

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

FRANKLONE LIMA DA SILVA

**USO DE SÍLICA AMORFA PARA AMENIZAÇÃO DA TOXICIDADE E
REDUÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE CÁDMIO PARA GRÃOS DE
FEIJÃO-CAUPI**

**RECIFE
2021**

Franklone Lima da silva
Engenheiro Agrônomo

Uso de sílica amorfa para amenização da toxicidade e redução da transferência de cádmio para grãos de feijão-caupi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Coorientador: Dr. Fernando Bruno Vieira da Silva

Recife

2021

Dados Internacionais de Catalogação
na Publicação Universidade
Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos
pelo(a) autor(a)

S586u

Silva, Franklone Lima

Uso de sílica amorfa para amenização da toxicidade e redução da transferência de cádmio para grãos do feijão-caupi /Franklone Lima Silva. - 2021.

51 f. : il.

Orientador: Clistenes Williams Araujo
do Nascimento.

Coorientador: Fernando Bruno Vieira
Silva.

Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2021.

1. Contaminação do solo. 2. Metais pesados. 3. Segurança alimentar. 4. Silício. I. Nascimento, Clistenes Williams Araujo do, orient. II. Silva, Fernando Bruno Vieira, coorient. III. Título

CDD 631.4

FRANKLONE LIMA DA SILVA

Uso de sílica amorfa para amenização da toxicidade e redução da transferência do cádmio para grãos de feijão-caupi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 05 de março de 2021

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Orientador

Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Dra. Paula Renata Muniz Araújo

Universidade Federal Rural de Pernambuco

Profa. Dra. Maria Eugênia Ortiz Escobar

Universidade Federal do Ceará

Aos representantes do Brasil real, dedico

“No caminho sei que não fico

*Pois sou filho de **Francisco***

Seguirei trabalhando e batendo de frente

*Eu sou filho de **Marlene**”*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por sobreviverem, resistirem e capinarem o caminho para que eu pudesse olhar para onde queria prosseguir. Tudo de bom que eu fizer, são vocês em mim.

As minhas avós e meus avôs e respectivos descendentes pela chance de eu olhar para a natureza como algo maior que nós. Vocês são responsáveis por eu querer entender como os fenômenos dela acontece.

A Moab Silva e ao projeto educação é vida. Obrigado pela luta por uma educação de qualidade. Você me inspira para seguir lutando tanto quanto. Serei grato enquanto viver.

A FACEPE pela concessão de bolsa de estudo. Ao CNPq e a CAPES pelo financiamento para desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus irmãos, em especial a Franklin e Rafael. Passamos por tantas coisas juntos... e é justamente a trajetória que mais importa durante o caminho. Obrigado por estarem comigo todo esse tempo.

A minha companheira Tereza Raquel. Pelo carinho, amor, críticas. Meu amor por você cresce a cada discussão que temos sobre a vida. Somos mais duas formiguinhas apaixonadas com desejo de mudar o mundo.

Ao meu orientador Prof. Clístenes. Um exemplo de profissional, amigo e cidadão. É admirável o que o senhor faz na academia e fora dela. Sou grato pela crítica tanto quanto pelo elogio. Vindo do senhor sei que o meu progresso é o seu também. Obrigado por todo suporte.

Ao escritor, militante, intérprete e compositor de RAP Eduardo Taddeo. A injeção de consciência de classe despertou em mim a vontade de levantar e honrar meus ancestrais privados dos seus direitos. Ocupar esse espaço tem contribuição sua.

Aos professores e professoras do PPG Ciência do solo da UFRPE, em especial aos que eu tive a honra de cursar as aulas durante mestrado: Giselle, Mario Lira, Brivaldo, Emídio, Maria Betânia, Jean, Clístenes, Fernando Bruno, Felipe Cury.

Ao Dr. Fernando Bruno. Obrigado por todo apoio e suporte científico ao longo desses anos. Você antes de querer mostrar que sabe, quis me ensinar. Não esquecerei disso.

A Rafael Lima por me ajudar do começo ao fim desse trabalho. Você foi imprescindível para que isso acontecesse.

A Dra. Paula e a Profa. Dra. Caroline Biondi. Exemplos de profissionais as quais me espelho muito. Obrigado pela paciência e dedicação nos momentos que trabalhei com vocês. Sou grato por toda contribuição no meu crescimento científico.

Ao Prof. Dr. Ygor Jacques. Você me procurar em um tempo que muitos não me procurariam e me designar uma responsabilidade de sua tese, foi um ponto chave para que eu não desistisse de tudo isso. Obrigado pela confiança.

A Profa Dra. Maria Eugenia e a Dra. Paula Araújo por aceitarem compor a banca examinadora desse trabalho. Sou grato pelo tempo e dedicação nas contribuições.

As Dras. Jô, Simone e Adriana e Dr. William. Por toda ajuda antes e durante esse trabalho. Vocês são exemplos de parceria e representam o Grupo de Química Ambiental de Solos (GQAS).

Ao amigo Luiz Henrique. Tivemos as mesmas influências científicas e passamos por toda essa trajetória um ajudando ao outro. Obrigado pela parceria durante esse tempo.

Aos amigos do GQAS Caio, Venâncio, Valdo, Djennyfer, Luiz, Rafael, Yanca, Aline, Carlos, Gustavo, Paula Carol, Katerin, Cinthia e Gabriel. Pelas discussões científicas e aleatórias durante o trabalho.

A Giselle Monteiro e Felipe Cury, por tornarem o ambiente acadêmico mais acolhedor e leve. São exemplos de profissionais e amigos. Um abraço especial em nome dos agregados.

Aos amigos que me acolheram durante esse tempo, em especial a Fernanda, Marllon, Djennyfer, Bruno, Marina e Igor. Vocês aliviaram os momentos de tensão e ansiedade. Obrigado pelo carinho.

Ao IPA, representado aqui pelo Dr. José Nildo Tabosa. Por ceder as sementes utilizadas para continuidade desse projeto.

Aos amigos e familiares que direta e indiretamente torceram para que esse sonho se tornasse realidade. Obrigado por cada mensagem de carinho.

Só a **conscientização** do Brasil a Uganda
Aproxima cada excluído da sua Wakanda
Faz ministro da economia defensor de banqueiro
Ao invés de taxar livro, tributar rico brasileiro

-Eduardo Taddeo

Uso de sílica amorfa para amenização da toxicidade e redução da transferência do cádmio para grãos de feijão-caupi

RESUMO

O consumo de alimentos cultivados em solos contaminados por cádmio (Cd) é uma das principais rotas de exposição ao elemento. A utilização de amenizantes visando reduzir a disponibilidade do metal no solo e sua absorção pelas culturas é uma alternativa para redução do Cd na dieta humana. Neste estudo, avaliamos a aplicação de fertilizante derivado de sílica amorfa (FSA) em um solo contaminado artificialmente com 10 mg kg⁻¹ de Cd. Os objetivos do trabalho foram avaliar a influência do FSA na disponibilidade de Si e Cd no solo e a transferência de Si, Cd e nutrientes para feijão-caupi (var. Miranda IPA 207), além do teor de Cd nos grãos. O risco a saúde humana foi estimado considerando o consumo de grãos do feijoeiro. O experimento em casa de vegetação, conduzido até a colheita dos grãos, foi composto por seis tratamentos: 5 doses de FSA aplicado em solo com acidez corrigida: 0, 225, 450, 900 e 1350 kg ha⁻¹ e um tratamento adicional, sem correção de solo e sem FSA. A aplicação do FSA favoreceu a disponibilização de Si no solo, reduzindo 65 % a disponibilidade de Cd no solo, diminuindo também os teores do metal nas raízes e parte aérea. Os teores de nutrientes na planta (N, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn) aumentaram com as doses de silício. Nos solos após o cultivo, o pH decresceu para 5,6, aumentando significativamente a disponibilidade do cádmio. A aplicação de 1350 kg ha⁻¹ de FSA no solo reduziu em 39% a concentração de Cd nos grãos. Contudo, mesmo com essa redução, o consumo dos grãos deste estudo apresenta riscos à saúde humana. Nossos resultados indicam que o FSA atua como amenizante de Cd devido à redução da acumulação do metal em raízes e parte aérea. Os teores de Cd nos grãos foram significativamente reduzidos, mas o risco à saúde humana não foi diminuído devido a relativamente alta concentração de Cd no solo e a taxa de FSA aplicada; ou seja, maiores doses de FSA são recomendadas para esse fim.

Palavras-chave: Contaminação do solo. Metais pesados. Segurança alimentar. Silício.

Use of amorphous silica to mitigate toxicity and reduce cadmium transfer to cowpea grains

ABSTRACT

The consumption of food grown on soils contaminated with cadmium (Cd) is one of the main routes of exposure to the element. The use of amendments to decrease the metal availability in the soil and its uptake by crops is an alternative for reducing Cd in the human diet. In this study, we assessed the application of amorphous silica-derived fertilizer (ASF) to soil artificially contaminated with 10 mg kg⁻¹ of Cd. The work evaluated the ASF influence on the Si and Cd availability in the soil and the transfer of Si, Cd, and nutrients from the soil to cowpea (*Vigna unguiculata*, var Miranda IPA 207). The Cd concentration in the grains was determined to estimate the risk to human health regarding grains consumption. The greenhouse experiment consisted of six treatments: 5 doses of ASF (0, 225, 450, 900, and 1350 kg ha⁻¹) applied to the soil plus an additional treatment with no soil pH correction and no ASF application. Our results showed that applying ASF increased the Si availability and decreased Cd available concentration in the soil by 65%; consequently, Cd concentration in roots and shoots were decreased. The concentration of N, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, and Zn increased with the ASF doses, indicating an improvement in plant nutrition driven by the Si fertilizer. Soil cultivation decreased the pH to 5.6, significantly increasing the availability of cadmium. ASF ameliorates Cd phytotoxicity due to the reduction of Cd accumulation in roots and shoots. The application of 1350 kg ha⁻¹ of ASF to the soil reduced the concentration of Cd in the grains by 39%. However, even with such a reduction, the consumption of grains still poses risks to human health.

Keywords: Silicon. Heavy metals. Food security. Soil contamination.

SUMÁRIO

1-	INTRODUÇÃO	17
1.1-	Hipóteses	18
1.2-	Objetivo geral.....	18
1.3-	Objetivos específicos	18
2-	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1-	Contaminação de solos por cádmio e efeitos tóxicos nas plantas	19
2.2-	Riscos e medidas mitigatórias para Cd no solo e humanos.....	20
2.3-	Silício no solo disponível para as plantas	21
2.4-	Si e a amenização de Cd no solo e na planta.....	23
3.	METODOLOGIA	24
3.1-	Montagem e condução de Experimento	24
3.2-	Colheita das plantas e coleta do solo.....	26
3.3-	Análises no solo	26
3.4-	Análise nas plantas.....	27
3.5-	Avaliação de risco à saúde humana pela ingestão de cádmio	27
3.6-	Controle de qualidade das amostras e Análise Estatística.....	28
4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1-	Efeitos do fertilizante silicatado amorfo no solo.....	29
4.1.1-	Silício disponível no solo	29
4.1.2-	Efeito do pH e Si sobre Cd disponível no solo	32
4.1.3-	Efeito do FSA na disponibilidade de nutrientes no solo após o plantio.....	33
4.2-	Efeitos do FSA nas raízes, parte aérea e grãos de feijão-caupi.....	35
4.2.1-	Biomassa e teores de Si e Cd nas raízes e parte aérea de feijão-caupi.....	35
4.2.2-	Acúmulo de nutrientes nas raízes, parte aérea e grãos de feijão-caupi	38
4.2.3-	Biomassa, teor de Cd e avaliação de risco para o consumo dos grãos de feijão	40
5-	CONCLUSÕES	42
6-	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1- INTRODUÇÃO

O cádmio (Cd) é um elemento tóxico para diversos organismos e o cultivo de alimentos em solos contaminados pelo metal é uma das principais rotas de exposição para os humanos. Técnicas para reduzir a disponibilidade do metal no solo (amenização) são alternativas para diminuição dos riscos associados ao consumo de alimentos produzidos na área. A amenização se baseia na aplicação de insumos capazes de reduzir a disponibilidade do Cd mediante complexação, precipitação e adsorção na solução e complexo sortivo do solo.

