

Efeito de minerais de ferro e manganês no arsénio solúvel em incubações laboratoriais: resultados preliminares

Effect of iron and manganese minerals on soluble arsenic in laboratory incubations: preliminary results

Nunes, Jorge Delgado^{1*}, Alexandre, Carlos¹, Abreu, María Manuela²

¹ Departamento de Geociências e ICAAM - Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrânicas,
Universidade de Évora, Apdo. 94, 7002-554 Évora, Portugal) *jdnunesl@uevora-pt

² Universidade de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food (LEAF),
1349-017 Lisboa, Portugal

Resumo

O controlo da acumulação de As no grão constitui um desafio para o arroz produzido em solos alagados. Testou-se o efeito de minerais de Fe e Mn, sintetizados e naturais, na concentração do As na solução do solo com recurso a incubações laboratoriais.

Analisou-se o As, o Fe e o Mn totais na solução de incubação, após centrifugação e filtragem, ao fim de 4 h, 7, 15 e 30 dias. Usaram-se tubos de centrifuga de 50 mL, na proporção de 10 g de solo para 30 mL de solução aquosa, com quatro réplicas por modalidade (valores indicados por tubo): C (controlo, solo e água), A (adição de As, 0,1 mg), AF (As 0,1 mg + ferrihidrite 12 mg), AM (As 0,1 mg + birnessite 12 mg), AFM (As 0,1 mg + ferrihidrite 6 mg + birnessite 6 mg) e AN (As 0,1 mg + nódulos/concreções de Fe e Mn colhidas no campo e moidas, 12 mg).

Ao fim de trinta dias o As total na solução nas modalidades com adição de Fe e Mn foi sensivelmente menor do que na modalidade apenas com adição de As. Para a modalidade com Fe, o As total determinado na solução foi inferior ao medido na solução do Controlo. Os valores de Fe e Mn na solução de incubação parecem relacionar-se de forma directa com o respectivo teor de As. A adição dos minerais de Fe e Mn usados neste estudo apresentam potencial como depressores do As na solução do solo em situações de encharcamento.

Palavras-chave: arsénio, ferro, manganês, solução do solo, incubações.

Abstract

Control of accumulation of As in rice grain is a challenge for rice grown in paddy fields. The application of synthesized and natural Fe and Mn minerals to control As concentration in soil solution was tested using laboratory incubations.

Total As, Fe and Mn were analyzed in the incubation solution after centrifugation and filtration collected at 4 h, 7, 15 and 30 days. Centrifuge tubes (50 ml) were used, in the ratio of 10 g of soil to 30 mL of aqueous solution, with four replicates per treatment (values per tube): C (control, soil and water), A (As 0.1 mg), AF (As 0.1 mg + ferrihydrite 12 mg), AM (As 0.1 mg + birnessite 12 mg), AFM (As 0.1 mg + ferrihydrite 6 mg + birnessite 6 mg), and AN (As 0.1 mg + nodules/concretions of Fe and Mn collected in the field and milled, 12 mg).

After thirty days, total As concentration was lower in the solution in the modalities with Fe and Mn added than in the As-only modality. For the modality with Fe, total As concentration determined in the solution was lower than the As concentration measured in the Control solution. The concentrations of Fe and Mn in the incubation solution appear to be directly related to the respective As contents. The addition of the Fe and Mn minerals used in this study revealed potential as depressors of total As levels in the soil solution in paddy fields conditions.

Keywords: arsenic, iron, manganese, soil solution, incubations

Introdução

A International Agency for Research on Cancer (IARC) classifica o arsénio no Grupo I (Carcinogénico para humanos), associado a cânceres da pele, dos pulmões e da bexiga [1]. Estudos alimentares na Europa e nos Estados Unidos mostram que o arroz é a fonte primária de As numa dieta sem alimentos de origem marinha [2]. A União Europeia incorporou estas preocupações num novo regulamento que, a partir de 2016, baixou os limites de As inorgânico (As(III) mais As(V)) para 0,20 mg kg⁻¹ no arroz branqueado e 0,10 mg kg⁻¹ no arroz para alimentação infantil [3]. A necessidade de produzir arroz com níveis baixos de As é, pois, um imperativo de grande actualidade.

