextração induzida (Melo et al., 2006; Nascimento e Xing, 2006; Zeitouni et al., 2007).

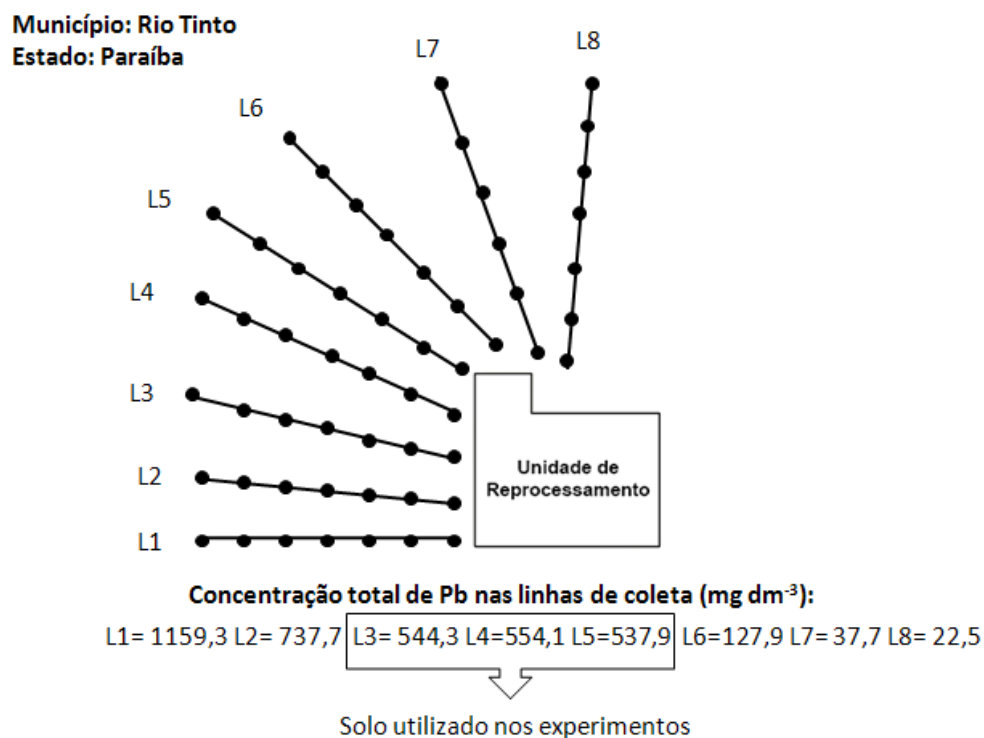
O resíduo vegetal gerado, após aplicação dessa técnica, é muito menor quando comparado [a](#) técnicas de remediação mais convencionais, como escavações e lavagem do solo; isso permite que o resíduo seja processado com maior segurança.

Para a fitoextração induzida, os quelantes usados podem ser sintéticos, como NTA (ácido nitrilotriacético), EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), ou naturais, como o ácido cítrico. Alguns trabalhos evidenciam que os quelantes sintéticos, como EDTA, são eficientes em aumentar a concentração de metais na parte aérea das plantas, todavia eles apresentam baixa degradabilidade, quando comparados com os quelantes orgânicos, o que pode acarretar em riscos ambientais (Melo et al., 2006; Nascimento, 2006). Segundo esses autores, os quelantes orgânicos como o ácido cítrico são menos eficientes para a fitoextração, mas apresentam a vantagem de serem mais rapidamente degradados no solo, evitando assim a disseminação da contaminação através de lixiviação de complexos quelante-metal até os lençóis freáticos.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade dos quelantes NTA, EDTA e ácido cítrico, aplicados em doses crescentes, de induzirem a fitoextração com a utilização de plantas com maior produção de biomassa, cultivadas em solo contaminado com Chumbo.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O solo utilizado neste experimento, classificado de acordo com o SiBCS (2006) como Espodossolo, foi obtido no município de Rio Tinto- Paraíba, em uma área de deposição de escórias de uma empresa recicladora de baterias automotivas (Figura 1). O solo foi coletado na camada superficial de 0-20 cm, seco ao ar, destorroado, peneirado com peneira de 2 mm de malha e caracterizado química e fisicamente, segundo EMBRAPA (1999) e EMBRAPA (1997). O teor total de Pb no solo foi obtido por água-régia (Abreu et al., 1995) e o teor de Pb disponível por Mehlich-1 (De Filippo e Ribeiro, 1997) (Quadro 1).



**Figura 1.** Representação gráfica da área de coleta do solo (Freitas, 2008).

Para utilização no experimento, o solo foi seco ao ar, destorroado, homogeneizado e passado em peneira de 4 mm de abertura de malha. A acidez do solo foi corrigida, utilizando carbonato de cálcio e magnésio P.A. (na proporção molar de 3:1), em quantidades previamente definidas em ensaio de incubação as quais ensejaram pH em  $\text{H}_2\text{O}$  na faixa de 6,0-6,2.

**Quadro 1.** Principais características químicas e físicas do solo utilizado no experimento

Características	Valor
pH (água 1:2,5)	3,43
Al (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,85
Ca (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,63
Mg (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,56
P (mg. dm <sup>-3</sup> )	3,24
K (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,03
Na (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,27
H+Al (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	5,09
C.O. (g. kg <sup>-1</sup> )	9,15
Pb Total (mg dm <sup>-3</sup> )	544
Pb disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	23,16
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	948
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	22
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	30
Ds (g cm <sup>-3</sup> )	1,64

Após período de 23 dias incubados a 80 % da capacidade de campo para a correção da acidez do solo, os vasos plásticos, com 5,5 dm<sup>-3</sup> de solo, foram adubados com 200 mg dm<sup>-3</sup> de N (KNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>); 150 mg dm<sup>-3</sup> de K (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KNO<sub>3</sub>); 250 mg dm<sup>-3</sup> de P ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); 52 mg dm<sup>-3</sup> de S (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub>), 3,664 mg dm<sup>-3</sup> de Mn (MnCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O), 4 mg dm<sup>-3</sup> de Zn (ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O), 1,329 mg dm<sup>-3</sup> de Cu (CuSO<sub>4</sub>), 1,556 mg dm<sup>-3</sup> de Fe (FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O), 1 mg dm<sup>-3</sup> de B (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) e 0,15 mg dm<sup>-3</sup> de Mo (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O).

Seis sementes de milho do cultivar AG1051 foram semeadas nos vasos, sendo cultivadas apenas duas plantas após o desbaste. Os vasos foram irrigados com água destilada diariamente.

Os tratamentos foram constituídos por três agentes quelantes aplicados 63 dias após o desbaste, sendo um ácido orgânico natural – ácido cítrico, aplicado nas concentrações de 0, 5, 10, 15 e 30 mmol dm<sup>-3</sup> e dois agentes

sintéticos - EDTA e NTA, aplicados nas concentrações de 0, 3, 5, 7 e 10 mmol kg<sup>-1</sup>, além de um controle (solo contaminado sem a adição de quelante).

Nove dias após a aplicação dos ácidos, aos 72 dias de cultivo, a parte aérea das plantas e as raízes foram coletadas. As raízes foram lavadas abundantemente em água de torneira e em água destilada. Em seguida, juntamente com a parte aérea, foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 70 °C até peso constante. Foram obtidas as massas da matéria seca da parte aérea e da raiz, as quais foram trituradas em moinho tipo Wiley e submetidas à digestão nítrico-perclórica (Embrapa, 1999), para quantificação do teor de Pb por espectrofotometria de absorção atômica.

A remoção líquida do metal do solo foi calculada pela seguinte fórmula:

$$\text{Remoção líquida} = (\text{PA} \times \text{MS})/1000$$

PA = Concentração de Pb na parte aérea (mg kg<sup>-1</sup>);

MS = Produção de matéria seca (g vaso<sup>-1</sup>)

Logo após a coleta das plantas, as amostras do solo foram secas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e subamostras do solo foram coletadas para determinação dos teores disponíveis de Pb por CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> (Novozamsky et al., 1993).

O ensaio foi montado em esquema fatorial e distribuído segundo delineamento em blocos casualizados, utilizando-se quatro doses de cada quelante, acrescidos de um tratamento-controle (solo contaminado sem quelante), com três repetições. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, equações de regressão e correlação, utilizando-se o software SAEG 9.0 (Sistema para Análises Estatísticas) da Universidade Federal de Viçosa.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Sintomas de toxicidade e produção de matéria seca

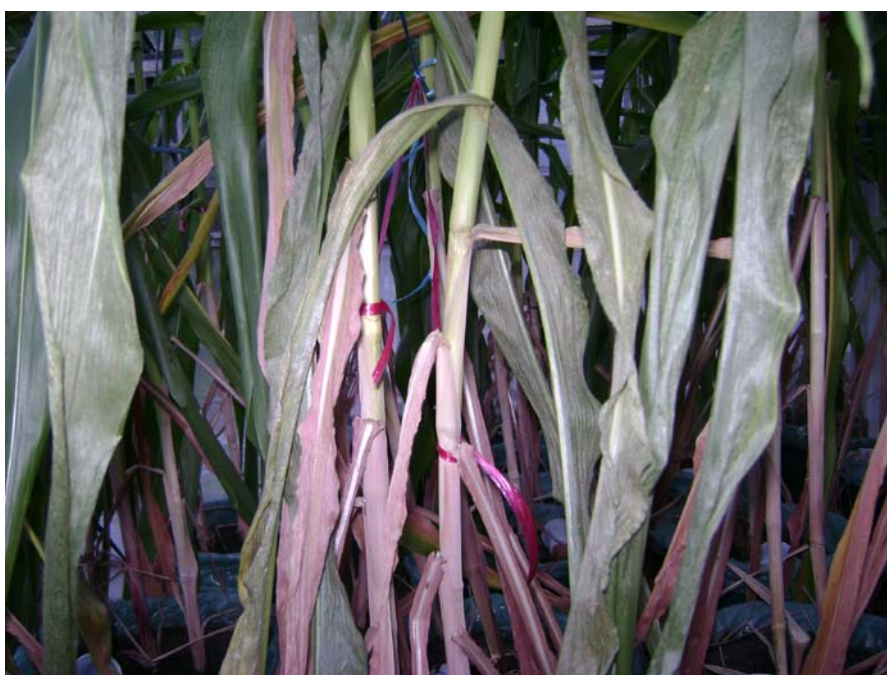
Durante o período de cultivo de 63 dias sem a adição dos quelantes, nenhum sintoma visual de fitotoxicidade nas plantas de milho foi observado (Figura 2). Após a aplicação dos quelantes, os sintomas de fitotoxicidade, para o tratamento com EDTA, apareceram após o 3º dia da aplicação do quelante, tornando-se mais intenso ao longo do tempo (Figura 3). Freitas (2008) salienta que os sintomas visuais de fitotoxicidade em plantas que receberam EDTA aos 30 dias de cultivo, apareceram logo no 1º dia após a aplicação. Para o NTA, os sintomas de fitotoxicidade foram observados apenas no 5º dia após a aplicação do quelante, enquanto Freitas (2008) observou-os no 3º dia após aplicação. Para o ácido cítrico, apenas para a dose mais alta de 30 mmol dm<sup>-3</sup> foram observados sintomas no 7º dia. As doses mais baixas desse quelante não causaram sintomas visuais nas plantas.