O Si disponível no solo, na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_2), pode formar $H_3SiO_2^-$ e precipitar o Cd, aliviando o estresse de plantas expostas ao metal. No entanto, solos muito intemperizados e que estão sob cultivo, sofrem perdas significativas de Si do sistema solo-planta. Além de perdas por lixiviação, ocorre exportação de Si para os tecidos das plantas, tornando necessário a suplementação de Si no solo. Neste sentido, a aplicação de fertilizantes silicatados é uma estratégia de amenização de Cd. Sua utilização em áreas agrícolas pode solubilizar mais H_4SiO_2 , e maior quantidade de Si absorvido pelas plantas pode favorecer maior absorção de nutrientes e menor absorção de cádmio.

O Cd tem disponibilidade reduzida com o aumento do pH do solo. Então, ao se realizar calagem do solo juntamente com a fertilização silicatada, é esperado que se reduza ainda mais a fitodisponibilidade do Cd. A maioria das fontes de Si no Brasil são derivadas de escórias siderúrgicas. Essas fontes liberam mais Si em pH ácido, ao mesmo tempo que podem ter altos teores de metais em sua composição. A utilização de fertilizantes silicatado amorfo (FSA) é uma alternativa em relação às fontes de escórias de siderurgia, pois possuem maior porcentagem de Si solúvel em sua composição, disponibiliza H_4SiO_4 em pH próximo a neutralidade e não é uma potencial fonte de metais pesados ao solo.

O feijão é uma das principais fontes de vitaminas, fibras e proteínas para a população brasileira. Os riscos para a saúde humana quanto a exposição ao Cd por alimentos depende de hábitos alimentares da região que a planta é cultivada. Por isso deve-se traçar estimativas de risco a saúde de acordo com cada situação. Diante do exposto, a escolha do feijão-caupi como planta-resposta da imobilização do Cd no solo pela aplicação de FSA é importante para avaliar se há também a diminuição de acúmulo do metal nos grãos da planta, uma vez que 70% dos brasileiros consomem feijão todos os dias.

1.1- Hipóteses

- A aplicação de FSA em solo contaminado com Cd diminui a disponibilidade do metal no solo e nos grãos de feijão-caupi.
- O cultivo da variedade Miranda IPA 207 de feijão-caupi em solos com 10 mg kg^{-1} de Cd, tratados com FSA produz grãos seguros para consumo.

1.2- Objetivo geral

Avaliar o uso de um fertilizante silicatado amorfo como amenizante da toxicidade de Cd para plantas de feijão-caupi, com determinação da biomassa e da translocação do Cd para a parte aérea e para os grãos cultivado em solo contaminado com cádmio.

1.3- Objetivos específicos

- Avaliar a biomassa e a concentração de Cd e Si na raiz, parte aérea e grãos de plantas de feijão cultivadas em solo contaminado tratado com silício;
- Acessar teores de Si e Cd disponíveis nos solos após incubação com fertilizante silicatado.
- Quantificar os teores de Si, Cd, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn disponíveis no solo após colheita.
- Determinar os teores de Si, Cd, N, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn nas raízes, parte aérea e grãos de feijão.
- Avaliar o risco à saúde humana pelo consumo de grãos de feijão cultivados em solos contaminados com cádmio.

2- REVISÃO DE LITERATURA

2.1- Contaminação de solos por cádmio e efeitos tóxicos nas plantas

Os solos estão sujeitos à contaminação por metais pesados, os quais apresentam toxicidade para diversos organismos (ETESAMI, 2017). Alguns metais, a exemplo do Cd, podem ser facilmente transferidos do solo contaminado para as plantas, acumular nos seus órgãos e, conseqüentemente, afetar animais e humanos através da cadeia alimentar. O Cd é um metal não degradável e de elevada persistência no ambiente, estando dentre os metais de maior toxicidade para seres vivos (ATSDR, 2017; PENG et al., 2009). Este metal é liberado no ambiente principalmente pela mineração e metalurgia de Pb, Cu e Zn; e aplicação no solo de resíduos e pesticidas à base de metais (TCHOUNWOU et al., 2012; CLEMENS et al., 2013; SILVA et al., 2017a).

O uso contínuo de fertilizantes e corretivos mesmo possuindo teores traços de Cd, pode aumentar a concentração do metal para valores acima do limite permissível pelas agências ambientais reguladoras (SILVA et al., 2017a). Os fosfatos naturais podem ter o metal como impureza devido a afinidade do Cd com o Ca, podendo substituí-lo nos minerais apatitas (GNANDI; TOBSCHALL, 2002). Os teores de Cd podem variar de acordo com a ocorrência geológica. Trabalhos encontraram $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ em rochas fosfatadas em região da Rússia e 507 mg kg^{-1} em Marrocos (MAR; OKAZAKI, 2012). No Brasil, os teores de Cd em rochas fosfatadas apresentaram média de 4 mg kg^{-1} (CHEN et al., 2007). Atualmente, não há meios comerciais para remover inteiramente o Cd durante a produção de fertilizantes fosfatados (KUBIER et al., 2019). Alguns países possuem legislações que limitam os teores desse e outros metais nos fertilizantes (ROSELLI et al., 2009), no intuito de evitar que os teores do metal no solo superem os valores limites estipulados pela legislação ambiental vigente, em que no Brasil, o valor limite de Cd em solos agrícolas é 3 mg kg^{-1} (CONAMA, 2009). Neste caso, o uso contínuo de fertilizantes sem a utilização correta das premissas da recomendação de adubação pode acumular Cd nos solos e representar um potencial risco a saúde humana (SILVA et al., 2017a).

Nas plantas, O Cd interfere negativamente em diversos processos metabólicos, tais como absorção de nutrientes essenciais, inibição da fotossíntese e alteração no potencial redox da célula, induzindo o aumento da formação de espécies reativas de oxigênio (EROs), que causam danos oxidativos às membranas celulares e outras biomoléculas (JU et al., 1997; IRFAN

et al., 2014;). Considerando o aumento de áreas agrícolas contaminadas por Cd, a dinâmica desse metal nas plantas é amplamente estudada. Na cultura do arroz, alguns genótipos em diferentes condições de cultivo, apresentaram diferença na absorção e translocação de Cd (HUANG et al., 2019). No feijão comum (*Phaseolus vulgaris*), foi observado uma variação de tolerância ao Cd nos genótipos mais cultivados (BAHMANI et al., 2020). Segundo esses autores, os genótipos que apresentaram maior tolerância tiveram redução da atividade de enzimas antioxidantes e redução no acúmulo do metal na parte aérea, assim como aumento dos teores de hormônios e clorofila. A disponibilidade de Cd e seus efeitos na planta podem variar com alterações físico-químicas no solo. Ao realizar calagem aumentando o pH do solo de 4,9 para 6,0, ocorreu redução de 13 % do Cd no solo extraído por DTPA (CUNHA et al., 2008). As plantas de milho desenvolvidas no solo com pH corrigido apresentaram maior tolerância do metal no tecido foliar (35 mg kg^{-1}) do que no solo não corrigido (27 mg kg^{-1}), indicando que as tratadas com calcário conseguiram conter o movimento do Cd para o citoplasma, amenizando os efeitos fitotóxicos.

O aporte de Cd nos solos por fertilizantes fosfatados, águas residuárias e resíduos de siderurgia geralmente são em extensas áreas, dificultando a remediação do solo sem que os agricultores se beneficiem economicamente com o uso da terra (RODRIGUÉZ-EUGENIO et al., 2018). Uma das técnicas que apresenta resultados promissores é a amenização in-situ, que se baseia na aplicação de amenizantes para reduzir a mobilidade do metal no solo. Como exemplos, tem a aplicação de: calcário (YANG et al., 2021; CUNHA et al., 2008); fertilizante silicatado (SILVA et al., 2021); betonita (TITO et al., 2011); esterco de aves e suínos (ASAGBA et al., 2017) e biochar (SOHAIL et al., 2020). A aplicação destes insumos pode imobilizar o metal no solo, reduzindo o risco de transferência de Cd dos solos para as plantas e, consequentemente, das plantas (partes comestíveis) para os seres humanos.

2.2- Riscos e medidas mitigatórias para Cd no solo e humanos

Estimativas apontam que 9,9 - 45 toneladas de Cd são descarregadas no solo anualmente no mundo (KAMMEV; VAN; 2000). A principal forma de exposição ao Cd pelos humanos é através dos alimentos cultivados nessas áreas. Estudos epidemiológicos mostraram associação entre a exposição crônica prolongada de Cd no organismo com doenças cardiovasculares, alteração na densidade óssea, doenças renais e câncer (KARALLIEDDE, 2012; RIEDERER et al., 2013). A partir de estudos como esses, foram desenvolvidos os limites máximos permissíveis de Cd no solo. No Brasil, o limite máximo para solos agrícolas é 3 mg kg^{-1} , ou seja, acima desse

valor, o Cd já apresenta risco para a saúde de humanos, requerendo ações que podem ser desde a remoção do contaminante da área (baixando o teor para níveis aceitáveis), até retirada das pessoas do local para redução da exposição, e consequentemente, redução do risco (CONAMA, 2009). No entanto, é comum ocorrer a exploração agrícola de solos com valores acima do limite permissível do Cd e a remoção tanto do metal quanto da população da área são estratégias que levam tempo (RODRIGUEZ-EUGENIO et al., 2018). Aplicar amenizantes nessas áreas é uma técnica com potencial em reduzir a transferência do metal para a planta (partes comestíveis).

Todo ano, são estimadas 420 mil mortes e aproximadamente 600 milhões de pessoas intoxicadas por consumo de alimentos contaminados (ZHENG et al., 2020). Apesar de o Cd se acumular mais nas raízes das plantas agrícolas que nos tecidos superiores (KHORAMNEJADIAN; SAEB, 2015; ASAGBA et al., 2017; YAN et al., 2019), o metal pode ser transferido e se acumular nas partes comestíveis de feijão, milho e outras hortaliças em áreas contaminadas, aumentando o risco de ingestão dos alimentos contaminados a números inaceitáveis segundo estimativas da avaliação de risco desenvolvida pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (CHEN et al., 2018; COMPAORE et al., 2019, ZHENG et al., 2020). A avaliação de risco partindo da exposição ao metal pelo consumo de alimentos deve ser realizada considerando os hábitos alimentares da população, pois uma generalização pode desconsiderar informações importantes e desencadear ações que não são de acordo com a realidade. No Brasil, por exemplo, os cereais, representam 20,3% de toda caloria consumida de acordo com último levantamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (IBGE, 2018). O feijão é o segundo cereal mais consumido pelos brasileiros, com mais de 73% da população ingerindo, em média, 170g por dia. O arroz ocupa a primeira posição, com 84% da população ingerindo-o diariamente (IBGE, 2009). Sendo assim, torna-se necessário avaliar o acúmulo de Cd nos grãos de feijão cultivados em solo contaminado pelo metal, para tomadas de decisões dos órgãos competentes em situações em que solos agrícolas sob cultivo estejam contaminados por cádmio.