Têm sido testados diversos métodos de controlo do As na água, bem como na recuperação de solos contaminados, entre os quais a aplicação de materiais ricos em óxidos de Fe e/ou de Mn surge como uma alternativa com potencial muito relevante [4, 5].

Muitos solos de arrozais tendem a apresentar maior concentração de As disponível para as plantas, em parte devido às condições de alagamento geralmente exigidas pela cultura do arroz. Embora não se tratando de solos contaminados, como sucede com alguns solos da lezíria do Tejo [6], a diminuição da concentração do As disponível para as plantas pela aplicação de óxidos de Fe e/ou de Mn, apresenta também interesse potencial como técnica para reduzir a acumulação de As no arroz (grão) [7].

O trabalho aqui apresentado mostra resultados preliminares do efeito da aplicação de óxidos de Fe (ferrihidrite) e de óxidos de Mn (birnessite) na concentração de As na solução do solo em incubações anaeróbias.

Material e métodos

Usou-se um solo utilizado em ensaios com arroz realizados em Salvaterra de Magos (COTArroz), do qual se apresenta uma caracterização sumária no Quadro 1.

Quadro 1 – Caracterização sumária do solo usado nas incubações (médias e desvios padrão)

AG AF L Arg. Corg				pH		CE	
----- g kg ⁻¹ -----				(H ₂ O)		(KCl)	dS m ⁻¹
628	238	65	70	5,7	6,2	5,7	0,23
±5	±19	±18	±9	±0,5	±0,2	±0,3	±0,05

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Soma	CTC	P ₂ O ₅	K ₂ O
----- cmol(+) kg ⁻¹ -----				---- mg kg ⁻¹ ----			
3,6	0,6	0,3	0,4	4,9	5,3	126	193
±0,5	±0,1	±0,2	±0,1	±0,3	±0,8	±8	±57

Este solo apresenta concentração de As total de cerca de 9 mg kg⁻¹, medido por um aparelho portátil de fluorescência de raios-X (Skyray Instruments, explorer 9000). O solo foi seco ao ar e crivado por uma malha de 2 mm. Para a realização dos ensaios pesaram-se 10 g deste solo para tubos de centrífuga de 50 mL. Os tubos foram distribuídos em igual número por seis modalidades: Controlo (C), As (A), As + Fe (AF), As + Mn (AM), As + Fe + Mn (AFM) e As + Nódulos (AN). Dado que em estudos anteriores [6], se obtiveram para alguns solos dos arrozais da Lezíria do Tejo concentrações de As de cerca do dobro do do solo usado nos ensaios, adicionou-se o equivalente a 10 mg As kg⁻¹ a todas as modalidades (com a letra A) excepto ao controlo (C). Às modalidades com F, M, FM e N foram aplicados 12 mg (equivalente a cerca 5 ton/ha) dos seguintes materiais, respectivamente: ferrihidrite, birnessite, ferrihidrite e birnessite na proporção 1:1 e concreções de Fe-Mn.

A ferrihidrite foi sintetizada de acordo com Smith et al. [8], a birnessite segundo Ching et al. [9] e as concreções de Fe-Mn foram colhidas na zona de Ferreira do Alentejo e sujeitas a moenda prévia à aplicação. Com excepção da modalidade C aplicou-se em cada tubo 5 mL de uma solução de arsenito de sódio equivalente a 0,1 mg As. Após uma hora adicionaram-se 30 mL de água destilada a todos os tubos.