**Figura 2.** Plantas de milho antes da aplicação de doses de quelantes.

A produção de matéria seca da parte aérea e raiz de plantas de milho não foi influenciada pelas doses dos quelantes EDTA e NTA (Quadro 2). Dessa forma, nessas condições, o milho mostrou-se tolerante à concentração de Pb no solo, talvez pelo fato de maior produção de matéria seca em função dos 63

dias de cultivo. Experimentos desse tipo geralmente são conduzidos por 30 dias. O maior tempo de cultivo, no presente trabalho, justificaria uma maior tolerância à fitotoxicidade de Pb, possivelmente pela maior produção de biomassa, o que pode acarretar efeito de diluição. Saifullah et al. (2009) afirmam que a adição de EDTA quando as plantas atingem biomassa suficiente pode minimizar os efeitos adversos no crescimento das plantas. Os resultados encontrados estão em discordância com os existentes na literatura, embora, nesses trabalhos os períodos de cultivo fossem muito menores (Melo et al. 2006; Zeitouni et al, 2007; Freitas, 2008). Freitas (2008) ressalta que a aplicação da dose de  $5 \text{ mmol kg}^{-1}$  de EDTA e NTA foi suficiente para causar redução de 18 e 12 %, respectivamente, na produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho cultivadas por 30 dias, quando comparado ao tratamento que não recebeu quelante. Melo et al. (2006) cultivando plantas por 35 dias e utilizando doses de EDTA e NTA de  $10 \text{ mmol kg}^{-1}$ , observaram que a fitotoxicidade dos metais provocou redução de 92 % e 85 % no crescimento radicular e de 96 % e 81 % na parte aérea de plantas de milho e mucuna, respectivamente. Zeitouni et al. (2007) observaram que a aplicação de EDTA causou redução de 40 % a 50 % na produção da matéria seca de mamoneira, pimenta, girassol e tabaco.



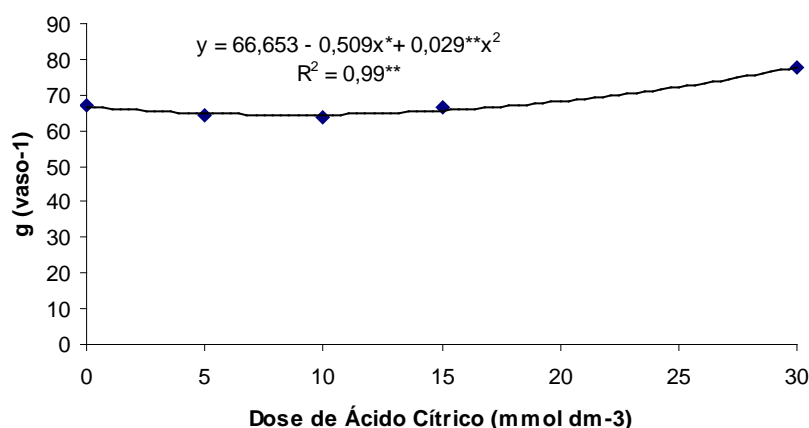
**Figura 3.** Plantas de milho após 7 dias de aplicação de quelante EDTA.

**Quadro 2.** Produção de matéria seca de raiz e parte aérea de plantas de milho após aplicação de doses crescentes de quelantes ao solo contaminado com Pb

DOSE (mmol dm <sup>-3</sup> )	Raiz (g vaso <sup>-1</sup> )	Parte Aérea (g vaso <sup>-1</sup> )
	NTA	
0	7,84	66,79
3	8,85	68,51
5	9,26	69,01
7	7,85	69,79
10	8,27	68,15
Média	8,41	68,45
	EDTA	
0	7,84	67,86
3	6,26	62,05
5	7,21	61,86
7	6,84	67,34
10	7,67	69,12
Média	7,16	65,65
	ÁCIDO CITRICO	
0	7,84	66,99
5	7,96	64,47
10	6,98	63,90
15	7,17	66,34
30	7,69	77,66
Média	7,50	67,07
C.V. (%)	7,64	3,47

As doses de 0, 5, 10 e 15 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico não influenciaram a produção de matéria seca na parte aérea, embora com o aumento da dose para 30 mmol kg<sup>-1</sup>, a produção de matéria seca apresentou aumento cerca de 16 %, quando comparada às plantas que não receberam quelante (Figura 4). Isso deve-se, possivelmente à redução do pH do solo após adição da dose de 30 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico e consequente aumento da disponibilidade de

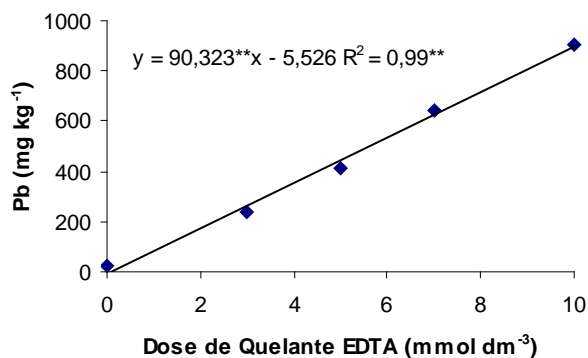
nutrientes contribuindo, assim, para uma maior produção de biomassa. Esses resultados são diferentes dos existentes na literatura. Segundo Freitas (2008), a dose de 20 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico reduziu em média 20 % da matéria seca da parte aérea de plantas de milho cultivadas por 30 dias. Reduções na produção de matéria seca da parte aérea de milho e feijoeiro também foram observadas por Luo et al. (2005). Novamente deve-se destacar que o maior tempo de cultivo das plantas deste experimento foi preponderante para essas diferenças.



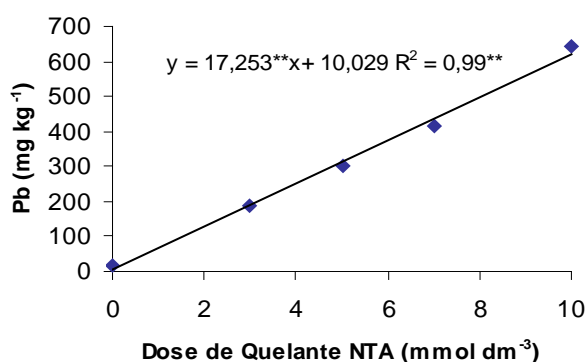
**Figura 4.** Produção de matéria seca da parte aérea de milho em solo contaminado por Pb após adição de doses crescentes de ácido cítrico.

### 3.2. Solubilização de Pb no solo

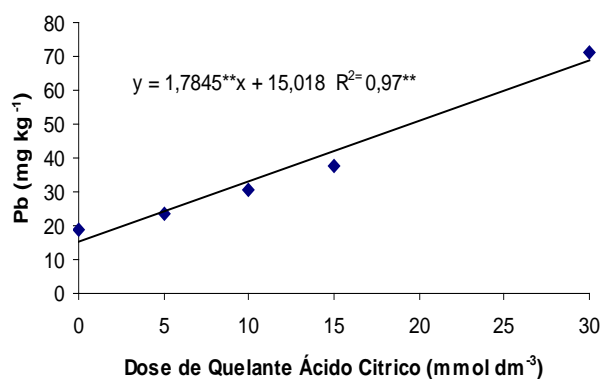
Os teores disponíveis de Pb por CaCl<sub>2</sub> aumentaram após a aplicação de quelantes ao solo. A aplicação de EDTA, NTA e ácido cítrico promoveu aumentos de 48,4; 34,3; 3,8 vezes na concentração de Pb no solo, respectivamente, quando comparada à concentração de Pb no solo sem a adição de quelantes. Em termos de valores absolutos, as aplicações desses quelantes resultaram em concentrações de Pb de 906,41; 641,00; 75,33 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente (Figuras 5, 6 e 7). Esses teores apresentaram correlações altamente significativas com os teores de Pb na parte aérea e na raiz de milho e com a remoção de Pb no solo (Quadro 3), indicando que o extrator CaCl<sub>2</sub> estima bem os teores de Pb solúvel nessas condições, conforme já verificado por Melo et al. (2006).



**Figura 5.** Teor disponível de Pb (mg kg<sup>-1</sup>) extraído por CaCl<sub>2</sub> em solo tratado com doses do quelante EDTA.



**Figura 6.** Teor disponível de Pb (mg kg<sup>-1</sup>) extraído por CaCl<sub>2</sub> em solo tratado com doses do quelante NTA.



**Figura 7.** Teor disponível de Pb (mg kg<sup>-1</sup>) extraído por CaCl<sub>2</sub> em solo tratado com doses do ácido cítrico.

**Quadro 3.** Correlações de Pearson entre a produção de matéria seca ( $\text{g vaso}^{-1}$ ), teor ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de Pb na parte aérea (PA) e raiz (R), remoção líquida de Pb ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ), em plantas de milho e teor de Pb disponível com  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) após aplicação de doses de quelantes ao solo contaminado por Pb

	Matéria seca		Teor de Pb		PbCaCl <sub>2</sub>
	P. Aérea	Raíz	P. Aérea	Raíz	
NTA					
Teor PA	0,19 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	-	-	-
Teor R	0,05 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	0,94**	-	-
PbCaCl <sub>2</sub>	0,05 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	0,89**	0,98**	-
REMOÇÃO	0,25 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	0,99**	0,93**	0,88**
EDTA					
Teor PA	0,28 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	-	-	-
Teor R	0,30 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	0,98**	-	-
PbCaCl <sub>2</sub>	0,36 <sup>ns</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	0,99**	0,98**	-
REMOÇÃO	0,34 <sup>ns</sup>	-0,01 <sup>ns</sup>	0,99**	0,97**	0,99**
ÁCIDO CÍTRICO					
Teor PA	0,87**	-0,07 <sup>ns</sup>	-	-	-
Teor R	0,85**	-0,10 <sup>ns</sup>	0,98**	-	-
PbCaCl <sub>2</sub>	0,88**	-0,02 <sup>ns</sup>	0,98**	0,98**	-
REMOÇÃO	0,90**	-0,04 <sup>ns</sup>	0,99**	0,98**	0,98**

\*\*P < 0,01; \*P < 0,05; <sup>ns</sup> – não significativo

Os teores disponíveis de Pb após aplicação de ácido cítrico foram, em termos absolutos, muito menores quando comparados com NTA e EDTA, isso se explica pelo fato do ácido cítrico ser um ácido orgânico natural de baixo peso molecular e que pode ser rapidamente mineralizado pelos microrganismos. Segundo alguns autores, após três dias aproximadamente todo ácido cítrico teria sido mineralizado no solo (Ström et al. 2001; Romkens et al. 2002), enquanto os ácidos sintéticos são dificilmente degradados (Satroutdinov et al., 2000).