2.3- Silício no solo disponível para as plantas

O silício se encontra disponível para absorção das plantas na solução do solo principalmente na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) (MITANI, 2005). A faixa de pH do solo que mais interfere na solubilidade de H_4SiO_4 é abaixo de 2,5 e maior que 8,5 (DREES et al., 1989; SOMMER et al., 2013), que são condições desfavoráveis para a maioria das plantas. As fontes

de H_4SiO_4 são principalmente de origem litológica e pedogenética (minerais primários e secundários) e fitólitos (restos vegetais). A contribuição das duas fontes é dependente do grau de intemperização.

O aumento gradual da dessilicização e decomposição de materiais orgânicos favorece a solubilização e conseqüente lixiviação do Si solúvel. Trabalhos demonstram uma solubilidade máxima do Si oriundo dos minerais primários e secundários em meio muito ácido, que, por sua vez, vai decrescendo progressivamente até pH 9,8 (HAYNES et al., 2014; BECKWITH; RE-EVE, 1963). Já a dissolução do Si dos fitólitos demonstrou ser maior em condições alcalinas, no entanto, essa tendência só foi comprovada em ensaios realizados em laboratório (FRAYSSE et al., 2006). No solo, o pH alcalino tem sido utilizado para explicar o aumento do Si disponível após realização de calagem em solos que não receberam aplicação de fertilizantes com fontes silicatada (CRUSCIOL et al., 2016). Entretanto, os autores só observaram aumento significativo do Si após 12 e 18 meses. Essas foram as principais diferenças levantadas por HAYNES (2019) para explicar as controvérsias de trabalhos que observaram uma relação positiva e/ou negativa quanto à disponibilidade de Si em função do pH do solo. Também foi levantado que são escassos os estudos para responder as duas hipóteses, mas é possível dizer que o aumento do pH pela calagem pode ter efeito na disponibilidade de Si em: horas ou semanas (reações de adsorção e dessorção); anos (liberação do Si de fitólitos); e décadas (dissolução de minerais cristalinos de Si) (HAYNES et al., 2019).

A concentração de Si nas plantas pode igualar ou superar aquela dos macronutrientes, chegando a representar de 1 a 10% da biomassa seca (MARSCHNER, 1995). Embora não seja considerado essencial às plantas, o Si é elemento benéfico ou útil, por apresentar papéis importantes na atividade metabólica, fisiológica e estrutural, além de melhorar o desempenho das plantas expostas a estresses bióticos e abióticos (LIANG et al., 2015).

As plantas podem ser classificadas em três grupos quanto à capacidade de absorver e acumular silício, chegando a ter variações de 1 a 100 g kg^{-1} (EPSTEIN, 1999). As acumuladoras (maioria gramíneas) têm processo ativo de absorção de Si, podendo atingir concentrações no tecido foliar acima de 10 g kg^{-1} (MA; TAKASSHI, 2002); as acumuladoras intermediárias possuem absorção de Si por simplasto na mesma velocidade que a absorção de água e teores entre 5 e 10 g kg^{-1} ; e as não acumuladoras (no geral leguminosas), que absorvem Si em função de um fluxo de transpiração de forma mais lenta que a absorção de água, possuem teores foliares menores que 5 g kg^{-1} . No entanto pode ocorrer variações significativas da concentração de Si nos tecidos das plantas da mesma espécie, sendo que com genótipos diferentes (HODSON et al., 2005). Apesar de 7 das 10 plantas mais cultivadas (Cana-de-açúcar, arroz, trigo, cevada, soja,

beterraba, tomate) serem acumuladoras de Si, e a suplementação ser realizada similarmente a outro macronutriente (GUNTZER et al., 2012), outros trabalhos mostraram reposta positiva na produtividade ou tolerância a estresses bióticos ou abióticos em plantas classificadas como não acumuladoras: melão (NASCIMENTO et al., 2019), pepino (LIANG et al., 2005), girassol (GUNES et al., 2008) e feijão caupi (MALI; AERI, 2009).

2.4- Si e a amenização de Cd no solo e na planta

O modo de ação do Si na amenização do estresse por metais em plantas envolve: (1) diminuição da absorção; (2) incremento na biossíntese de clorofila e maquinário fotossintético; (3) alteração no crescimento, biomassa e fornecimento de nutrientes; (4) imobilização de metais na solução do solo; (5) aumento da atividade de enzimas antioxidantes e redução de metabólitos da peroxidação de lipídios, tal como melondialdeído (MDA) (FAROOQ et al., 2013); (6) compartimentação de metais nas folhas e raízes; (7) quelação de flavonoides fenólicos ou ácidos orgânicos; e (8) alterações morfológicas e anatômicas nas plantas (ETESAMI et al., 2018). Em plantas de algodão submetidas a doses crescentes de Cd, a adição de Si provocou incremento na matéria seca, aumento da atividade de enzimas antioxidantes e redução dos teores de MDA (FAROOQ et al., 2013). Em plantas de morango cultivadas em solos contaminados por Cd, a aplicação de Si aumentou a tensão e rigidez das paredes celulares, formando uma barreira mecânica natural para os íons de Cd (VACULÍK et al., 2009). Ao aplicar 70,2 mg L⁻¹ de Si em solução com 56,2 mg L⁻¹ de Cd, ocorreu redução do metal em 23, 37 e 44% nas raízes, caule e folhas de feijão-caupi, respectivamente (PEREIRA et al., 2017). Adicionalmente, o Si diminui a biodisponibilidade de Cd para plantas de milho, aumentando a alocação de Cd nas frações mais estáveis do solo, como matéria orgânica e óxidos de Fe cristalinos (CUNHA; NASCIMENTO, 2009). Diante dos efeitos amenizadores do Si desencadeados pelo aumento de sua disponibilidade e consequente absorção, torna-se necessário realizar a suplementação em solos que naturalmente (muito intemperizados), sofrem elevadas perdas de Si solúvel.

O Si não apresenta características corrosivas ou de toxicidade. Sua suplementação no solo tem baixo risco ecológico quando feita com fertilizantes isentos ou com teores traços de metais pesados (ETESAMI et al., 2018). As fontes mais utilizadas no Brasil são subprodutos industriais (escórias), que muitas vezes apresentam elevados teores de metais em sua composição, e minerais ricos em sílica que tem maior reatividade em condições de acidez impróprias

para o desenvolvimento da maioria das plantas (FERREIRA et al., 2015; LIANG et al., 2015; SHIM et al., 2014; SOBRAL et al., 2011).

Uma alternativa de suplementação de Si no solo é a utilização de fertilizantes silicatados amorfos (FSA), como o derivado de terra diatomácea. Essa fonte se refere a rochas sedimentares resultantes da deposição de algas unicelulares ricas em silício (diatomáceas) (MURER et al., 2000; GAO et al., 2005). Além de um potencial fonte de Si solúvel, o FSA apresenta teores apenas traços de metais pesados em sua composição, é mais solúvel e contribui para retenção de água e cátions no solo (PATI et al., 2016). É levantado na literatura que sua reatividade é maior conforme o pH do solo aumenta, possibilitando maior disponibilidade de Si na faixa ideal (6,5-7,0) para maioria de plantas cultivadas. Experimentos em campo com a cultura do melão (NASCIMENTO et al., 2019) e café (GOKAVI et al., 2020); e em vasos com a cana-de-açúcar (OLIVA et al., 2020), demonstraram correlação com o aumento de Si disponível (extraído com CaCl_2) e de Si nos tecidos foliares, com o aumento da produtividade das culturas, utilizando doses de fertilizante silicatado amorfo. Ao aplicar doses crescentes de mesma fonte de Si, O conteúdo de Cd nas plantas de milho em solo contaminado pelo metal (10 mg kg^{-1}) reduziu linearmente (SILVA et al., 2021). A dissolução do Si proveniente de fitólitos, silicato de cálcio ou siderurgias em solos está bem documentada. Estudos associados à seleção de variedades agrícolas com capacidade de diminuir a translocação do Cd para os grãos podem reduzir os riscos de consumo de alimentos cultivados em solos com menos de 10 mg kg^{-1} de Cd.

3. METODOLOGIA

3.1- Montagem e condução de Experimento

Para montagem de experimento em casa de vegetação, a camada superficial (0-20 cm) de um Argissolo Vermelho Amarelo foi coletada. O solo foi seco ao ar, destorroado, peneirado em malha de 2 mm e caracterizado química e fisicamente (Tabela 1). O solo coletado seco ao ar e peneirado em malha de 4 mm foi corrigido com calcário antes do início do experimento. O corretivo foi adicionado ao solo com base em curva de incubação prévia, aumentando o pH de 4,2 para 6,5-6,8 utilizando carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de magnésio ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com relação molar Ca:Mg 3:1.

Tabela 1- Caracterização do solo utilizado no experimento

Antes da calagem	
pH ^a (H ₂ O)	4,3
H + Al ^a (cmol _c dm ⁻³)	6,70
Ca ^a (cmol _c dm ⁻³)	0,55
Mg ^a (cmol _c dm ⁻³)	0,40
Al ^a (cmol _c dm ⁻³)	0,30
Na ^a (cmol _c dm ⁻³)	0,01
K ^a (cmol _c dm ⁻³)	0,01
P ^a (mg kg ⁻¹)	2,9
Si CaCl ₂ ^b (mg kg ⁻¹)	2,4
Cd (3051A) ^c (mg kg ⁻¹)	0,7
COT ^a (g kg ⁻¹)	15
Areia ^a (g kg ⁻¹)	603
Silte ^a (g kg ⁻¹)	37
Argila ^a (g kg ⁻¹)	360

a- TEIXEIRA et al., 2017; b- KORNDÖRFER et al., 2004; c- USEPA, 2002. COT = carbono orgânico total.

Para simular a contaminação de Cd, foi aplicado 10 mg kg⁻¹ do metal na forma de cloreto de cádmio (CdCl₂.H₂O), com base em estudo que identificou essa concentração como limite, acima do qual foi observado 30% de redução de biomassa de plantas de milho (CUNHA et al., 2008). O solo permaneceu em contato com o Cd durante 28 dias. Em seguida, foi aplicado o amenizante (fertilizante silicatado). O estudo foi conduzido utilizando 5 doses de Si (0, 225, 450, 900 e 1350 kg ha⁻¹), mais 1 tratamento adicional (sem calagem e sem adubação silicatada), com quatro repetições, totalizando 24 unidades experimentais. Cada unidade foi representada por um vaso contendo 15 kg de solo. Foi utilizado o delineamento em blocos casualizados. O fertilizante silicatado amorfo (FSA) utilizado foi o derivado de terra diatomácea (Agrissilica^T-^MAgripower Australia Limited), contendo 26% Si, 2% Ca, 1% Mg e 1% Fe (NASCIMENTO et al., 2019). O amenizante permaneceu 20 dias em contato com o solo, e umidade a 80% da capacidade de campo. Posteriormente, foi realizada a fertilização das unidades experimentais.

Em cada vaso foi adicionado: 50 mg dm⁻³ de N (SFT); 150 mg dm⁻³ de K (K₂SO₄ e KH₂PO₄); 400 mg dm⁻³ de P (SFT, KH₂PO₄ e CaHPO₄); 40 mg dm⁻³ de S (K₂SO₄); 3,664 mg dm⁻³ de Mn (MnCl₂.4H₂O); 4 mg dm⁻³ de Zn (ZnSO₄.7H₂O); 1,329 mg dm⁻³ de Cu (CuSO₄, FeSO₄.7H₂O); e 0,15 mg dm⁻³ de Mo (Na₂MoO₄.2H₂O) (SOUZA LIMA et al., 2007). Em cada vaso foram semeadas 5 sementes de feijão-caupi (var. Miranda IPA 207). Após 10 dias da germinação, foi realizado o desbaste deixando duas plantas por vaso. Durante o ciclo da cultura o solo foi mantido com umidade a 80% da capacidade de campo.