Ao fim de 4 h, 7, 15 e 30 dias colheram-se aleatoriamente quatro réplicas de cada modalidade, que foram centrifugadas a 10.000 rpm durante 10 minutos. Duas das amostras foram utilizadas para medição do potencial redox e do pH e as outras duas foram filtradas (filtros de nylon de

0.45 μm) e separadas em duas alíquotas, uma para determinação do As e a outra para determinação do Fe e do Mn, na respectiva solução. As soluções que não puderam ser analisadas imediatamente foram conservadas no frigorífico a 4 °C. A concentração de As foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica com câmara de grafite (GF-AAS). As concentrações de Fe e Mn foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica de chama (AAS).

Resultados e discussão

No final dos primeiros 30 dias de incubação os valores de Fe determinados na solução de incubação (Fig. 1) foram mais elevados nas modalidades às quais não foram adicionados quaisquer materiais de Fe ou Mn (C e A), enquanto os valores mais baixos foram obtidos nas modalidades com adição de ferrihidrite (AF e AFM).

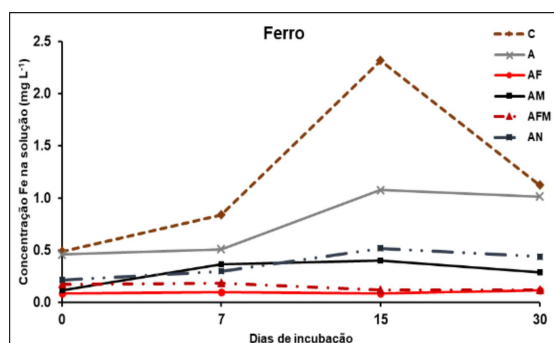


Fig. 1 – Variação da concentração do Fe ao longo dos primeiros 30 dias de incubação. Resultados de incubações em duplicado. Todos os valores com CV<40% excepto para modalidades C (dia 0), A (dia 15) e AM (dia 0). (CV, coef. de variação).

A adição de ferrihidrite ao solo parece ter levado a uma diminuição das formas de Fe na solução aquosa como as observadas nas modalidades C e A (Fig. 1). Este decréscimo também parece ter sido promovido pela adição da birnessite e das concreções de Fe-Mn (AM e AN).

A concentração de Mn em solução apresentou um acréscimo evidente ao fim de 30 dias de incubação quando foi adicionada birnessite de forma isolada (modalidade AM, Fig. 2).

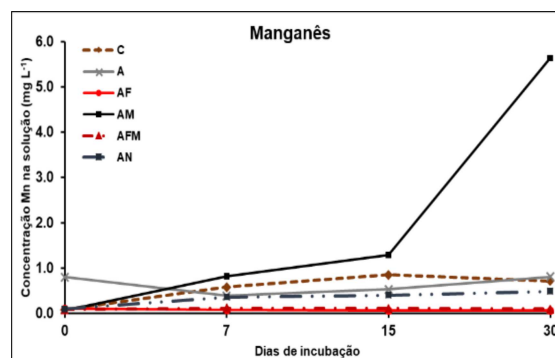


Fig. 2 – Variação da concentração do Mn ao longo dos primeiros 30 dias de incubação. Resultados de incubações em duplicado. Todos os valores com CV<40% excepto para modalidades A (dia 15) e AFM (dias 7 e 15). (CV, coef. de variação).

A concentração de Mn na solução do solo (Fig. 2) das restantes modalidades apresentou um comportamento bastante semelhante ao longo dos primeiros 30 dias de incubação, excepto para o tratamento A no dia zero em que os valores foram mais elevados.

As concentrações de As no final dos primeiros 30 dias de incubação (Fig. 3) foram manifestamente mais baixas nos tratamentos com adição de materiais de Fe e Mn por comparação com a modalidade A. A adição de ferrihidrite ao solo na modalidade AF diminuiu a concentração de As na solução do solo, mesmo quando comparada com a modalidade C, cujos valores de As iniciais eram cerca de metade dos observados em outros estudos realizados com solos de arrozais da Lezíria do Tejo [6].