As doses de ácido cítrico aplicadas ao solo, resultaram em aumentos de 1,2; 1,6; 2,0 e 3,8 vezes no teor de Pb disponível, comparado ao solo sem a adição de quelantes (Figura 7). Vale ressaltar o maior aumento para a dose de

30 mmol kg<sup>-1</sup>. Possivelmente, a aplicação dessa dose promoveu a redução do pH do solo, resultando numa maior solubilização e, conseqüentemente, maior absorção, translocação e remoção do Pb para as condições estudadas. Segundo Yin et al. (2002), o pH é um dos principais fatores que afetam a biodisponibilidade de metais pesados em solos. Existem vários trabalhos que avaliam o efeito do pH na adsorção de metais em óxidos puros, embora poucos trabalhos desenvolvidos em solos tropicais (Pierangeli et al., 2001).

Em solos tropicais altamente intemperizados, com predominância de cargas pH-dependentes ou variáveis, tais como os Latossolos, o pH é o principal fator determinante do balanço de cargas no solo. Em pH baixo ocorre predominância de cargas positivas no perfil devido aos íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ficarem adsorvidos na superfície dos colóides (Pierangeli et al., 2001), ou seja, ocorre a protonação de H<sup>+</sup> e a remoção do íon OH<sup>-</sup> do colóide, o que inibe a adsorção de metais devido a repulsão entre o colóide e o metal, desfavorecendo as reações de sorção (Silveira, 2002). Por outro lado, a elevação do pH determina o favorecimento de cargas negativas por meio de desprotonação de H<sup>+</sup> ou ligação de OH<sup>-</sup> à superfície coloidal (Silveira, 2002), favorecendo a sorção de cátions à matriz do solo.

Chen et al. (2003) relataram que o efeito do ácido cítrico na adsorção de metais é provavelmente devido à variação do pH e à quantidade de complexos formados. Segundo esses mesmos autores, a adição do ácido cítrico reduziu a adsorção de Pb e Cu pelo solo, mediante a diminuição do pH. Duarte et al. (2007) relatam que o aumento da mobilidade de Ni está diretamente relacionado com a acidificação do solo, após aplicação de doses de ácido cítrico.

### **3.3 Concentração de Pb na planta e remoção de Pb do solo**

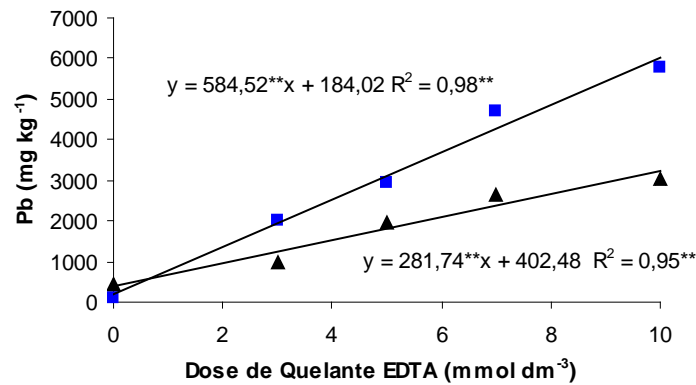
A maior produção de matéria seca das plantas de milho cultivado por 72 dias permitiu uma maior concentração de Pb nos tecidos dessas plantas ( $r=0,87^{**}$ ) no tratamento com ácido cítrico, comportamento que não foi observado para os tratamentos com NTA e EDTA (Quadro 3). De fato, à medida que aumentou a produção de matéria seca da parte aérea, a remoção do Pb foi maior ( $r=0,90^{**}$ ) para o ácido cítrico, enquanto para os demais

quelantes não houveram correlações significativas entre tais variáveis. Mesmo que a remoção seja mais rápida com o EDTA, o uso de um ácido natural é ambientalmente mais adequado, uma vez que esse complexa metal em quantidade mais proporcional à capacidade de absorção pela planta, evitando o risco de lixiviação.

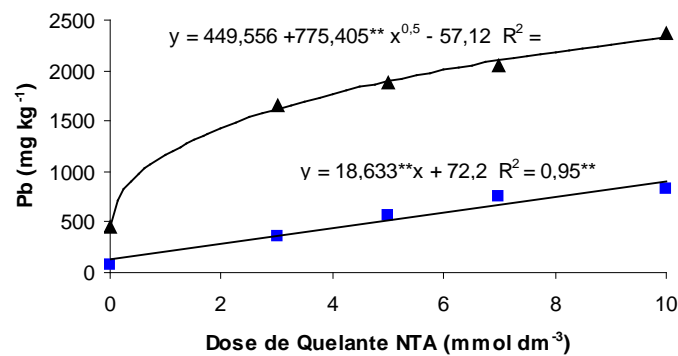
A adição de doses crescentes de EDTA, NTA e ácido cítrico influenciou significativamente o teor de Pb na parte aérea e raiz das plantas de milho quando comparadas ao controle. O EDTA foi significativamente mais eficiente do que o ácido cítrico e este, por sua vez, mais eficiente que o NTA em aumentar a concentração do metal na parte aérea e raiz (Figuras 8, 9 e 10). Vários pesquisadores ressaltam a eficiência do EDTA para a fitoextração de Pb devido a sua alta capacidade em complexar metais (Zeitouni et al., 2007; Melo et al., 2006; Nascimento, 2006; Freitas, 2008; Grèman et al., 2001; Luo et al., 2005).

As doses de 3, 5, 7 e 10 mmol kg<sup>-1</sup> de EDTA aumentaram 25, 37, 59 e 73 vezes a concentração de Pb na parte aérea das plantas quando comparadas às plantas controle. Grèman et al. (2001) utilizando doses de 3 e 10 mmol kg<sup>-1</sup>, observaram que a concentração de Pb na parte aérea foi respectivamente, 16,6 e 104,6 vezes maior que a concentração de Pb nas plantas controle. Eles ressaltaram que a aplicação única do quelante foi muito mais eficiente na remoção de Pb do que quando aplicado semanalmente, possivelmente devido ao fato de altas concentrações do EDTA causarem dessorção de espécies de metais pesados menos disponíveis que estão mais fortemente ligadas às partículas do solo. Freitas (2008) relata que doses de EDTA de 10 mmol kg<sup>-1</sup> acresceram a concentração de Pb em 63 vezes em relação ao controle.

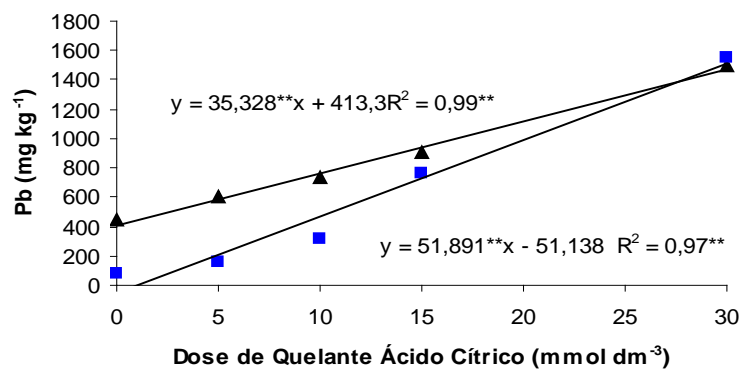




**Figura 8.** Concentração de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na parte aérea e raiz de milho em solo tratado com doses do quelante EDTA.



**Figura 9.** Concentração de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na parte aérea e raiz de milho em solo tratado com doses do quelante NTA.



**Figura 10.** Concentração de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na parte aérea e raiz de milho em solo tratado com doses do quelante ácido cítrico.

O EDTA também aumentou a concentração de Pb na raiz (Figura 8). Na dose de  $10 \text{ mmol kg}^{-1}$  de EDTA ocorreu aumento substancial de 7 vezes na concentração de Pb nas raízes quando comparado ao controle. Dessa forma, o EDTA foi superior, em termos de complexação do Pb no solo e disponibilização desse elemento para absorção pela raiz e translocação para biomassa aérea. Esse fato é justificado provavelmente pela forte afinidade química entre EDTA e Pb ( $\log K_s=17,88$ ) (Luo et al., 2005). O EDTA apresenta problemas quanto a sua utilização devido a alta capacidade desse quelante em solubilizar altas quantidades de metais que excedem muito a capacidade de absorção da planta. Esta quantidade elevada de metais solúveis implica em riscos relacionados à poluição dos lençóis freáticos, quando tais quelantes são aplicados sob condições do campo (Nascimento e Xing, 2006), além de possuírem alta persistência no solo após sua aplicação. Lombi et al. (2001) encontraram complexos metal-EDTA na solução do solo após 5 meses de aplicação. Dessa forma, a utilização desse quelante não é ambientalmente segura o que o desqualifica para estudos de fitoextração.

As doses de 5, 10, 15 e  $30 \text{ mmol kg}^{-1}$  de ácido cítrico aumentaram 1, 3, 9 e 19 vezes a concentração de Pb na parte aérea das plantas quando comparadas ao controle. Na raiz houve aumento de 3,37 vezes para a dose mais alta de ácido cítrico. Freitas (2008) utilizando doses de 20, 40, 60 e  $80 \text{ mmol kg}^{-1}$  de ácido cítrico, obteve aumentos de 14, 22, 31 e 39 vezes na concentração de Pb na parte aérea das plantas de milho, respectivamente, quando comparado às plantas cultivadas no solo sem adição de ácido.

Para NTA, a acumulação da Pb na parte aérea foi 4,4; 7,2; 9,4 e 10,5 vezes maior que a concentração de Pb nas plantas controle, respectivamente, após aplicação das doses de 3, 5, 7 e  $10 \text{ mmol kg}^{-1}$ . Na raiz, houveram aumentos de 3,7; 4,2; 4,7 e 5,3 vezes na concentração de Pb nas plantas, em relação ao controle, a maior concentração de Pb permaneceu nas raízes sem ser translocada para parte aérea. Segundo Meers et al. (2004), para que a fitoextração seja eficiente, é necessária a disponibilidade do metal no solo e sua translocação para a parte aérea. Dessa forma, para os quelantes utilizados, o EDTA foi eficiente para a fitoextração, devido o índice de translocação médio ser de 1,49 nas plantas com 72 dias de cultivo. Esses

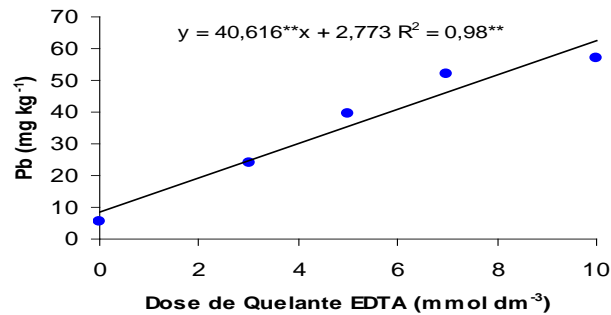
resultados estão em discordância com alguns autores como Freitas (2008) e Melo (2006) que, utilizando doses semelhantes de EDTA, obtiveram índice de translocação de Pb de 0,4 de unidade para plantas com 30 dias de cultivo.