3.2- Colheita das plantas e coleta do solo

Antes da fertilização do solo e do semeio nos vasos, e após término do plantio, foram coletadas amostras do solo de cada vaso para realização das análises. O solo foi seco ao ar, destorroado e peneirado em malha de 2 mm para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

A colheita das plantas foi realizada após 80 dias do plantio. Foram separadas raiz, parte aérea e grãos de cada planta. Em seguida foram lavadas e secas em estufa a 70 °C por 72 horas para determinação de matéria seca e moídas em moinho de facas tipo Wiley.

3.3- Análises no solo

Para os solos antes do plantio foram avaliados os parâmetros: pH, Si disponível e Cd disponível. Para os solos após o plantio foram avaliados: pH; Si disponível; Cd, Fe, Cu, Mn, Mo, Ni, Zn disponíveis; Ca, Mg, K e Na trocáveis; e P disponível.

O pH foi determinado em água com relação 1:2,5 (solo:solução); Na⁺ e K⁺ trocável e P disponível foram extraídos por Mehlich⁻¹ e determinados por fotometria de emissão de chama e por colorimetria, respectivamente; Ca²⁺ + Mg²⁺ trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e determinados por titulometria (TEIXEIRA et al., 2017).

O Si disponível no solo foi determinado segundo metodologia adaptada por KORNDÖRFER et al. (2004). Pesou-se 10 g do solo e foram adicionadas 100 mL da solução extratora de CaCl₂ (10 mmol L⁻¹) em frascos de polietileno. Os frascos permanecerem em agitação por 1h a 45 rpm, e em seguida os extratos foram filtrados. Posteriormente, alíquotas de 10 ml de cada extrato foram pipetados e colocados em recipientes de 50 mL. Foi adicionado 1 mL de solução sulfo-molibídica (7,5 g L⁻¹). Após 10 min, foi acrescentado 2 mL de ácido tartárico (200 g L⁻¹). Por fim, após 5 min, foram adicionados 10 ml de ácido ascórbico (3 g L⁻¹)

para obter coloração azul do extrato e determiná-los em espectrofotômetro UV-visível, no comprimento de onda de 660 nm.

Os teores de Cd, Fe, Cu, Mn, Mo, Ni e Zn disponíveis foram extraídos com solução DTPA (LINDSAY; NORWELL, 1978). 10 gramas de solo foram adicionadas em tubos Falcon junto com 20 mL de solução ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$ DTPA + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TEA + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ CaCl_2) com pH ajustado para 7,3. As amostras foram agitadas durante 2 h a 220 rpm. Posteriormente as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi filtrado. A determinação dos metais foi realizada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES).

3.4- Análise nas plantas

As análises de Si total nas raízes e folhas de feijão foram realizadas segundo metodologia adaptada de KORNDÖRFER et al. (2004). Foi pesado 0,1 g da amostra e adicionados 2 ml de H_2O_2 (500 g L^{-1}) e 3 ml de NaOH (500 g L^{-1}) em tubo de centrífuga de 50 ml. O conjunto ficou em banho maria durante 1 h a $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, os tubos foram submetidos a $123 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1,5 atm por 1h hora em autoclave. Posteriormente, foi adicionado aos tubos 45 ml de água destilada e as amostras permaneceram em repouso por 12 horas. Cinco mililitros dos extratos contidos nos tubos foram retirados e diluídos em 20 ml com água destilada. Depois foi adicionado 1 ml de HCl (500 g L^{-1}) e 2 ml de molibdato de amônio (100 g L^{-1}). Após 4 min, adicionou-se 2 ml de ácido oxálico (75 g L^{-1}) para excluir interferência de Fe e P. Finalmente, as determinações foram realizadas em espectrofotômetro UV-visível no comprimento de onda de 410 nm.

Para acessar o Cd, Ca, Mg, K, P, Fe, Mn, Mo, Cu, Ni e Zn nos tecidos de raiz, folhas e grãos, foi pesado 0,5 g do material vegetal + 2 mL de H_2O_2 + 8 mL de HNO_3 em tubos de teflon. O conjunto foi submetido a temperatura de 180° durante 10 min em forno micro-ondas. Posteriormente, o material foi filtrado, teve volume completado para 25 mL e foi armazenado para determinação dos elementos. O K foi determinado por espectrometria de chamas; O P por colorimetria; e o Cd, Ca, Mg, Fe, Mn, Mo, Cu, Ni e Zn por ICP-OES.

3.5- Avaliação de risco à saúde humana pela ingestão de cádmio

A estimativa de ingestão diária (EID) e o Coeficiente de Perigo (CP) foram utilizados para avaliar o potencial risco a saúde humana associado à exposição do Cd pelo consumo de alimentos (HUANG et al., 2009; CAMPAORE et al., 2019; OGUNKULE et al., 2020). O CP

se baseia na relação entre a estimativa de ingestão diária (EID) e a dose crônica de referência do metal via exposição por ingestão (DR). A DR do Cd é $0,001 \text{ mg kg}^{-1} \text{ peso corporal}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (USEPA, 2020).

Para obtenção do EID:

$$\text{EID} = (\text{C} \times \text{ID}) / \text{PC}$$

Para obtenção do CP:

$$\text{CP} = \text{EID} / \text{DR}$$

No qual C é a concentração metal nos grãos do feijão (mg kg^{-1}), obtida dos tratamentos nesse estudo; ID é a média de ingestão diária de grãos de feijão (kg dia^{-1}) por adultos brasileiros (0,184) (IBGE, 2009); PC se refere ao peso corporal médio (kg), em que a média de adultos brasileiros é 69,0 (IBGE, 2018). Se o índice CP < 1 , significa que a ingestão do feijão é considerada segura. Se for maior que 1, significa que a exposição ao Cd pelo consumo do feijão pode provocar doenças não carcinogênicas. O C foi corrigido usando o fator 0,86, devido os grãos apresentarem 14% de umidade s (OGUNKULE et al., 2020; ZHUANG et al., 2009).

3.6- Controle de qualidade das amostras e Análise Estatística

O controle de qualidade para as análises de nutrientes e metais foi realizado utilizando amostras em branco e amostras certificadas pelo NIST (National Institute Standard and technology) para tecidos da planta (1570A Trace Spinach Leaves). Os dados foram avaliados quanto à necessidade de transformações e eliminações de outliers pelo teste Shapiro-Wilk. As variáveis quantitativas foram submetidas a análise de regressão. O valor do coeficiente de regressão (r^2) e o nível de significância do ajuste (p - valor) foram utilizados como critério de escolha para melhor regressão. As médias de pH, Si e Cd disponível no solo do tratamento sem correção e sem FSA mais as doses de FSA no solo; e as médias dos nutrientes na planta foram submetidos a análise de variância (ANOVA) com $p < 0,05$ e $p < 0,01$. Toda estatística foi realizada com o software STATISTIVA (v. 10.0).

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Efeitos do fertilizante silicatado amorfo no solo

4.1.1- Silício disponível no solo

O Si disponível no solo antes do cultivo, apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) entre os tratamentos testemunhas com os solos que receberam FSA (figura 1 B e E). As doses 450, 900 e 1350 kg ha⁻¹ não apresentaram diferenças entre si. A aplicação de 450 kg ha⁻¹ de FSA incrementou 0,9 mg kg⁻¹ de Si disponível ao solo em relação ao controle. Não ocorreu diferença significativa entre o tratamento sem calagem e sem FSA (pH 4,0) com o tratamento com calagem sem FSA (pH 6,8), mas foi observado aumento de 10% do Si (0,4 mg kg⁻¹) após correção do pH (20 dias de incubação solo-calcário). O solo do experimento é classificado como Argissolo vermelho amarelo distrófico, apresentando alto grau de intemperização. Quanto mais intemperizado o solo, menor será a contribuição dos minerais primários na disponibilidade de Si. Nessas circunstâncias, a maior contribuição de Si disponível é do FSA aplicado e de fitólitos já presentes no solo, os quais apresentam maior solubilização em pH próximo a neutralidade (6-7) (KELLER et al., 2021).

Nos solos após cultivo foi observado aumento significativo nos tratamentos que receberam FSA em relação à testemunha (figura 1 B e E). Entretanto, não foi observado diferença entre os tratamentos 450, 900 e 1350 kg ha⁻¹. A redução do teor disponível de Si em relação aos solos antes do cultivo, pode estar associada à absorção pelas plantas. Além disso, o pH desses solos após o cultivo reduziu de 6,8 para 5,6 (figura 1 A e D), ou seja, a variação de Si disponível no solo com baixa ocorrência de minerais primários silicatados está ligada à dissolução do Si oriundo de fontes amorfas, que por sua vez, pode diminuir em solos ácidos (HAYNES; ZHOU, 2017). A principal forma de Si em solução é H₄SiO₄, mas também pode ocorrer a forma H₃SiO₄⁻, que se comporta como um ânion fraco, podendo ser adsorvido pelo solo, mas ser liberado e lixiviado com facilidade (SOMMER et al., 2006). Sendo assim, a dinâmica do H₄SiO₄ que será absorvido pela planta está atribuída ao potencial da fonte de Si em ser solubilizada na faixa de pH ideal para desenvolvimento das plantas. Os fitólitos do solo (também chamados de sílica

biogênica), foram associados ao aumento do Si disponível em solos com pH corrigido; no entanto, só foi observado acréscimo após 12 e 18 meses de contato com o solo (CASTRO; CRUSCIOL, 2013). Esse efeito também pode ser utilizado para explicar o aumento de 10% de Si disponível no solo que não recebeu FSA, incubado durante 20 dias com calcário (Figura 1 A e B).

Apesar do FSA utilizado neste experimento possuir 26% de Si solúvel (de acordo com o fabricante), não foi observada solubilização de Si relativa a essa solubilidade no solo, uma vez que a aplicação de 900 e 1350 kg ha⁻¹ não apresentaram diferença significativa de Si extraído com CaCl₂ (figura 1 B e E). No entanto, uma vez no solo, o FSA pode solubilizar Si com o tempo (HAYNES et al., 2019). Estudos que avaliaram diferentes fontes de FSA tiveram alta solubilização de Si aos 30 dias, depois ocorreu decréscimo da solubilização aos 90 dias, voltando a aumentar a partir dos 105 dias (PRAKASH et al., 2019). A quantidade de ácido monossilícico na solução depende do potencial das fontes no solo (minerais ou orgânicas) em solubilizar Si, sofrendo a influência de sorção, ou seja, da quantidade e reatividade de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, assim como a presença de outros ânions (OBIHARA; RUSSEL, 1972). Além disso, reações de sorção dos cátions metálicos com os silicatos tem dissolução reduzida, provavelmente, pela formação de complexos e precipitados mais insolúveis (SCHALLER et al., 2019; BECKWITH; REEVE, 1963).