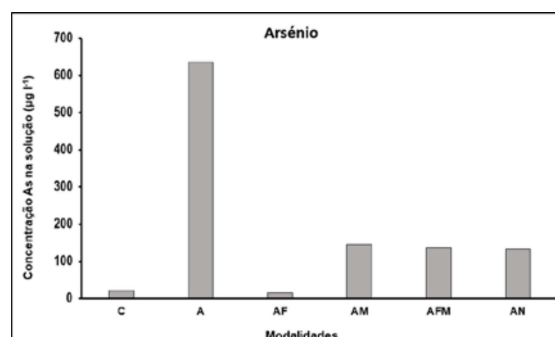


Fig. 3 – Concentração do As após os primeiros 30 dias de incubação. Resultados de incubações em duplicado. Valores com CV<40% excepto para a modalidade A. (CV, coef. de variação).

Conclusões

A utilização de materiais ricos em Fe(III) tem potencial para inibir a disponibilidade do As no solo e, consequentemente, a sua posterior absorção pelas plantas de arroz. Espera-se que as análises em curso dos ensaios realizados com plantas de arroz venham a validar esta hipótese.

Agradecimentos

Este trabalho é co-financiado pela União Europeia através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, enquadrado no ALENTEJO 2020 (Programa Operacional Regional do Alentejo) através do projeto "Produção de Arroz com baixo teor de arsénio" com a referência ALT20-03-0145-FEDER-000024.

Os autores agradecem: aos Laboratórios Químico Agrícola (LQA) e de Física do Solo (LFS) da Universidade de Évora, pela utilização de equipamento e pelo apoio técnico do seu pessoal; ao centro de Investigação LEAF (FCT Ref. UID/AGR/04129/2013). Agradecem ainda a determinação do As total do solo ao coordenador do projeto "Modelos metalogénicos 3D da zona de Ossa Morena: valorização dos recursos minerais do Alentejo".

Referências bibliográficas

- [1] IARC. 2012. International Agency for Research on Cancer. Disponível na internet em (12/03/2018): http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classification.php
- [2] Robberecht H, Van Cauwenbergh R, Bosscher D, Cornelis R, Deelstra H. 2002. Daily dietary total arsenic intake in Belgium using duplicate portion sampling and elemental content of various foodstuffs. *European Food Research and Techn.* 14: 27-32.
- [3] Comissão Europeia. 2015. Regulamento (UE) 2015/1006 da Comissão. *Jornal Oficial da União Europeia* 26.6.2015. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32015R1006>
- [4] Singh, R, Singh, S, Parihar, P, Singh, VP, Prasad, SM. 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112: 247–270.
- [5] Miretzky, P & Cirelli, AF. 2010. Remediation of Arsenic-Contaminated Soils by Iron Amendments: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40 (2): 93-115.
- [6] Nunes, JD, Alexandre, C & Marques da Silva, JR. 2016. Extração sequencial de arsénio do solo em arrozais da Lezíria do Tejo. In: Com. Ed. VII CICS 2016 / VI CNRD. Solos e Água: fontes (esgotáveis) de vida e de desenvolvimento. Livro de Actas do VII Congresso Ibérico das Ciências do Solo (CICS 2016) / VI Congresso Nacional de Rega e Drenagem, 13-15/09/2016, IPBeja. SPCS: 87-90.
- [7] Suda, Aomi & Makino, Tomoyuki. 2016. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. *Geoderma* 270: 68–75.
- [8] Smith, SJ, Page, K, Kim, H, Campbell, BJ, Boerio-Goates, J, Woodfield, BF. 2012. Novel synthesis and structural analysis of ferrihydrite. *Inorganic Chemistry*, 51: 6421-6424.
- [9] Ching, S, Petrovay, DJ, Jorgensen, ML, Suib, SL. 1997. Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides. *Inorganic Chemistry*, 36: 883-890.