Quanto à eficiência dos outros quelantes, apenas a aplicação de 30 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico promoveu uma maior translocação de Pb quando comparada com as demais concentrações desse quelante. Freitas (2008) relata que a aplicação total de ácido cítrico foi mais eficiente em promover o acúmulo de Pb na parte aérea do que a aplicação parcelada, e que dose de 40 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico promoveu uma maior translocação de Pb quando comparada com as demais concentrações. Isso se explica, possivelmente, devido à diminuição do pH do solo após a aplicação dessa dose. Vale ressaltar que, segundo esse mesmo autor, doses inferiores e maiores que 40 mmol kg<sup>-1</sup> não foram eficientes na translocação de Pb, indicando que existe uma faixa ótima de pH para solubilização de metais. Zuo et al. (2009) relatam que a eficiência na remoção de Cd, As, Cu, Pb e Zn diminuiu quando o pH aumentou. Segundo Evangelou et al. (2006), o ácido cítrico na dose de 62,5 mmol kg<sup>-1</sup> mobilizou 36 % de Pb em pH 5 e, em pH 7, apenas 18 % do Pb foi mobilizado. Duarte et al. (2007) observam que ácido cítrico aumentou a mobilidade de Ni, justificando essa maior mobilidade pelo aumento da acidificação do solo, que resultou em valores de pH variando entre 4 e 5.

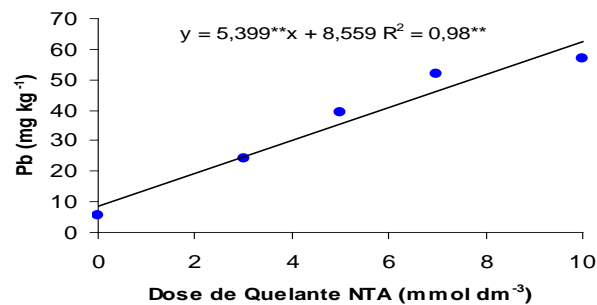
Ainda considerando a eficiência dos quelantes, os valores médios obtidos com os tratamentos com NTA e ácido cítrico não foram eficientes para a translocação de Pb, pois a razão parte aérea/raiz foi inferior a uma unidade. Resultados semelhantes foram encontrados por Chen et al. (2003), Meers et al. (2005), Freitas (2008) e Melo et al. (2008), que também observaram baixa eficiência do ácido cítrico e NTA na absorção e translocação de metais pesados para a parte aérea.

Segundo Nascimento e Xing (2006), o sucesso da remoção de metais em solos contaminados deve ser visto com uma combinação de concentrações de metais suficientemente altos na parte aérea e alta produção de biomassa, o que pode ser avaliado pela remoção líquida dos metais. Nesse contexto, as doses crescentes de EDTA, ácido cítrico e NTA promoveram aumentos significativos e lineares na remoção líquida de Pb pela parte aérea de milho,

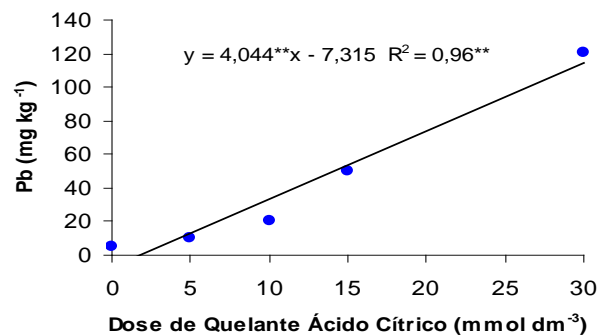
quando comparado aos tratamentos sem adição de quelantes (Figuras 11, 12 e 13).



**Figura 11.** Remoção líquida de Pb (mg vaso<sup>-1</sup>) pela parte aérea de milho após aplicação de doses crescentes do quelante EDTA.



**Figura 12.** Remoção líquida de Pb (mg vaso<sup>-1</sup>) pela parte aérea de milho após aplicação de doses crescentes do quelante NTA.



**Figura 13.** Remoção líquida de Pb (mg vaso<sup>-1</sup>) pela parte aérea de milho após aplicação de doses crescentes do ácido cítrico.

Porém, os resultados mostram a maior eficiência do EDTA em relação ao ácido cítrico e deste em relação ao NTA. Na concentração mais elevada dos quelantes, a remoção de Pb pelo milho foi de 400, 120 e 56,78 mg vaso<sup>-1</sup>, respectivamente para o EDTA (10 mmol kg<sup>-1</sup>), ácido cítrico (30 mmol kg<sup>-1</sup>) e NTA (10 mmol kg<sup>-1</sup>) (Figuras 11, 12 e 13). Segundo Freitas (2008), a aplicação de 5 mmol kg<sup>-1</sup> dos quelantes NTA, EDTA e de 10 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico removeram teores de Pb de 50, 100 e 21,08 mg vaso<sup>-1</sup>, respectivamente. Nesse trabalho, os valores de remoção estimados para essas doses de quelantes foram 39,43; 182,18 e 20,05 mg vaso<sup>-1</sup>. Os resultados apresentados discordam dos encontrados por Nascimento (2006), que usou a concentração de 10 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico e não verificou eficiência na remoção de Pb por plantas de mostarda.

Os valores da remoção líquida nas doses mais altas do quelante indicam que seriam necessários 7,5; 25 e 52,7 cultivos de milho com EDTA (10 mmol dm<sup>-3</sup>), ácido cítrico (30 mmol dm<sup>-3</sup>) e NTA (10 mmol dm<sup>-3</sup>), respectivamente, para remover todo o Pb do vaso com capacidade de 5,5 dm<sup>3</sup>. Em se tratando de remoção de Pb de uma área contaminada, a aplicação dos quelantes EDTA, ácido cítrico e NTA nas doses mais altas estudadas removeriam, respectivamente, 145; 43,6 e 20,58 kg ha<sup>-1</sup>.

Apesar da mais alta remoção induzida por EDTA, o ácido cítrico e o NTA são mais indicados para aplicação no campo devido as suas maiores degradabilidades. A alta solubilidade do EDTA pode resultar em lixiviação de Pb. Os quelantes NTA e ácido cítrico são mais rapidamente degradados e, apesar de removerem menos Pb do solo, tornam-se importantes para estudos em fitoextração, visando torná-los mais eficientes na remoção de Pb, visto que são mais seguros ambientalmente.

#### 4. CONCLUSÕES

- A eficiência dos quelantes na remoção líquida de Pb do solo seguiu a ordem EDTA > ácido cítrico > NTA.
- EDTA, com índice de translocação 1,49, foi o quelante mais eficiente para induzir a fitoextração de Pb em plantas de milho.
- Ácido cítrico na concentração de 30 mmol dm<sup>-3</sup> promoveu maior remoção líquida de Pb do solo, sendo indicada para programas de fitoextração induzida.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. V.; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análises para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 463-468, 1995.

CHEN, Y.X.; LIN, Q.; LUO, Y.M.; HE, Y.F.; ZHEN, S.J.; YU, Y.L.; TIAN, G.M.; WONG, M.H. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. **Chemosphere**, v. 50, p. 807-811, 2003.

De FILIPPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. **Análise química do solo**. 2.ed. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.

DUARTE, B.; DELGADO, M.; CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation. In *Halimione portulacoides*. **Chemosphere**, v. 69, p. 836-840, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Embrapa Solos, Embrapa Informática Agropecuária. **Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, 1999. 370p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

EVANGELOU, M.W.H.; EBEL, M.; SCHAEFFER, A. Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum*. **Chemosphere**, v. 63, p. 996-1004, 2006.

FREITAS, E. V. S. **Fitorremediação de solo contaminado por chumbo: efeitos de agentes quelantes sintéticos e naturais na dessorção, lixiviação e fitoextração**. Dissertação de Mestrado. UFRPE. Recife. 2008. 85p.

GRÈMAN, H.; VELIKONJA-BOLTA, S.; VODNIK, D.; KOS, B.; LEŠTAN, D. EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching, and toxicity. **Plant Soil**, v. 235, p. 105-114. 2001.

LOMBI, E.; ZHAO, F.J.; DUNHAM, S.J.; McGRATH, S.P. Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. **Journal Environmental Quality**. v. 30, p.1919–1926, 2001.

LUO, C.; SHEN, Z.; LI, X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. **Chemosphere**, v. 59, p. 1-11, 2005.

MEERS, E.; HOPGOOD, M.; LESAGE, E.; VERVAEKE, P.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Enhanced Phytoextraction In: Search of EDTA Alternatives. **International Journal of Phytoremediation**, v. 6, p. 95–109, 2004.

MEERS, E.; RUTTENS, A.; HOPGOOD, M.J.; SAMSON, D. & TACK, F.M.G. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. **Chemosphere**, 58:1011-1022, 2005.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 1051-1060, 2006.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A.; SANTOS, A.C.Q. Phytoextraction and fractionation of heavy metals in soil after multiple applications of natural chelants. **Scientia Agricola**, v. 65, p. 61-68, 2008.

NASCIMENTO, C.W.A.; XING, B. Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v. 63, p. 299-311, 2006.

NASCIMENTO, C.W.A. Organic acids effects on desorption of heavy metals from a contaminated soil. **Scientia Agricola**, v. 63, p. 276-280, 2006.



NOVOZAMSKY, I.; LEXMOND, T.M.; HOUBA, V.J.G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, p. 47-58, 1993.

OLIVEIRA, R.C. **Avaliação do movimento de Cd, Pb e Zn em solo tratado com resíduo calcário**. Dissertação de mestrado. Lavras. Minas Gerais. 2002. 94p.

PEREIRA, B.F.F.; ABREU, C.A.; ROMEIRO, S.; LAGÔA, A.M.M.A.; PAZ-GONZÁLEZ, A. Pb-phytoextraction by maize in a Pb-EDTA treated oxisol. **Sciencia Agrícola**, v. 64, p. 52-60, 2007.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G. CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. Teor total e capacidade máxima de adsorção de Pb em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 25, p. 279-288, 2001.

RÖMKENS, P.; BOUWMAN, L.; JAPENGA, J.; DRAAIMA, C. Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils. **Environmental Pollution**, v.116, p.109-121, 2002.

SAIFULLAH, A.E.; MEERS, B.; QADIR, M; CARITAT, P.; TACK, F.M.G.; DU LAING, G. ZIA, M.H. EDTA-assited Pb phytoextraction. **Chemosphere**. v. 74, p. 1279- 1291, 2009.

SATROUTDINOV, A.D.; DEDYUKHINA, E.G.; CHISTYAKOVA, T.I.; WITSCHERL, M.; MINKEVICH, I.G.; EROSHIN, V.K.; EGLI, T. Degradation of metal-EDTA complexes by resting cells of the bacterial strain DSM 9103. **Environmental Science Technology**. v. 34, p. 1715-1720, 2000.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com bio sólido**. (Tese de Doutorado em Agronomia) Piracicaba, São Paulo. 2002. 166p.

STRÖM, L.; OWEN, A.G.; GODBOLD, D.L.; JONES, D.L. Organic acid behaviour in a calcareous soil: Sorption reactions and biodegradation rates. **Soil Biol. Biochem.**, v. 33, p. 2125–2133, 2001.