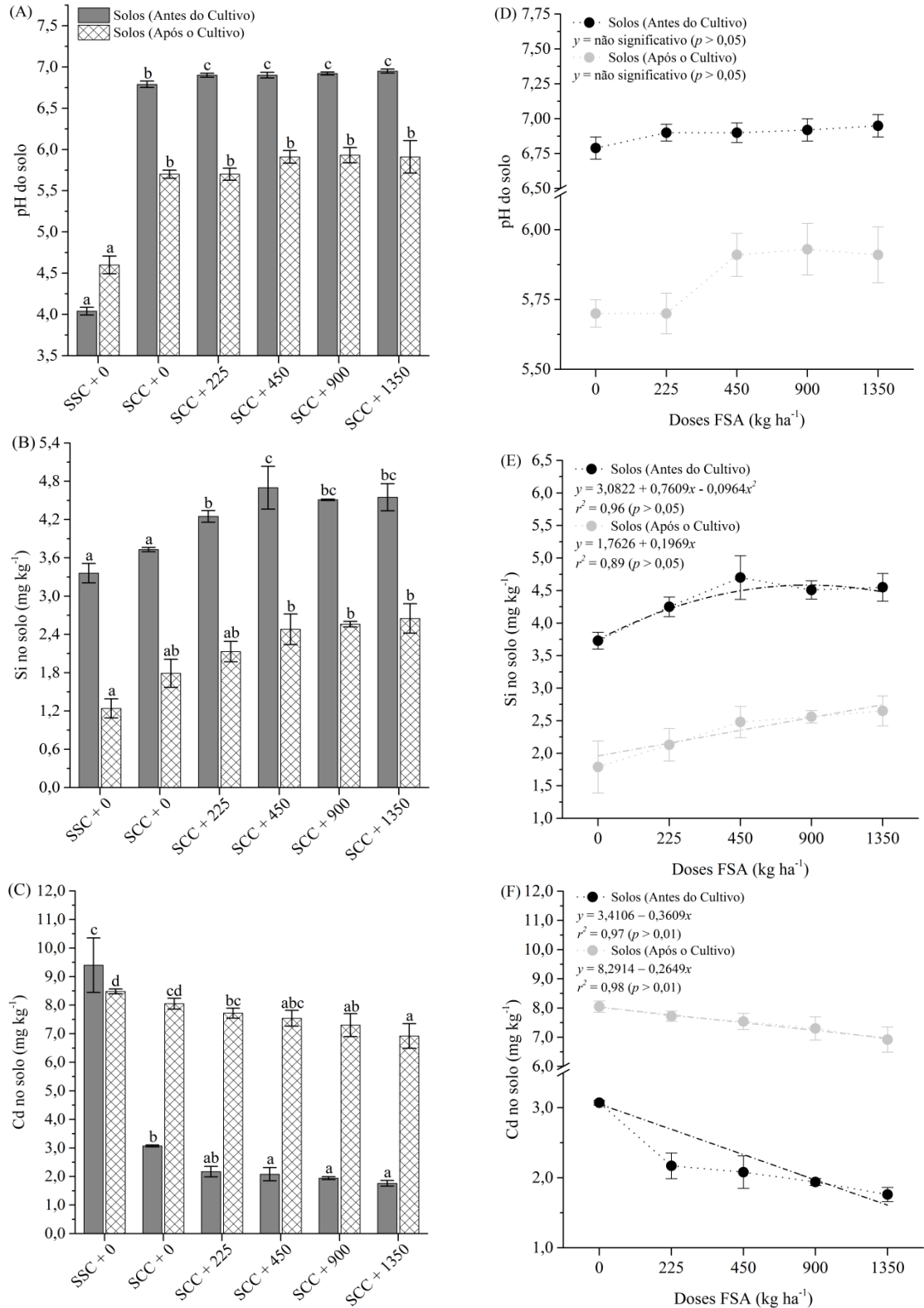


Figura 1. Teores médios (\pm desvio padrão) de pH do solo (A e D); Si disponível (B e E); e Cd disponível (C e F) nos solos contaminados com Cd antes e após o cultivo de feijão, tratados com calcário e doses de fertilizante silicatado amorfo (SFA). Letras iguais nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. $P < 0,05$ significativo a 5% de probabilidade pela ANOVA; $p < 0,01$ significativo a 1% de probabilidade pela ANOVA. SSC+0 = solo sem calagem e sem fertilizante; SCC+0, SCC+225, SCC+450, SCC+900, SCC+1350 = solos com calagem e 0, 225, 450, 900 e 1350 kg ha⁻¹ do fertilizante, respectivamente.

4.1.2- Efeito do pH e Si sobre Cd disponível no solo

Nos solos antes do cultivo, a utilização de FSA em solo com pH corrigido contribuiu para redução do Cd disponível para as plantas (Figura 1 C e F). Com a elevação do pH de 4,0 para 6,8, O Cd disponível (DTPA) decresceu de 9,4 para 3,1 mg kg⁻¹. Uma redução de 32 %. Somando o efeito do pH, os tratamentos com 225, 450, 900 e 1350 kg ha⁻¹ de FSA reduziram linearmente ($p > 0,001$) a disponibilidade do metal, equivalente a 29, 32, 37 e 44%, respectivamente. Nos solos após a colheita, O decréscimo de 1,1 na escala de pH (6,8 para 5,7) (figura 1 A e D), aumentou a disponibilidade de Cd em 263% (figura 1 C) no tratamento sem FSA. Essa tendência foi a mesma para os tratamentos que receberam fertilizante silicatado amorfo. Apenas o 1350 kg ha⁻¹ apresentou diferença significativa para o solo sem calagem, sendo responsável pela redução de 8,0 para 6,9 mg kg⁻¹ do Cd disponível no solo após cultivo.

Em estudo utilizando isotermas de adsorção de Cd, o solo sem calcário, adsorveu 16,7 mg kg⁻¹ de Cd²⁺, enquanto o solo com 1% de calcário, adsorveu 293 mg kg⁻¹ (YANG et al., 2021). Ao elevar o pH de 4,9 para 6,0, foi observado redução de 10% de Cd disponível (CUNHA et al., 2008). O aumento do pH favorece formação do Cd(OH)⁺ ao mesmo tempo que a capacidade de troca catiônica dos solos pode favorecer uma maior adsorção de Cd²⁺ (CHAPLAIN et al., 2011; YUAN et al., 2019). A maior disponibilidade de Cd está associada aos solos ácidos com cultivos de arroz na China (CHEN et al., 2018) e em áreas sob cultivo de cacau no Equador (ARGUELLO et al., 2019). Entretanto, elevar o pH para valores muito altos pode desfavorecer o desenvolvimento das plantas. A fonte do FSA utilizado neste experimento é uma terra diatomácea constituída principalmente de SiO₂.nH₂O, não solubilizando silicatos responsáveis pela neutralização de acidez do solo (NASCIMENTO et al., 2019). Sua ação na redução da mobilidade do Cd é principalmente pela maior solubilização do H₄SiO₄ em relação a outras fontes de silício. A partir do H₄SiO₄ pode se formar H₃SiO₄⁻, e precipitar com o Cd²⁺, contribuindo para a redução da fitodisponibilidade do metal (DIETZEL, 2000). Nesse sentido, associar a fertilização silicatada de fontes amorfas juntamente com materiais que reduzam a acidificação do solo durante cultivo são estratégias para reduzir a disponibilidade de Cd nos solos agrícolas.

O FSA, biochar e outras fontes orgânicas, têm uso comprovado quanto o aumento da CTC do solo e conseqüente redução da mobilidade do Cd (SILVA et al., 2021; OLIVA et al., 2020; SOHAIL et al., 2020; ZENG et al., 2020). É comprovado também o benefício do aumento da CTC e porosidade do solo com maior ação de microorganismos capazes de absorver e/ou

favorecer a adsorção do Cd nas superfícies dos amenizantes aplicados no solo, tais como biochar + FMA (LIU et al., 2018) e NPs de hidroxiapatita + bactérias (ZENG et al., 2020). Nesse sentido, a utilização de FSA pode contribuir para o aumento de sítios de adsorção e maior atividade de microrganismos, reduzindo a disponibilidade do Cd para as plantas. No entanto, são necessários estudos posteriores para melhor observação dos efeitos desencadeados pelo FSA na biota do solo.

4.1.3- Efeito do FSA na disponibilidade de nutrientes no solo após o plantio

A disponibilidade de nutrientes respondeu linearmente a aplicação de doses do FSA no solo após a colheita (Figura 2 A-F), com exceção do K que não apresentou diferença significativa quanto a aplicação de FSA. Os macronutrientes P e $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, aumentaram 55 e 15%, respectivamente, enquanto para os micronutrientes Fe, Mn, Cu e Zn, foi observado aumento de 36, 175, 75 e 53%, respectivamente. O aumento de Fe e $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ pode estar ligado à composição da fonte de FSA, que além dos 26% de Si solúvel, possui 2% de Ca, 1% de Mg e 1% de Fe. Os micronutrientes Cu, Zn, Fe e Mn, e o macronutriente P, são sensíveis ao pH do solo. É possível que a disponibilidade tenha aumentado com o decréscimo de 1,6 na escala de pH (figura 1 A). Além disso, a aplicação de doses crescentes de FSA pode ter contribuído para maior saldo de cargas negativas do solo, favorecendo maior retenção dos micronutrientes catiônicos. As leguminosas são plantas com altos teores de proteínas, requerendo maior absorção de cátions catiônicos principalmente durante floração e enchimento dos grãos (MALAVOLTA, 2006). Quando as plantas estão sob estresse, a diferença de absorção em diferentes estágios fenológicos de cátions já foi comprovada (CAI et al., 2020; TORCHE et al., 2018). É possível que na fase que mais se absorve nutrientes catiônicos, o pH diminui, disponibilizando nutrientes que estavam precipitados com ânions OH^- e H_3SiO_4^- . O P disponível pode ter sido favorecido pela solubilização do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e pela ação do ácido monossilícico na competição pelos sítios de adsorção com carga positiva. O H_4SiO_4 foi considerado responsável pela liberação de P ligado a superfícies de óxidos de Fe, ao mesmo tempo que a forma H_3SiO_4^- (SCHALLER et al., 2019) foi responsável por competir com o fosfato ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe. Mesma tendência foi observada em solos arenosos tratados com 375 kg ha⁻¹ de Si solúvel (OLIVA et al., 2020); Ocorreu incremento de 115% de P disponível em relação à testemunha após 70 dias de cultivo da cana-de-açúcar.

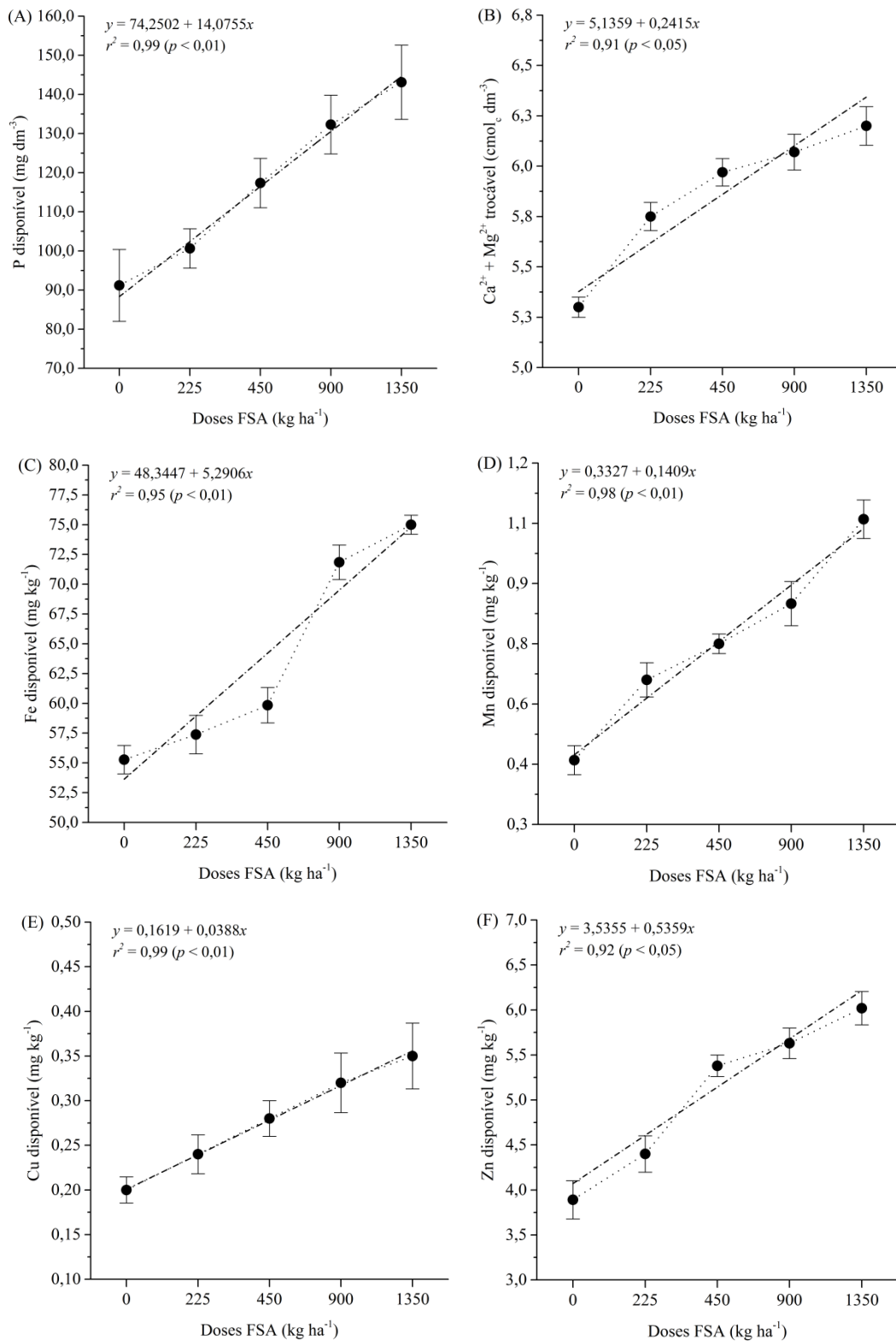


Figura 2. Teores médios (\pm desvio padrão) de P, Ca + Mg, Fe, Mn, Cu e Zn disponível no solo contaminado com Cd após cultivo (80 dias), previamente tratado com calcário e fertilizante silicatado amorfo (FSA). $p < 0,05$ significativo a 5% de probabilidade pela ANOVA; $p < 0,01$ significativo a 1% de probabilidade pela ANOVA.

4.2- Efeitos do FSA nas raízes, parte aérea e grãos de feijão-caupi

4.2.1- Biomassa e teores de Si e Cd nas raízes e parte aérea de feijão-caupi

A aplicação de doses do FSA incrementou linearmente a biomassa da parte aérea e raízes ($p < 0,01$) (Figura 3 A e B). As plantas no tratamento sem correção e sem FSA não se desenvolveram. A dose de 1350 kg ha^{-1} promoveu incremento de 86% e 91% na matéria seca da parte aérea e raiz, respectivamente. O teor de Si total na planta também apresentou a mesma tendência ($p < 0,01$) (Figura 3 C e D). A maior dose foi responsável pelo aumento de 95% e 60% no teor de Si na parte aérea e raízes, respectivamente. O maior teor de Si absorvido pela planta está relacionado à menor absorção de cádmio (Figura 3 E e F). Foi observado efeito linear ($p < 0,05$) para a redução de Cd nos tecidos da parte aérea (42%) e da raiz (37,5%).

O feijão é considerado uma planta não acumuladora de Si, com teores majoritariamente $< 5 \text{ g kg}^{-1}$ na parte aérea (TAKAHASHI et al., 1990). Neste trabalho, uma dose de 1350 kg ha^{-1} de FSA no solo pode não ter tido maior teor de Si na planta ($< 4,5 \text{ g kg}^{-1}$) devido às limitações da espécie quanto a absorção do Si. Entretanto, mesmo acumulando 20 vezes menos que uma planta acumuladora (SIRISUNTORNLAK et al., 2020), o feijão pode reagir a suplementação de Si no solo (MALI; AERI, 2009; ASAGBA et al., 2017). No geral, O Cd se acumula mais nas raízes. Primeiramente, o contato solo-solução permite maior absorção e acúmulo pelos tecidos radiculares. Em segundo lugar, ao absorver Si junto com o Cd, pode ocorrer complexação e/ou precipitação do metal em tecidos específicos nas raízes, reduzindo ou inibindo sua reatividade e translocação para parte aérea (JANEESHMA et al., 2021; CUNHA; NASCIMENTO, 2008).

A relação negativa entre o teor de Si e o teor de Cd nas raízes e parte aérea é a primeira informação da variedade MIRANDA IPA 207 quanto à tolerância ao cádmio. Plantas tolerantes ao Cd podem acumular mais metal na parte aérea quando expostas a um solo contaminado e diferentes doses de Si na solução, no entanto, o metal é compartimentalizado na parede celular ou outras células e órgãos que reduzem sua ação tóxica nas membranas da planta (CAO et al., 2018; GUO et al., 2018; KOLLÁROVÁ et al., 2019). A tolerância das plantas ao Cd é massivamente estudada, e tem como principais objetivos a remediação do metal através da fitoextração (quando a planta acumula metal na parte aérea) (SILVA et al., 2017b), e fitoamenização (quando a planta aumenta o acúmulo nas raízes e reduz na parte aérea) (BAHMANI et al.,

2020). O objetivo deste trabalho foi avaliar técnicas para reduzir a reatividade do metal no solo (amenização), e conseqüentemente nas partes comestíveis da planta (nesse caso, os grãos), o que torna desejável a redução do acúmulo de Cd à medida que se aplicam os amenizantes (calagem + FSA).

A aplicação de FSA reduziu a mobilidade de Cd no solo antes do cultivo (Figura 1 C e F). Assim como a absorção de Si pelas raízes reduziu a absorção de Cd (Figura 3 F). Apesar das doses 450, 900 e 1350 kg ha⁻¹ do FSA não apresentarem diferença significativa quanto a concentração de Si no solo extraído com cloreto de cálcio (Figura 1 B), o FSA pode ter solubilizado mais ácido monossilícico durante o ciclo da cultura (PRAKASH et al., 2019), levando a uma maior complexação e precipitação de Cd no solo (SOMMER et al., 2006) e maior teor de Si nas raízes. Ao aplicar Si em diferentes estágios de desenvolvimento da cultura do arroz, foi observado diferença significativa na absorção do Si e Cd nas raízes e parte aérea da planta (CAI et al., 2020). Considerando que os solos sofrem influência da planta na acidificação, acarretando oscilações na adsorção/solubilização do Cd e Si (H_4SiO_3 e $H_3SiO_3^-$), o suprimento de Si em diferentes estágios de desenvolvimento da planta pode ser realizado utilizando fontes com potencial em solubilizar o Si dentro da faixa de oscilação do pH. Visto que em solos com presença do metal, a planta precisa que o Si também esteja presente na solução do solo durante todo o ciclo para que os sintomas de toxicidade sejam aliviados (IWASAKI et al., 2002).

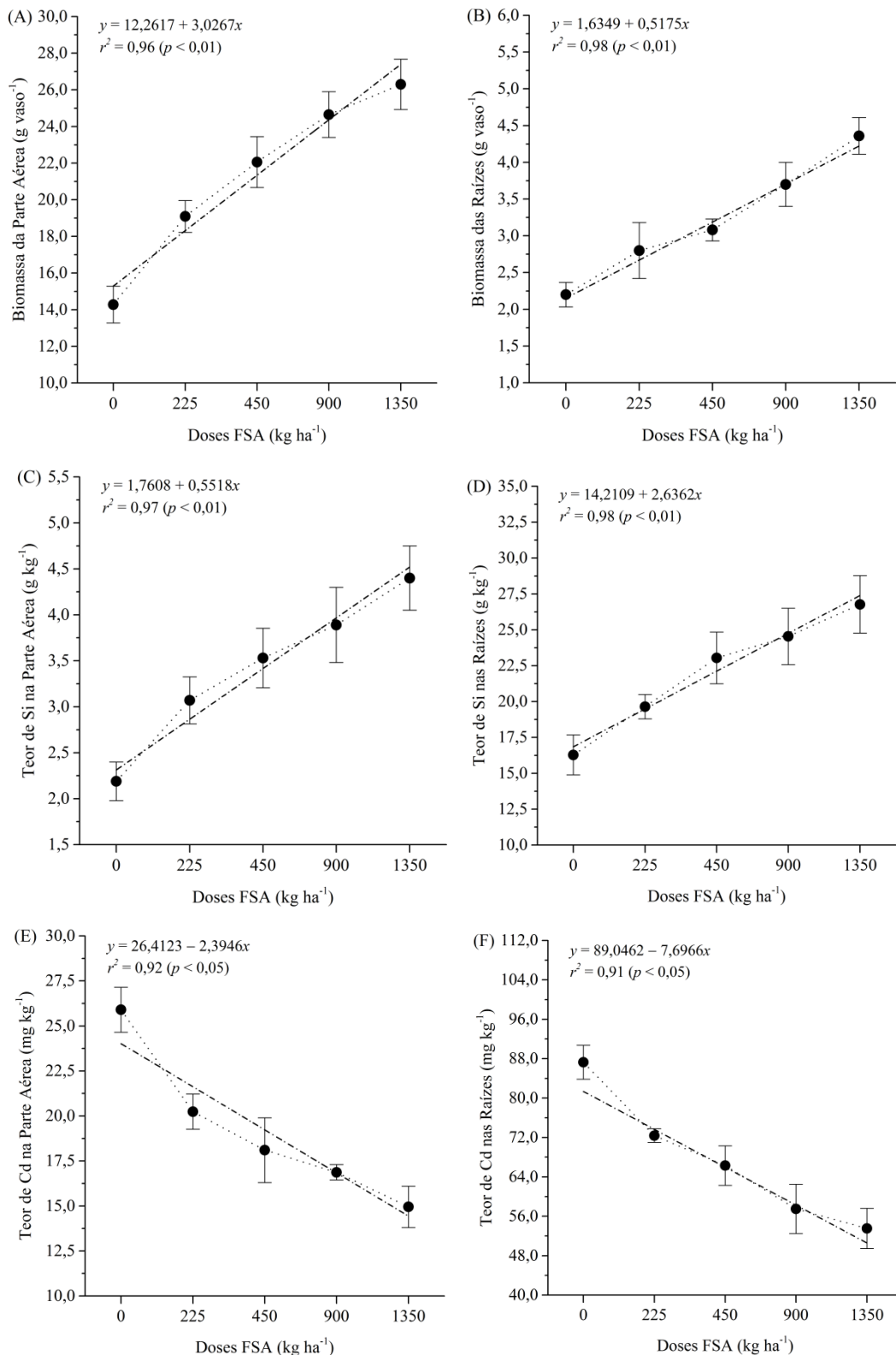


Figura 3- Teores médios (\pm desvio padrão) da biomassa da parte aérea (A) e raízes (B); teor de Si na parte aérea (C) e raízes (D); teor de Cd na parte aérea (E) e raízes (F) de plantas de feijão cultivadas em solo contaminado com Cd, previamente tratado com calcário e fertilizante silicatado amorfo (FSA). $p < 0,05$ significativo a 5% de probabilidade pela ANOVA; $p < 0,01$ significativo a 1% de probabilidade pela ANOVA.