WOWK, G.I.T.H.; MELO, V.F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, p. 613-622, 2005.

YIN, Y.; IMPELLITERI, C.A.; YOU, S.J.; ALLEN, H.E. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution o the desorption of heavy metals from soils. **The Science of the Total Environmetal**, v. 287, p. 107-119, 2002.

ZEITOUNI, C.F.; BERTON, R.S.; ABREU, C.A. Fitoextração de cádmio e zinco de um Latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v. 66, p. 649-657, 2007.

ZOU, Z.; QIU, R.; ZHANG, W.; DONG, H.; ZHAO, Z; ZHANG, T.; WEI, X.; CAI, X. The study of operating variables in soil washing with EDTA. **Environmental Pollution**. v. 157, p. 229–236, 2009.

### **CAPÍTULO 3: SILÍCIO NA FITOEXTRAÇÃO INDUZIDA DE CHUMBO POR NTA E ÁCIDO CÍTRICO**

#### **RESUMO**

Para obtenção de uma fitoextração eficiente se faz necessário garantir a produção de biomassa e a acumulação de metais pesados em plantas. Para atingir tais objetivos, algumas estratégias podem ser utilizadas, como, por exemplo, o uso de amenizantes que promovam maior crescimento das plantas e a concomitante aplicação de quelantes que aumentem a mobilidade e acumulação de metais na parte aérea. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito amenizante do silicato de cálcio em plantas de milho, além de verificar a eficiência dos quelantes ácido cítrico e NTA na fitoextração induzida de Pb por plantas de milho cultivadas em solo contaminado por chumbo. Visando minimizar os efeitos fitotóxicos de Pb e maximizar a produção de plantas de milho cultivadas por 65 dias em solo contaminado por Pb, foram adicionadas doses crescentes de Si (0, 100; 250; 350 e 500 mg dm<sup>-3</sup>) na forma de silicato de cálcio (P.A.). Após 57 dias de cultivo, 30 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico e 10 mmol kg<sup>-1</sup> de NTA foram adicionados ao solo com o objetivo de induzir a fitoextração. Pequenas doses de Si (100 mg kg<sup>-1</sup> de Si) foram suficientes para promover, além da maior produção de biomassa, maior acumulação de Pb nas plantas, contribuindo para maior eficiência da fitoextração. A eficiência dos quelantes NTA e Ácido cítrico na fitoextração induzida de Pb foi influenciada pela aplicação de Si ao solo contaminado onde o NTA foi mais eficiente em complexar Pb do solo, enquanto o ácido cítrico se mostrou mais eficiente em induzir a fitoextração de Pb por plantas de milho cultivadas em solo contaminado na presença de Si. Com base na remoção de Pb do solo, a maior eficiência do ácido cítrico e NTA em induzir a fitoextração de Pb foi obtida com a aplicação das doses de 100 e 250 mg kg<sup>-1</sup> de Si, respectivamente.

*Palavras chave:* silicato; fitorremediação; contaminação por Pb.

## THE USE OF SILICON IN LEAD ASSISTED-PHYTOEXTRACTION BY NTA AND CITRIC ACID

### ABSTRACT

Phytoextraction of metals from soils has been regarded as a promising technology. This technique relies on high biomass plants and application of chelants agents. The work had as objective assessing the role of silicon on the efficiency of NTA and citric acid as enhancers of Pb phytoextraction by maize plants. Si Doses (0, 100; 250; 350 e 500 mg dm<sup>-3</sup>) were applied to pots containing lead contaminated soil. Doses of 30 mmol kg<sup>-1</sup> for citric acid and 10 mmol kg<sup>-1</sup> of NTA were added to pots at the 57th cultivation day. The results showed that 100 mmol kg<sup>-1</sup> was the best rate for increasing both the maize biomass and Pb accumulation. The efficiency of NTA and citric acid were influenced by the Si applied to soil. NTA was the most efficient to complex Pb in soil, but citric acid was the best for inducing phytoextraction. Based on Pb removal from soil, Si at the rates 100 and 250 mg kg<sup>-1</sup> was efficient to aid phytoextraction by citric acid and NTA, respectively.

*Key words:* Silicates; phytoremediation; Pb contamination.

## 1. INTRODUÇÃO

Dentre os processos para descontaminação de solos, a fitoextração é uma estratégia na qual plantas absorvem e concentram contaminantes na parte aérea, podendo estas serem removidas do local. Segundo alguns autores, as principais vantagens dessa tecnologia são: os baixos custos envolvidos na sua implantação e o volume reduzido de resíduos gerados, que podem ser processados em segurança, sendo bem menor do que aqueles produzidos por outras alternativas de remediação mais invasivas (Nascimento e Xing, 2006; Garbisu e Alkorta, 2001; Raskin et al., 1997).

Segundo Nascimento e Xing (2006), para que a fitoextração seja mais eficiente, é necessário que as plantas possuam alta produção de biomassa e capacidade de acumulação de metais na parte aérea. As espécies hiperacumuladoras sobrevivem bem em altas concentrações de metais e acumulam grandes concentrações destes. Porém, a utilização de espécies hiperacumuladoras em programa de fitoextração é limitada, devido, principalmente, a pequena produção de biomassa e acumulação de um elemento específico. Esses autores relatam que tais limitações desqualificam as espécies hiperacumuladoras para fitorremediação comercial em solos contaminados por metais. Diante disso, torna-se importante estudar alternativas que possam aumentar a produção de biomassa de plantas cultivadas em solos contaminados e, posteriormente, quando as plantas estiverem com biomassa suficiente, aumentar a disponibilidade de metais através da utilização de agentes quelantes, o que caracteriza a fitoextração induzida.

Diferentes trabalhos têm avaliado o efeito amenizante do Si em condições de estresse biótico e abiótico. A imobilização de metais pesados no solo pela ação do Si é bem conhecida (Liang et al., 2005; Liang et al., 2007). Alguns autores afirmam que o Si ameniza a fitotoxicidade de metais por diminuir a biodisponibilidade destes elementos, em decorrência da elevação do pH do solo (Accioly, 2001; Paim et al., 2006; Liang et al., 2007) enquanto, mais recentemente, Cunha et al. (2008) têm defendido a imobilização de metais no solo pelo Si como conseqüência da presença deste em solução, propiciando a

precipitação de metais na forma de silicatos, independente da alteração do pH do solo.

Accioly (2001), trabalhando com mudas de eucalipto, observou que o aparecimento dos sintomas de toxidez de Cd e Zn foi retardado com a aplicação de silicato de cálcio. A adição de Si aumentou a produção de biomassa de milho e o acúmulo de Cd nos tecidos vegetais, sugerindo que o Si promoveu alívio dos efeitos tóxicos do metal às plantas de milho (Liang et al., 2005).

Para o aprimoramento das técnicas de fitoextração, sugere-se que além de maximizar a produção de biomassa de plantas em solo contaminado através da aplicação de silicatos ao solo, deve-se garantir a disponibilidade de metal no solo e conseqüentemente, a translocação deste para a parte aérea. Para tanto, pode-se lançar mão da utilização de agentes quelantes que solubilizam grande quantidade de metais deixando-os prontamente disponíveis a absorção pelas plantas. Nesse processo, tanto os quelantes sintéticos, tais como NTA (ácido nitrilotriacético), EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), como os quelantes orgânicos, ácido cítrico e gálico, podem ser usados. Existem, porém, restrições quanto ao uso de quelantes sintéticos, especialmente EDTA, devido a sua baixa biodegradabilidade, o que resulta em alto risco ambiental (Meers et al., 2004). Salt et al. (1998) relatam a alta solubilização de metais por EDTA, por longos períodos de tempo, mesmo aplicando-se o quelato na época em que a cultura atinja sua máxima biomassa. Esta quantidade elevada de metais solúveis implica em riscos relacionados à poluição dos lençóis freáticos, quando tais quelantes são aplicados sob condições de campo, uma vez que essa quantidade de metais solubilizados pelos quelantes sintéticos excedem muito a capacidade de absorção da planta. Römkens et al. (2002) observaram que Cu e Cd solubilizados por EDTA permaneceram móveis no solo e propensos à lixiviação por longo tempo. Resultado também corroborado por Lombi et al. (2001), que encontraram o quelante na solução do solo cinco meses após sua aplicação.

Ruley et al. (2006) observaram que, dentre os quelantes sintéticos, o NTA, apresenta degradação mais rápida, promovendo baixa fitotoxicidade e alta habilidade de quelatação de metais pesados. Por essas razões, Freitas

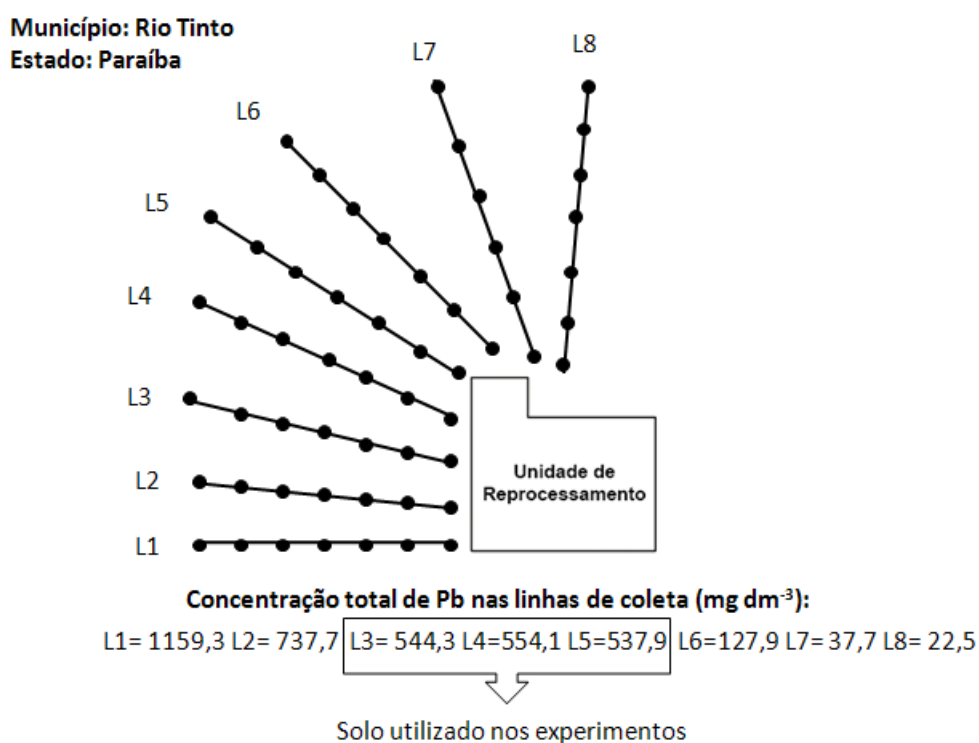
(2008) e Wenger et al. (2003) qualificam esse quelante para programas de fitoextração induzida em campo com menores riscos ambientais.