4.2.2- Acúmulo de nutrientes nas raízes, parte aérea e grãos de feijão-caupi

A aplicação de fertilizante resultou em maior acúmulo significativo de macronutrientes e micronutrientes na parte aérea, raiz e grãos da planta crescida em solo contaminado com 10 mg kg⁻¹ de Cd (Tabela 3). Na parte aérea, o tratamento de maior dose do FSA incrementou 50%, 40%, 37%, 32,5%, e 43% de N, P, K, Ca, Mg, respectivamente; e 82,5%, 61%, 130% e 55% de Fe, Mn, Cu e Zn, respectivamente. Nas raízes, foi observado aumento de N (28%, P (28%), Ca (24%), Mn (18%), Cu (26%) e Zn (40%) do tratamento 1350 kg ha⁻¹ em relação à testemunha. Nos grãos, ocorreu decréscimo no teor de N, Fe, Mn, Cu e Zn, correspondendo ($p < 0,05$) a 25%, 35%, 26%, 30% e 27%, respectivamente; acréscimo no teor de K (12,7 para 17,2 g kg⁻¹) e Mg (1,3 para 1,6 g kg⁻¹); e não significativo a 5% pelo teste de Tukey para os teores de P e Ca.

Ao reduzir a disponibilidade do Cd, a absorção de outros cátions bivalentes pode ser aumentada, como observado neste estudo (tabela 3) e por REMESH (2017) para feijão caupi; e em estudos com soja (DRAZIC et al., 2004); tomate (HAOUARI et al., 2012) e milho (SILVA et al., 2021). A aplicação de FSA em solo não contaminado com Cd sob cultivo de meloeiro aumentou em 22, 13, 30, 105 e 100% os teores de N, K, Fe, Mn e Zn, respectivamente (NASCIMENTO et al., 2019). Os autores associaram o incremento dos nutrientes na parte aérea da planta devido ao aumento da concentração de citrato desencadeados pela aplicação de Si no solo, resultando em melhor redistribuição dos elementos. Enquanto que em plantas de milho cultivadas em solos com 10 mg kg⁻¹ de Cd, maiores doses de FSA aplicados no solo aumentou linearmente os teores de nutrientes na parte aérea da planta, tendo a resposta do Si no favorecimento da integridade das membranas como uma das consequências ao incremento dos elementos essenciais (SILVA et al., 2021).

O incremento de micronutrientes na parte aérea de plantas crescidas em solos contaminados com Cd, ao serem tratadas com Si, já foi atrelado ao aumento da taxa fotossintética e da atividade antioxidante da parte aérea (OGUNKUNLE, et al., 2020; ALI et al., 2020). A redução de Fe, Mn, Cu e Zn nos grãos de feijão pode estar ligado ao maior requerimento da planta por esses elementos como cofatores e constituintes de enzimas associadas ao complexo fotossintético, que por sua vez, foi intensificada devido à menor absorção de Cd na parte aérea (figura 3 E) e maior produção de matéria seca (figura 3 A).

Tabela 3. Teores médios (\pm desvio padrão) de macro e micronutrientes nas raízes, parte aérea e grãos de feijão caupi cultivados em solo contaminado com Cd e tratados com calagem e fertilizante silicatado amorfo

Doses kg ha ⁻¹	Parte Aérea								
	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
	(g kg ⁻¹)					(mg kg ⁻¹)			
0,0	16,7 \pm 2,0a	2,8 \pm 0,2a	28,8 \pm 1,7a	21,5 \pm 3,9a	2,3 \pm 0,2a	84,3 \pm 40,2a	86,4 \pm 6,7a	1,3 \pm 0,1a	19,0 \pm 1,6a
225,0	18,8 \pm 1,8ab	3,3 \pm 0,4ab	34,8 \pm 1,6ab	24,0 \pm 2,1ab	3,0 \pm 0,1b	95,1 \pm 26,6a	100,5 \pm 8,9ab	1,5 \pm 0,1a	22,3 \pm 1,9ab
450,0	20,3 \pm 1,0ab	3,9 \pm 0,3b	38,8 \pm 6,3b	24,6 \pm 2,0ab	3,0 \pm 0,3b	102,7 \pm 26,3ab	117,5 \pm 8,8bc	1,7 \pm 0,2a	23,3 \pm 1,6ab
900,0	21,6 \pm 3,0bc	4,0 \pm 0,5b	37,4 \pm 1,1b	26,4 \pm 1,8bc	3,2 \pm 0,3b	112,2 \pm 28,0ab	127,8 \pm 11,3c	1,9 \pm 0,2a	26,4 \pm 1,9bc
1350,0	25,1 \pm 0,6c	4,0 \pm 0,2b	39,4 \pm 1,8b	28,5 \pm 0,9c	3,3 \pm 0,1b	154,1 \pm 39,2b	139,2 \pm 17,6c	3,0 \pm 1,1b	29,5 \pm 3,1c
	Raízes								
0,0	19,1 \pm 0,9a	2,0 \pm 0,1a	15,2 \pm 1,6c	4,8 \pm 0,5a	1,8 \pm 0,0a	1139 \pm 126ns	21,2 \pm 5,3a	8,0 \pm 2,0a	28,4 \pm 4,1a
225,0	21,9 \pm 1,0ab	2,2 \pm 0,0ab	12,6 \pm 0,5bc	5,4 \pm 0,2ab	2,3 \pm 0,1b	1333 \pm 50ns	29,7 \pm 11,3ab	8,9 \pm 1,8ab	33,5 \pm 2,1ab
450,0	23,1 \pm 0,9b	2,4 \pm 0,1b	10,8 \pm 2,3ab	5,7 \pm 0,2bc	1,9 \pm 0,2a	1464 \pm 174ns	30,8 \pm 5,3ab	9,1 \pm 1,5bc	37,8 \pm 2,8b
900,0	25,0 \pm 1,9bc	2,4 \pm 0,3bc	8,8 \pm 1,7a	6,0 \pm 0,4bc	1,9 \pm 0,2a	1633 \pm 59ns	26,9 \pm 7,4bc	9,7 \pm 0,9cd	40,1 \pm 1,8b
1350,0	26,7 \pm 2,1c	2,8 \pm 0,3c	7,2 \pm 0,7a	6,3 \pm 0,5c	1,7 \pm 0,1a	1702 \pm 57ns	25,8 \pm 3,6c	10,8 \pm 1,3d	47,3 \pm 3,9c
	Grãos								
0,0	63,1 \pm 14,5b	5,5 \pm 0,4ns	12,7 \pm 1,3a	0,5 \pm 0,1ns	1,3 \pm 0,1a	71,8 \pm 13,8c	17,9 \pm 1,3c	3,3 \pm 0,1b	52,7 \pm 2,7d
225,0	56,7 \pm 5,8ab	6,0 \pm 0,3ns	15,0 \pm 0,6b	0,7 \pm 0,0ns	1,4 \pm 0,0ab	61,4 \pm 6,9bc	17,2 \pm 1,1bc	3,0 \pm 0,1ab	50,2 \pm 0,5cd
450,0	50,5 \pm 4,3ab	6,1 \pm 0,2ns	15,8 \pm 0,8bc	0,7 \pm 0,0ns	1,4 \pm 0,0b	53,7 \pm 2,2bc	16,2 \pm 1,2b	2,9 \pm 0,2a	45,4 \pm 2,5bc
900,0	48,1 \pm 2,3ab	6,2 \pm 0,5ns	16,2 \pm 0,9bc	0,9 \pm 0,0ns	1,6 \pm 0,1bc	50,7 \pm 3,9ab	14,8 \pm 1,2b	2,8 \pm 0,0a	41,2 \pm 2,5ab
1350,0	47,1 \pm 1,6a	6,3 \pm 0,5ns	17,2 \pm 0,6c	1,0 \pm 0,4ns	1,6 \pm 0,1c	46,3 \pm 2,8a	13,2 \pm 0,9a	2,3 \pm 0,3a	38,3 \pm 2,3a

Letras seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste tukey ($p < 0,05$).

4.2.3- Biomassa, teor de Cd e avaliação de risco para o consumo dos grãos de feijão

A aplicação de doses do FSA incrementou linearmente a matéria seca dos grãos ($p < 0,01$) (Figura 4 A). O teor de Cd decresceu linearmente à medida que se aumentou as doses de FSA ($p < 0,01$) (Figura 4 B). A aplicação de 1350 kg ha^{-1} de FSA contribuiu para redução de 39% do teor de Cd nos grãos em relação à testemunha. Ficou evidente que o aumento do teor de Si prontamente disponível para as plantas, reduz a disponibilidade de Cd no solo, seguido de menor absorção pelas raízes, parte aérea e grãos. O teor de Si disponível no solo após aplicação do FSA apresentou relação linear com a biomassa dos grãos (Figura 4 C) e com o teor de Cd nos grãos (Figura 4 D).

Neste estudo, o FSA reduziu de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (0 kg ha^{-1} do FSA) para $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (1350 kg ha^{-1} do FSA) o teor de Cd nos grãos de feijão cultivado em solos com 10 mg kg^{-1} do metal (Figura 4 B). No entanto, o teor está 6 vezes acima do valor limite para o Cd em grãos de leguminosas ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (ANVISA, 2013). A estimativa de ingestão diária (EID) de cádmio por uma pessoa adulta reduziu de 0,18 no tratamento testemunha para 0,11 ($\text{mg pessoa}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) nos tratamentos com 900 e 1350 kg ha^{-1} (Tabela 3). Uma das principais bases que dispõe valores limites quanto a efeitos deletérios provocado pelo Cd é a World Human Organization (WHO), a qual propõe um valor limite de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea mês^{-1} de cádmio (WHO, 2015). Adotando peso corporal médio de 70 kg, o valor limite para ingestão diária de Cd é $0,05 \text{ mg pessoa}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. Todos os tratamentos apresentaram EID acima do recomendado. No entanto, ao aplicar 1350 kg ha^{-1} de FSA, o EID reduz 38% em relação a testemunha, equivalente a um terço a menos de Cd na dieta de um brasileiro adulto que consumir 170 g por dia de feijão cultivado em solo contaminado com 10 mg kg^{-1} de cádmio. O CP para todos os tratamentos está acima de 1 (Tabela 3), caracterizando o consumo do feijão como potencial fonte de risco para doenças não carcinogênicas (USEPA, 2002).

Em estudo na província Hunan (China), 80% dos agricultores produzem arroz em solos com Cd variando entre 0,04 a $8,20 \text{ mg kg}^{-1}$ (CHEN et al., 2018), acarretando 87,5% ($n=200$) de grãos de arroz com concentração de Cd acima do limite permissível no país ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$). Os autores também observaram uma correlação do pH do solo com o Cd disponível no solo e nos grãos, sugerindo a utilização de amenizantes capazes de reduzir a disponibilidade do metal e impedir a acidificação do solo. Nessas condições, práticas como a aplicação de FSA é uma alternativa para reduzir a ingestão humana de cádmio, uma vez que a aplicação de 900 kg ha^{-1} foi suficiente para reduzir 38% do EDI em feijão cultivado em solos com 10 mg kg^{-1} de Cd.