Uma alternativa aos riscos de lixiviação promovida pelos agentes quelantes sintéticos, além do NTA, seria a utilização de ácidos orgânicos de baixo peso molecular que são degradados mais rapidamente no solo (Meers et al., 2004). Nascimento e Xing (2006) explicam que esses ácidos são, provavelmente, os exsudados radiculares mais importantes nos sistemas naturais de fitoextração. Vários trabalhos referem-se à eficiência do ácido cítrico em aumentar a mobilidade dos metais no solo e a absorção destes pelas plantas (Gavrilescu et al., 2009, Duarte et al., 2007; Nascimento et al., 2006; Chen et al., 2003). No entanto, embora o NTA e o ácido cítrico apresentem características desejáveis para utilização na fitoextração induzida, são raros os estudos conduzidos para avaliar quais os efeitos desses, especialmente para remoção de Pb de solos contaminados.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito amenizante do silicato de cálcio em plantas de milho cultivadas por 65 dias, em solo contaminado por Pb. Além de avaliar, também, a fitoextração induzida por ácido cítrico e NTA por plantas de milho cultivadas em solos contaminados com Pb, tratadas com silicato.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O solo utilizado neste experimento, classificado de acordo com o SiBCS (2006) como Espodossolo, foi obtido no município de Rio Tinto- Paraíba, em uma área de deposição de escórias de uma empresa recicladora de baterias automotivas (Figura 1). O solo foi coletado na camada superficial de 0-20 cm, seco ao ar, destorroado, peneirado com peneira de 2 mm de malha e caracterizado química e fisicamente, segundo EMBRAPA (1999) e EMBRAPA (1997). O teor total de Pb no solo foi obtido por água-régia (Abreu et al., 1995) e o teor de Pb disponível por Mehlich-1 (De Filippo e Ribeiro, 1997) (Quadro 1).



**Figura 1.** Representação gráfica da área de coleta do solo (Freitas, 2008)

Para utilização no experimento, o solo foi seco ao ar, destorroado, homogeneizado e passado em peneira de 4 mm de abertura de malha. A acidez do solo foi corrigida, utilizando carbonato de cálcio e magnésio P.A. (na proporção molar de 3:1), em quantidades previamente definidas em ensaio de incubação as quais ensejaram pH em  $\text{H}_2\text{O}$  na faixa de 6,0-6,2.



**Quadro 1.** Principais características químicas e físicas do solo utilizado no experimento

Características	Valor
pH (água 1:2,5)	3,43
Al (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,85
Ca (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,63
Mg (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,56
P (mg. dm <sup>-3</sup> )	3,24
K (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,03
Na (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,27
H+Al (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	5,09
C.O. (g. kg <sup>-1</sup> )	9,15
Pb Total (mg dm <sup>-3</sup> )	544
Pb solúvel (mg dm <sup>-3</sup> )	23,16
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	948
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	22
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	30
Ds (g cm <sup>-3</sup> )	1,64

Após período de 23 dias incubados a 80 % da capacidade de campo para a correção da acidez do solo. Os vasos plásticos, com 5 dm<sup>3</sup> de solo, foram adubados com 200 mg dm<sup>-3</sup> de N (KNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) e (NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub>); 150 mg dm<sup>-3</sup> de K (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KNO<sub>3</sub>); 250 mg dm<sup>-3</sup> de P ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); 52 mg dm<sup>-3</sup> de S (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub>), 3,664 mg dm<sup>-3</sup> de Mn (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), 4 mg dm<sup>-3</sup> de Zn (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), 1,329 mg dm<sup>-3</sup> de Cu (CuSO<sub>4</sub>), 1,556 mg dm<sup>-3</sup> de Fe (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), 1 mg dm<sup>-3</sup> de B (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) e 0,15 mg dm<sup>-3</sup> de Mo (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O).

Após sete dias da adubação, foram colocadas as doses de silício de 0, 100, 250, 350 e 500 mg dm<sup>-3</sup> e posteriormente, seis sementes de milho do cultivar AG1051 foram semeadas nos vasos, sendo cultivadas apenas duas plantas após o desbaste. Os vasos foram irrigados com água destilada diariamente, 57 dias após o desbaste, foram aplicados os quelantes, sendo um

ácido orgânico natural - ácido cítrico, aplicado na concentração de 30 mmol kg<sup>-1</sup> e um ácido sintético - NTA, aplicado na concentração de 10 mmol kg<sup>-1</sup> além de um controle (solo contaminado sem a adição de quelante e sem silicato) usado para avaliar o efeito do ácido na produção da matéria seca das plantas.

Após 8 dias a parte aérea das plantas e as raízes foram coletadas. As raízes foram lavadas abundantemente em água de torneira e em água destilada. Em seguida, juntamente com a parte aérea, foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 70 °C até peso constante. Foram obtidas as massas da matéria seca da parte aérea e da raiz, as quais foram trituradas em moinho tipo Wiley e submetidas à digestão nítrico-perclórica (Embrapa, 1999) para quantificação do teor de Pb por espectrofotometria de absorção atômica. A remoção líquida dos metais do solo foi calculada pela seguinte fórmula:

$$\text{Remoção líquida} = \text{PA} \times \text{MS}/1000$$

PA = Concentração de Pb na parte aérea (mg kg<sup>-1</sup>);

MS = Produção de matéria seca (g vaso<sup>-1</sup>)

Logo após a coleta das plantas, as amostras do solo foram secas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e sub-amostras do solo foram coletadas para determinação dos teores solúveis de Pb por CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> (Novozamsky et al., 1993; Melo et al. 2006).

O ensaio foi montado em esquema fatorial e distribuído segundo o delineamento de blocos casualizados, utilizando-se dois ácidos, acrescidos de um tratamento-controle e cinco doses de Si, com três repetições. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, equações de regressão e correlação, utilizando-se o software SAEG 9.0 (Sistema para Análises Estatísticas) da Universidade Federal de Viçosa.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Sintomas de toxicidade e produção de matéria seca

Antes da aplicação de quelantes, não foram observados sintomas visuais de fitotoxicidade de Pb nos tratamentos que receberam doses crescentes de Si (Figura 2). Esses resultados corroboram a idéia de que o Si, reduzindo o teor de Pb solúvel no solo, permite que plantas cultivadas sob tais condições apresentem maior crescimento e tolerância ao metal, contribuindo para eficiência de práticas de fitoextração. Após a aplicação dos quelantes, as plantas do tratamento com ácido cítrico apresentaram sintomas de fitotoxicidade no 4º dia, enquanto no tratamento com NTA, os sintomas visuais foram verificados no 7º dia de aplicação (Figura 3).



**Figura 2.** Plantas de milho antes da aplicação de doses de quelantes.

Embora a solubilidade de Pb no solo tenha sido reduzida com o efeito amenizante do Si, a aplicação de doses maiores que  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , resultou em tendência de redução da produção de matéria seca de plantas de milho cultivadas no solo contaminado (Figura 4). Isso pode ser explicado pela

utilização de doses elevadas de Si, o que possivelmente, resultou na precipitação de silicatos com os nutrientes, diminuindo a sua disponibilidade para as plantas cultivadas. Entretanto, vale ressaltar que menores doses de silício, como a de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , promoveram aumento da produção de matéria seca tanto da raiz como da parte aérea das plantas (Figura 4). Resultados semelhantes foram encontrados por Cunha e Nascimento (2009).



**Figura 3.** Plantas de milho após 7 dias de aplicação de quelante NTA

Alguns autores relatam que a aplicação de doses maiores que  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  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 Si-metal no solo (Dietzel, 2000; Paim et al., 2006). Esse fato pode sugerir que a adição de doses maiores que  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si promoveram a precipitação dos nutrientes em solução, o que justifica a curva de respostas para produção de matéria seca das plantas. De acordo com Liang et al. (2005), a dose de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  foi suficiente para amenizar os efeitos tóxicos de Cd em plantas de milho sem que houvessem alterações significativas no pH do solo. Os resultados obtidos nesse trabalho foram

corroborados também por Cunha et al. (2008) que sugerem que pequenas doses de Si são suficientes para amenizar a toxicidade de metais às plantas.



**Figura 4.** Produção de matéria seca da parte aérea (a) e raiz (b) de plantas de milho cultivadas em solo contaminado por Pb, tratado com doses crescente de Si na presença ou ausência de agentes quelantes.

Após aplicação de quelantes, a produção de matéria seca das plantas cultivadas no solo com doses crescentes de Si seguiu comportamento semelhante aos tratamentos na ausência de quelantes (Figura 4). No entanto, os valores médios de produção de matéria seca da parte aérea das plantas após adição dos quelantes ácido cítrico e NTA, e consequente aumento da solubilidade de Pb no solo, foi maior. Pode-se dizer que, semelhantemente à ação do Si na amenização de estresses bióticos (Liang et al., 2005; Chérif et al., 1994), o mesmo agiu como potencializador e não indutor da tolerância a Pb, ou seja, após a adição do quelante, o Si passou a ter efeito benéfico na planta somente quando o estresse foi estabelecido. Neste caso, a ação amenizante do Si representada pelo aumento da produção de biomassa, foi mais importante com o aumento da solubilidade de Pb no solo pela adição dos quelantes. Por exemplo, com adição de 500 mg kg<sup>-1</sup> de Si ao solo contaminado sem aplicação de quelantes, a produção de matéria seca das plantas foi, em média, 36,17 g vaso<sup>-1</sup>, após adição de 30 mmol dm<sup>-3</sup> de ácido cítrico, essa produção aumentou para 54,63 g vaso<sup>-1</sup>, mesmo com uma solubilidade de Pb 51 vezes maior que na ausência de quelantes (Quadro 2). Diferentemente dos resultados apresentados nesse capítulo, alguns trabalhos de fitoextração (sem adição de Si) demonstram que a aplicação de doses de quelantes diminui a

produção de matéria seca tanto da parte aérea como de raízes das plantas (Melo et al., 2006; Zeitouni et al., 2007; Freitas, 2008).

**Quadro 2.** Produção de matéria seca ( $\text{g vaso}^{-1}$ ), teor de Pb na planta ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), Pb no solo por  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), remoção de Pb ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) e índice de translocação (I.T.) de Pb em função de doses crescentes de Si em solos submetidos a aplicação de quelantes NTA e ácido cítrico

Dose	Matéria Seca		Teor de Pb		Pb ( $\text{CaCl}_2$ )	Remoção -	I. T. -
	Raíz	P. aérea	Raíz	P. aérea			
Sem quelante							
0	4,69	58	925,63	155,68	2,28	9,03	0,17
100	6,44	60,1	1283,33	151,79	0	9,12	0,11
250	6,29	52,83	1408,97	158,26	0	8,36	0,10
350	5,47	48,29	1237,18	147,44	0	7,12	0,12
500	3,5	36,17	911,54	121,79	0	4,41	0,17
<b>Média</b>	<b>5,28</b>	<b>51,08</b>	<b>1153,33</b>	<b>146,99</b>	<b>0,46</b>	<b>7,61</b>	<b>0,13</b>
Ácido Cítrico							
0	4,81	60,96	1224,36	1467,95	31,16	89,12	1,20
100	5,09	68,33	1429,49	1814,10	59,87	126,02	1,27
250	4,51	64,77	1608,97	1852,56	69,77	120,34	1,15
350	4,08	65,58	1711,54	1519,23	57,89	99,68	0,89
500	3,54	54,63	1570,51	1185,90	51,29	67,01	0,76
<b>Média</b>	<b>4,41</b>	<b>62,85</b>	<b>1508,97</b>	<b>1567,95</b>	<b>53,99</b>	<b>100,43</b>	<b>1,05</b>
NTA							
0	5,64	55,66	3735,58	747,12	1626,31	41,58	0,20
100	5,6	57,41	3778,27	833,87	1464,76	48,71	0,22
250	6,09	61,55	3820,96	917,88	1214,41	56,50	0,24
350	5,25	55,92	3870,35	960,58	1129,36	53,71	0,25
500	3,67	46,19	3906,35	917,88	887,78	42,40	0,23
<b>Média</b>	<b>5,25</b>	<b>54,95</b>	<b>3822,30</b>	<b>875,47</b>	<b>1264,53</b>	<b>48,58</b>	<b>0,23</b>
C.V. (%)	13,20	3,75	13,84	11,51	14,56	-	-

Freitas (2008) afirma que a aplicação do ácido cítrico promoveu uma acentuada redução na produção de matéria seca da parte aérea e raiz quando comparada ao solo contaminado (controle) sem adição do ácido. De acordo com esse autor, a dose de 20 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico reduziu, em média, 20 % a matéria seca da parte aérea. De modo semelhante, Luo et al. (2005) afirmam que a aplicação de ácido cítrico induziu redução da produção de matéria seca da parte aérea de milho e feijoeiro. Diferente desses autores, no presente trabalho, plantas dos tratamentos com ácido cítrico apresentaram maior produção de biomassa, o que sugere a ação amenizante dessas doses de Si nas plantas em conjunto com a menor toxicidade deste quelante.

A maior produção de matéria seca de plantas de milho cultivadas em solo contaminado tratado com Si foi obtida no tratamento com 30 mmol dm<sup>-3</sup> de ácido cítrico ( $r=0,73^{**}$ ), que foi 1,18 vezes maior que no tratamento com NTA para dose de 500 mg kg<sup>-1</sup> de Si. O NTA, ao solubilizar mais Pb no solo que o ácido cítrico, provavelmente provocou maiores efeitos tóxicos nas plantas. Esse resultado é esperado, uma vez que o poder de complexação de Pb pelo NTA, um agente quelante sintético, é maior que o do ácido cítrico, um agente quelante orgânico que tem seu poder de solubilização menor comparado ao NTA.

### 3.2. Solubilização de Pb no solo

Antes da aplicação de silício, o teor de chumbo disponível por CaCl<sub>2</sub> era de 2,28 mg kg<sup>-1</sup>, com a adição de 100 mg kg<sup>-1</sup> de Si, o Pb solúvel deixou de ser detectado no solo, o que pode ser decorrente da precipitação de silicato de Pb ou ainda do aumento do pH quando adiciona-se doses mais elevadas de Si. Após a adição do NTA ao solo, o Pb solúvel diminuiu em função das doses crescentes de Si (Figura 5). Para o ácido cítrico, por sua vez, o teor de Pb solúvel no solo aumentou até a dose de 250 mg kg<sup>-1</sup> de Si, a partir da qual houve redução desse teor. Após a aplicação de NTA, o teor médio de Pb solúvel imediatamente após a colheita, foi 23,4 vezes maior que para o ácido cítrico; dessa forma, o poder de complexação de Pb pelo NTA foi maior que o do ácido cítrico. Segundo Römken et al. (2002) a constante de estabilidade do complexo Pb-ácido cítrico ( $\log K_s = 6,5$ ) é muito mais baixa que as



constantes de estabilidade correspondente aos complexos com DTPA ( $\log K_s = 18,7$ ) e EDTA ( $\log K_s = 17,88$ ) (Martell e Smith, 1974) e NTA ( $\log K_s = 12,27$ ) (Quartacci et al., 2007). De acordo com Melo et al. (2008), a eficiência do quelante para fitoextração depende da constante de estabilidade do complexo metal-quelato. Porém, no presente trabalho, apesar do NTA apresentar maior constante de estabilidade que o ácido cítrico, esse último promoveu maior remoção de Pb do solo pelas plantas quando comparado ao NTA. É importante ressaltar que a maior parte do Pb complexado pelo NTA permaneceu no solo ( $1264,53 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb) e nas raízes das plantas de milho ( $3822,30 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb), o que justifica a menor translocação de Pb para parte aérea e conseqüentemente, menor remoção de Pb do solo pelas plantas quando comparado ao tratamento com ácido cítrico (Quadro 2).

**Figura 5.** Teor de Pb solúvel por  $\text{CaCl}_2$  após aplicação de ácido cítrico (a) e NTA (b) em função de doses de silício.

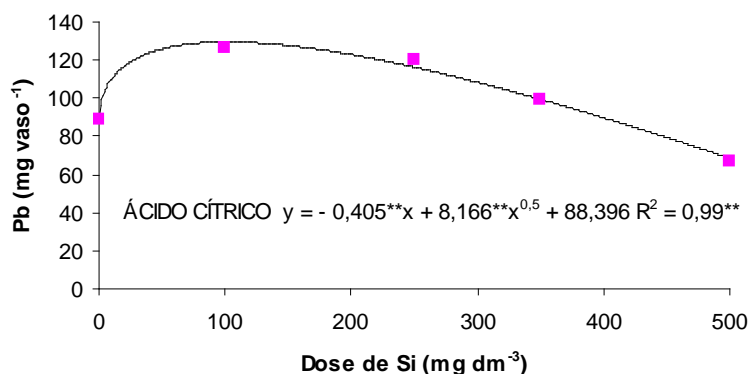
Comparando os teores disponíveis de Pb que permaneceram no solo após tratamento com os quelantes NTA e ácido cítrico ( $1264,53$  e  $54 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb, respectivamente), aliado à menor degradabilidade do NTA em relação ao ácido cítrico, verifica-se a maior probabilidade de lixiviação de Pb após aplicações de NTA. De fato, Freitas (2008) verificou que não houve risco de lixiviação de Pb mesmo após a aplicação de  $30 \text{ mmol dm}^{-3}$  de ácido cítrico, enquanto o NTA na dose de  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  lixiviou cerca de  $15,1 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb. É importante salientar que apesar desse risco, esse autor qualifica o NTA para programas de fitoextração de Pb uma vez que esse promoveu 50 % menos lixiviação do que o EDTA. Pelo fato do NTA possuir persistência relativamente baixa no ambiente, devido a sua rápida degradabilidade (Kaiser et al 2000).



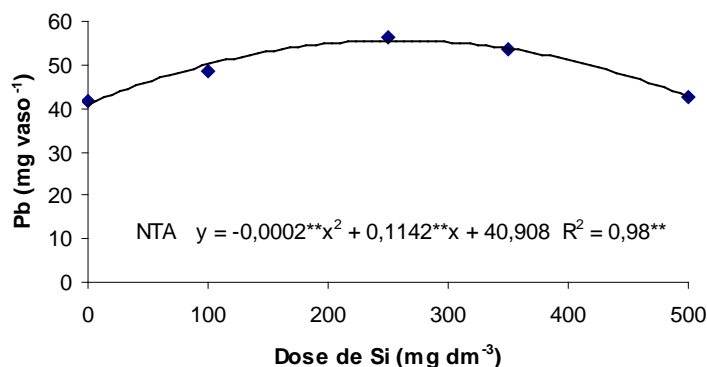
Freitas (2008) salienta que a lixiviação pode ser contornada com o parcelamento das doses, evitando altos teores solúveis de metal na solução do solo. De acordo com Melo et al. (2006), quando comparado aos agentes sintéticos EDTA e DTPA, o NTA é mais facilmente degradado e apresenta menos riscos de lixiviação.

### 3.3. Concentração de Pb nas plantas e remoção de Pb do solo

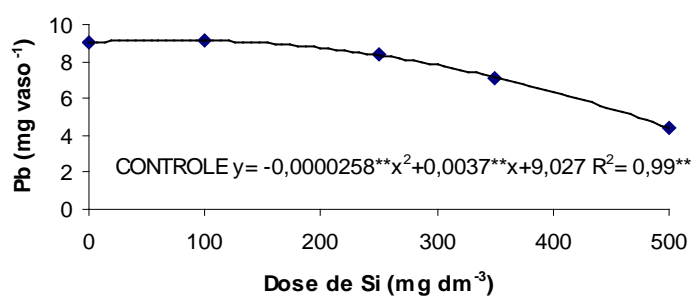
Com base nos resultados obtidos é possível observar que, de maneira geral, a menor dose de Si utilizada nesse trabalho ( $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si) foi suficiente para promover, além de maior produção de matéria seca da parte aérea, a maior remoção de Pb do solo após a aplicação de quelantes. Esse fato corrobora a idéia de que é desnecessária a aplicação de elevadas doses de Si para se obter respostas positivas quanto à amenização da toxicidade de metais pesados (Cunha e Nascimento, 2009) e indica que Si pode ser utilizado para potencializar a fitoextração. A maior remoção de Pb ocorreu com aplicação de ácido cítrico, seguida de NTA e controle (Figuras 6, 7 e 8).



**Figura 6.** Remoção líquida de Pb após aplicação de ácido cítrico em solo contaminado por Pb.



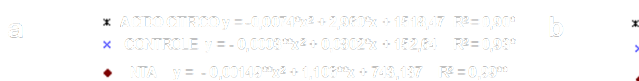
**Figura 7.** Remoção líquida de Pb após aplicação NTA em solo contaminado por Pb.



**Figura 8.** Remoção líquida de Pb em solo contaminado por Pb sem aplicação de quelante.

Nos solos tratados com  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si, após aplicação de NTA, a remoção de Pb do solo foi de  $48,71 \text{ mg vaso}^{-1}$  enquanto que na presença do ácido cítrico para a mesma dose de Si essa remoção foi de  $126,02 \text{ mg vaso}^{-1}$  (Figuras 6 e 7). Dessa forma, as plantas tratadas com ácido cítrico removeram 2,59 vezes mais Pb do que as plantas do tratamento com NTA, o que indica a maior eficiência do ácido cítrico em remover Pb do solo contaminado e tratado com Si quando comparado ao NTA. A remoção de Pb pelo ácido cítrico pode ser comprovada pela alta correlação entre remoção de Pb e teor de Pb na parte aérea ( $r=0,98^{**}$ ) em relação ao tratamento controle ( $r=0,85^{**}$ ). A complexação de Pb pelo ácido cítrico promoveu, além da maior produção de matéria seca ( $r=0,73^{**}$ ), maior remoção de Pb do solo ( $r=0,84^{**}$ ).

A menor translocação de Pb extraído por NTA pode ser verificada ao se comparar o teor médio de Pb acumulado na parte aérea (de 875,47 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 9a) com o teor médio retido nas raízes (de 3822,30 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 9b) nesse tratamento (Quadro 2). Dessa maneira, apesar do NTA disponibilizar na solução do solo muito mais Pb do que está disponibilizado no tratamento controle (sem quelante), em termos de translocação de Pb da raiz para a parte aérea, o tratamento com NTA foi semelhante ao controle, uma vez que a maior parte do Pb ficou retido na raiz (Figura 9b).



**Figura 9.** Teor de Pb na parte aérea (a) e raiz (b) de milho em solo tratado com silício, após aplicação de quelantes.

Além de promover o aumento da produção de matéria seca da parte aérea e a maior acumulação de Pb na parte aérea, outro fator que corrobora a maior eficiência do ácido cítrico para fitoextração de Pb no solo tratado com doses crescentes de Si é a remoção de Pb do solo nesse tratamento ter sido 13,19 e 2,07 vezes maior que no tratamento sem quelante e com NTA, respectivamente (Quadro 2). Apenas o tratamento com 30 mmol dm<sup>-3</sup> de ácido cítrico foi eficiente na translocação de Pb, uma vez que a razão parte aérea/raiz foi, em média, 1,04, sendo maior que 1 apenas para o solo tratado com 0, 100 e 250 mg kg<sup>-1</sup> de Si.

Resultados diferentes foram observados por Melo et al. (2008) e Freitas (2008) esses autores relataram que a eficiência de ácidos orgânicos na fitoextração de metais tem sido geralmente menor que a obtida pelo uso de quelantes sintéticos. De fato, esse resultado contraria o que se sabe sobre a eficiência de ácidos orgânicos em comparação a quelantes sintéticos em programas de fitoextração induzida. Porém, não se pode esquecer que, no

presente trabalho, houve o efeito da aplicação de doses crescentes de Si no solo, o que provavelmente modificou o comportamento do Pb e dos agentes quelantes adicionados ao solo. Neste contexto, Meers et al. (2005) e Nascimento et al. (2006) observaram baixa eficiência do ácido cítrico na absorção, translocação e remoção de Pb no solo, enquanto Melo et al. (2006) relataram que o ácido cítrico foi eficiente em induzir a fitoextração de Pb, Cu e Zn em plantas de milho. Porém, Meers et al. (2005) e Nascimento et al. (2006), diferentemente do presente trabalho, utilizaram doses crescentes de quelantes e não aplicaram Si ao solo contaminado.

Com base nos valores médios da remoção líquida de Pb no solo tratado com doses crescentes de Si seriam necessários 27; 57 e 358 cultivos de milho utilizando ácido cítrico ( $30 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), NTA ( $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) e sem adição de quelante, para remover todo o Pb do vaso com capacidade de  $5 \text{ dm}^{-3}$ , respectivamente. Dessa maneira, é possível esperar que a remoção de Pb de uma área contaminada após a aplicação de ácido cítrico, NTA e na ausência de quelante removeriam, em valores médios, 40,17; 19,23 e  $3 \text{ kg ha}^{-1}$  de Pb com o cultivo de milho de 65 dias, respectivamente.

Por outro lado, ao considerar os solos sem adição de silício seriam necessários 30; 65 e 301 cultivos de milho com ácido cítrico, NTA e sem adição de quelante, o que resulta numa remoção líquida de 35,65; 16,00 e  $3,60 \text{ kg ha}^{-1}$  de Pb. No caso particular da dose de  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  de Si aplicada para fitoextração induzida por ácido cítrico, houve um aumento de 41 % na remoção líquida de Pb do solo pelas plantas de milho, quando comparada aos solos sem adição de Si. Para o NTA, apenas a dose de  $250 \text{ mg dm}^{-3}$  de Si foi eficiente, aumentando 37,5 % a remoção de Pb nos solos.

#### 4. CONCLUSÕES

- Pequenas doses de Si (100 mg kg<sup>-1</sup> de Si) são suficientes para promoverem, além da maior produção de biomassa, maior acumulação de Pb nas plantas, contribuindo para maior eficiência da fitoextração.
- A eficiência dos quelantes NTA e ácido cítrico, na fitoextração induzida de Pb foi influenciada pela aplicação de Si ao solo contaminado.
- O NTA foi mais eficiente em complexar Pb do solo, enquanto o ácido cítrico se mostrou mais eficiente em induzir a fitoextração de Pb por plantas de milho cultivadas em solo contaminado na presença de Si.
- Com base na remoção de Pb do solo, a maior eficiência do ácido cítrico e NTA em induzir a fitoextração de Pb foi obtida com a aplicação das doses de 100 e 250 mg kg<sup>-1</sup> de Si, respectivamente.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. V.; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análises para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 463-468, 1995.

ACCIOLY, A.M.A. **Amenizantes e Estratégias para Estabelecimento de Vegetação em Solos de Áreas Contaminadas por Metais Pesados**. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2001. 170 p. (Tese de Doutorado).

CHEN, Y. X.; LIN, Q.; LUO, Y. M.; HE, Y. F.; ZHEN, S. J.; YU, Y. L.; TIAN, G. M. & WONG, M. H. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. **Chemosphere**, v. 50, p. 807-811, 2003.

CHÉRIF, M.; ASSELIM, A.; BÉLANGER, R.R. Defense responses induced by soluble silicon in cucumber roots infected by *Pythium* spp. **Phytopathology**, v. 84, p. 236-242, 1994.

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 Soil Pollution**, v. 197, p. 323- 330, 2009.

CUNHA, K.P.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; SILVA, A.J. Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (*Zea mays* L.) grown on a contaminated soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**. v. 171, p. 849-853, 2008.

De FILIPPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. **Análise química do solo**. 2.ed. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.

DIETZEL, M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 64, p. 3275-3281, 2000.

DUARTE, B.; DELGADO, M.; CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. **Chemosphere**, v. 69, p. 836-840, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Embrapa Solos, Embrapa Informática Agropecuária. **Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, 1999. 370p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

FREITAS, E. V. S. **Fitorremediação de solo contaminado por chumbo: efeitos de agentes quelantes sintéticos e naturais na dessorção, lixiviação e fitoextração**. Dissertação de Mestrado. Recife. 2008. 85p.

GARBISU, C., ALKORTA, I. Phytoextraction: a Cost-effective Plant Based Technology for the Removal of Metals from the Environment. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 229-236, 2001.

GAVRILESCU, M.; PAVEL, L.V.; CRETESCU, I. Review: Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. **Journal of Hazardous Materials**. v. 163, p. 475- 510. 2009.

KAYSER, A.; WENGER, K.; KELLER, A.; ATTINGER, W.; FELIX, H.R.; GUPTA, S.K.; SCHULIN, R. Enhancement of Phytoextraction of Zn, Cd, and Cu from Calcareous Soil: The Use of NTA and Sulfur Amendments. **Environmental Science Technology** v. 34, p.1778-1783, 2000.

LIANG, Y.; SUN, W.; ZHU, Y-G.; CHRISTIE, P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review. **Environmental Pollution**. v. 147, p. 422-428, 2007.

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**. v. 58, p. 475-483, 2005.

LOMBI, E.; ZHAO, F.J.; DUNHAM, S.J.; MCGRATH, S.P. Phytoremediation of heavy-metal contaminated soils: natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. **Journal of Environmental Quality**. v. 30, p. 1919-1926, 2001.

LUO, C.; SHEN, Z.; LI, X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. **Chemosphere**. v. 59, p. 1-11, 2005.

MARTELL, W.E.; SMITH, W.M. **Critical stability constants**. Amino acids. New York, Plenum Press, 1974. 469p.

MEERS, E.; HOPGOOD, M.; LESAGE, E.; VERVAEKE, P.; TACK, F.M.G.; VERLOO, M.G. Enhanced phytoextraction: In Search of EDTA Alternatives. **International Journal of Phytoremediation**. v. 6, p. 95-109, 2004.

MEERS, E.; RUTTENS, A.; HOPGOOD, M.J.; SAMSON, D.; TACK, F.M.G. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. **Chemosphere**, v. 58, p. 1011-1022, 2005.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 1051-1060, 2006.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A.; SANTOS, A.C.Q. Phytoextraction and fractionation of heavy metals in soil after multiple applications of natural chelants. **Scientia Agricola**, v. 65, p. 61-68, 2008.

NASCIMENTO, C.W.A.; XING, B. Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v. 63, p. 299-311, 2006.



NASCIMENTO, C.W.A.; AMARASIRIWARDENA, D.; XING, B. Comparison of natural organic acids and synthetics chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 140, p. 114-123, 2006.

NOVOZAMSKY, I.; LEXMOND, T.M. & HOUBA, V.J.G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, p. 47-58, 1993.

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. **Química Nova**, v. 29, p. 28-33, 2006.

QUARTACCI, M.F.; BAKER, A.J.M.; NAVARI-IZZO, F. Nitritotriacetate and citric acid assisted phytoextraction of cadmium by Indian mustard (*Brassica juncea* (L.) Czernj, *Brassicaceae*). **Chemosphere**, v. 59, p. 1249-1255, 2005.

RASKIN, I., SMITH R. D., SALT, D. E. Phytoremediation of Metals: Using Plants to Remove Pollutants from the Environment. **Current Opinion in Biology**, v. 8, p. 221-226, 1997.

RÖMKENS, P.; BOUWMAN, L.; JAPENGA, J. & DRAAISMA, C. Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils. **Environmental Pollution**, 116:109-121,2002.

RULEY, A.T.; SHARMA, N.C.; SAHI, S.V.; SINGH, S.R.; SAJWAN, K.S. Effects of lead and chelators on growth, photosynthetic activity and Pb uptake in *Sesbania drummondii* grown in soil. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 11-18, 2006.

SALT, D.E.; SMITH, R.D.; RASKIN, I. Phytoremediation, **Annual Review Plant Physiology Plant Molecular Biology**, v.49, p.643-668, 1998.

WENGER, K.; GUPTA, S.K.; FURRER, G.; SCHULIN, R. The role of nitrilotriacetate in copper uptake by tobacco. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 1669-1676, 2003.

ZEITOUNI, C.F.; BERTON, R.S.; ABREU, C.A. Fitoextração de cádmio e zinco de um Latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v.66, p. 649-657, 2007.

## CONCLUSÃO GERAL

No presente trabalho, os resultados obtidos no que diz respeito à fitoextração de metais pesados, como Pb, têm demonstrado a eficácia da implementação de técnica de fitoextração induzida em plantas com maior biomassa aliada ao uso de amenizantes de metais. Entretanto, existe a necessidade de um maior aprofundamento de estudos concernentes a compreensão da dinâmica de metais visando à redução dos riscos quanto à baixa biodegradação dos quelantes utilizados, bem como, para uma maximização da utilização de compostos cada vez mais rapidamente biodegradáveis ou a utilização desses compostos parcelados. Ainda é válido ressaltar que o estudo da tolerância de plantas a metais pesados é imprescindível para a identificação, implementação e ampla aplicação de estratégias as quais possam ser utilizadas de modo eficaz para a descontaminação de solos.