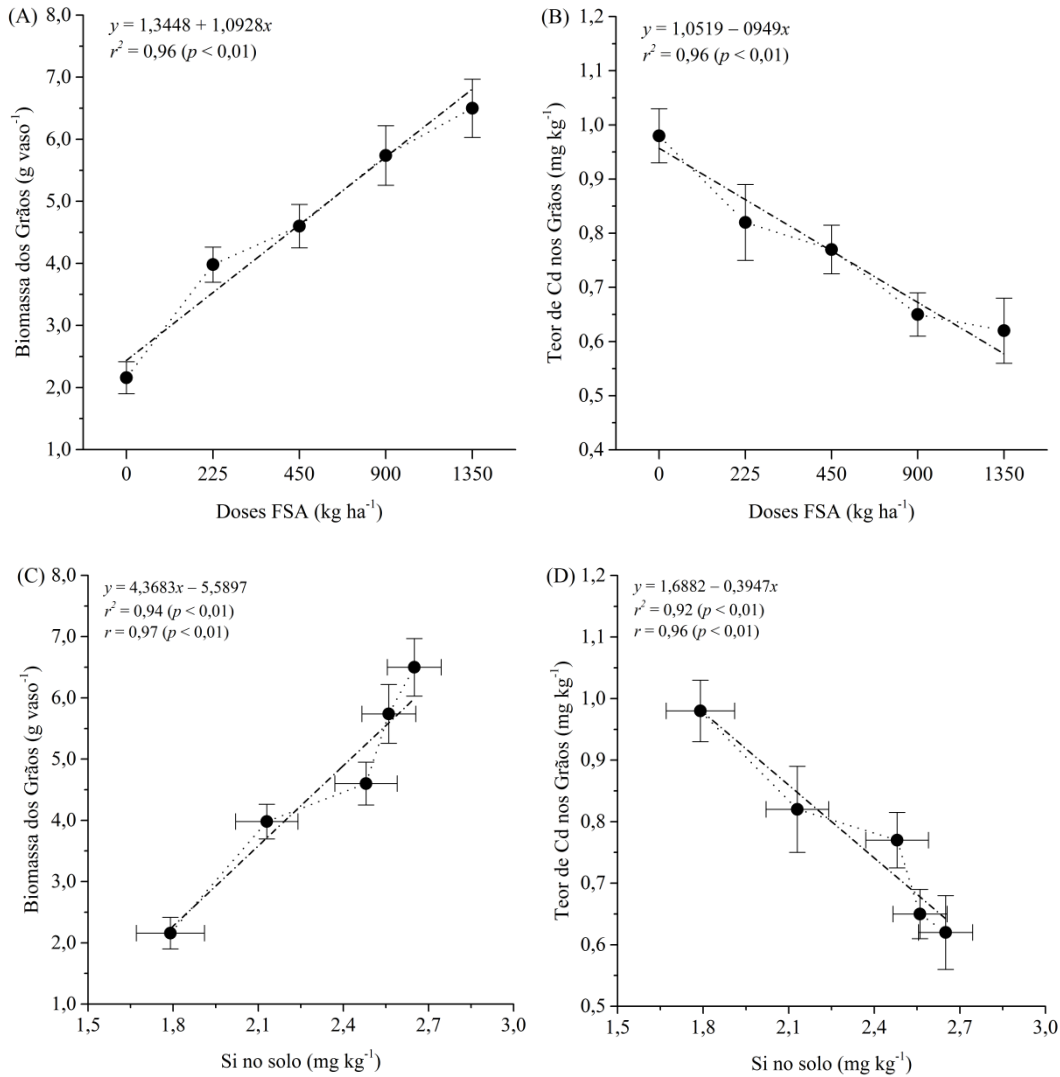


Figura 4. Teores médios (\pm desvio padrão) da biomassa dos grãos (A), teor de Cd nos grãos (B); relação da biomassa dos grãos com teor de Si no solo (C); e relação do teor de Cd nos grãos com teor de Si no solo (F) de plantas de feijão cultivadas em solo contaminado com Cd, previamente tratado com calcário e fertilizante silicatado amorfo (FSA). $p < 0,01$ significativo a 1% de probabilidade pela ANOVA.

Tabela 3. Ingestão diária estimada e avaliação de risco para o consumo de grãos de feijão

Doses (kg ha ⁻¹)	EID (mg pessoa ⁻¹ dia ⁻¹)	EID (mg kg ⁻¹ dia ⁻¹) ₁₎	CP
0	0.18	2.31E-03	2.31
225	0.15	1.94E-03	1.94
450	0.13	1.79E-03	1.79
900	0.11	1.54E-03	1.54
1350	0.11	1.42E-03	1.42

EID = estimativa de ingestão diária; CP = coeficiente de perigo

Nota: limite de ingestão diária recomendada (mg/pessoa/dia) = 0.050 (WHO, 1996).

5- CONCLUSÕES

A aplicação de fertilizante silicatado amorfo promoveu aumento de Si disponível e contribuiu para redução da disponibilidade do Cd no solo, gerando uma série de benefícios ao solo e às plantas, com destaque para maior disponibilidade de P, Ca + Mg, Fe, Mn, Cu e Zn nos solos, incremento da biomassa das raízes, parte aérea e grãos, maior acúmulo de Si nos tecidos das raízes e parte aérea, redução de teor de Cd nas raízes, parte aérea e grãos e favorecimento do status nutricional da planta.

A redução de acúmulo de Cd nas raízes e parte aérea indicam que o FSA atua como amenizante. Os teores do Cd nos grãos também foram significativamente reduzidos. Entretanto, a acidificação do solo após o ciclo do feijão voltou a disponibilizar o metal e, conseqüentemente, não reduziu o risco à saúde humana para o consumo dos grãos. Estudos posteriores sobre os mecanismos de amenização de Cd em solos desencadeados pelo Si devem ser realizados.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR.(2018). **ASTDR Brown fields Dose Calculator**. <https://www.atsdr.cdc.gov/sites/brownfields/dose_calculator.html>.

ALI, S.; RIZWAN, M.; HUSSAIN, A.; REHMAN, M. Z.; ALI, B.; YOUSAF, B.; WIJAYA, L.; ALYEMENI, M. N.; AHMAD, P. Silicon nanoparticles enhanced the growth and reduced the cadmium accumulation in grains of wheat (*Triticum aestivum* L.) **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 140, p. 1-8, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2019.04.041>

ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução - RDC n.42, de 29 de Agosto de 2013. http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.pdf.

ARGUELLO, D.; CHAVEZ, E.; LAURYSSSEN, F.; VANDERSCHUEREN, R.; SMOLDERS, E.; MONTALVO, D. Soil properties and agronomic factors affecting cadmium concentrations in cacao beans: A Nationwide survey in Ecuador. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 120-127, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.292>

ASAGBA, S. O.; EZEDOM, T. KADIRI, H. Influence of farmyard manure on some morphological and biochemical parameters of cowpea (*Vigna unguiculata*) seedling grown in cadmium-treated soil. **Environmental Science and Pollution Research**. Res. v. 24, p. 23735-23743, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9988-z>.

BAHMANI, R; MODARESZADEH, M; BIHAMTA, M. Genotypic variation for cadmium in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, p. 110178, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110178>

BECKWITH, R. S.; REEVE, R. Studies on soluble silica in soils. II. The release of monosilicic acid from soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 2, p. 33-45, 1963. <https://doi.org/10.1071/SR9640033>

- CAI, YIXIA.; ZHANG, S.; CAI, K.; HUANG, F.; PAN, B.; WANG, W. Cd accumulation, biomass and yield of rice are varied with silicon application at different growth phases under high concentration cadmium-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 242, p. 125128, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125128>
- CAMARGO, M. S; ROCHA G; KORNDÖRFER G. H. Silicate fertilization of tropical soils: silicon availability and recovery index of sugarcane. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, viçosa, v. 37, p. 23–30, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832013000500016>
- CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C. Effects of superficial liming and silicate application on soil fertility and crop yield under rotation. **Geoderma**, v.195–196, p. 243-242, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.12.006>
- CHAO, T.T., ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society America Journal**, v. 47, p. 224–232, 1983. doi:10.2136/sssaj1983.03615995004700020010x
- CHAPLAIN, V.; D'EFOSSEZ, P.; DELARUE, G.; ROGER-ESTRADE, J.; DEXTER, A. R.; RICHARD, G.; ESSIÉ, D. Impact of lime and mineral fertilizers on mechanical strength for various soil pHs. **Geoderma**, v. 168, p. 360–368, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.08.003>
- CHENG W.D.; ZHANG G.P.; YAO H.G; DOMINY P.; WU W.F.; WANG R.Y. Possibility of predicting heavy metal contents in rice grains based on DTPA-extracted levels in soil. **Soil Science Plant Analysis**, v.35, p.2731–2745, 2004. 10.1081/LCSS-200036424.
- CLEMENS, S.; AARTS, M.G.M.; THOMINE, S.; VERBRUGGEN, N. Plant science: the key to preventing slow cadmium poisoning. **Trends Plant Science**, v.18, p. 92-99, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2012.08.003>
- COMPAORE, W. F; DUMOULIN, A.; SOUSSEAU, D. P. L. Trace element in cereals from a gold mining site in Burkina Faso and intake risk assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 248, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109292>.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009
- CRUSCIOL, C. A. C.; ARTIGIANI, A. C. C. A.; AARF, O.; FILHO, A. C. A. C.; SORATTO, R.P.; NASCENTE, A. S.; ALVAREZ, R. C. F. Surface application of lime-silicate-phosphogypsum mixtures for improving tropical soil properties and irrigated common bean yield. **Soil Science Society America Journal**, v. 80, p. 930–942, 2016. <https://doi.org/10.2136/sssaj2015.09.0348>
- CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M. M.; FERREIRA, C. B. Cellular localization of cadmium and structural changes in maize plants grown on a cadmium contaminated soil with and without liming. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 228-234, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.118>
- CUNHA, K.P.V.; NASCIMENTO, C.W. A. Silicon effects on metal tolerance and structural changes in maize (*Zea mays* L.) grown on a cadmium and zinc enriched soil. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 197, p. 323–330, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9814-9>
- DIETZEL, M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 3275-3281, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00426-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00426-9).
- DRAZIC, G.; MIHAILOVIC, N.; STOJANOVIC, Z. Cadmium toxicity: the effect on macro- and micro-nutrient contents in soybean seedlings. **Biologia Plantarum**, v. 48, p. 605-607, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:BIOP.0000047160.79306.b7>
- DREES, L.R.; WILDING, L.P.; SMECK, N.E.; SANKAYE, A.L. Silica in soils: quartz and disordered silica polymorphs. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), Minerals in Soil Environments. **Soil Science Society of America**, Madison, Wisconsin, pp. 913–974, 1989. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c19>

- EPSTEIN, E. Silicon. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 50, p.641–664, 1999. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.50.1.641>
- ETESAMI, H. Bacterial mediated alleviation of heavy metal stress and decreased accumulation of metals in plant tissues: mechanisms and future prospects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 147, p. 175–191, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.032>.
- ETESAMI, H.; JEONG, B. R. Silicon (Si): Review and future prospects on the action mechanisms in alleviating biotic and abiotic stresses in plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 147, p. 881-896, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.063>
- FERREIRA, H.A.; NASCIMENTO, C.W.A.; DATNOFF, L.E.; NUNES, G.H.S.; PRESTON, W.; SOUZA, E.B.; MARIANO, R.L.R. Effects of silicon on resistance to bacterial fruit blotch and growth of melon. **Crop Protection**, v.78, p.277–28, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2015.09.025>
- FAROOQ, M. A.; ALI, S. HAMEED, A.; ISHAQUE, W.; IQBAL, K. M. Z. Alleviation of cadmium toxicity by silicon is related to elevated photosynthesis, antioxidant enzymes; suppressed cadmium uptake and oxidative stress in cotton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 96, p. 242-249, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.07.006>
- FRAYSSE, F.; POKROVSKY, O. S.; SCHOTT, J., MEUNIER, J. D. Surface properties, solubility and dissolution kinetics of bamboo phytoliths. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 70,1930–1951, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.025>
- GAO, B. P.; JIANG, F.; ZHUO, S.; GE, Z. Studies on the surface modification of diatomite with polyethylene amine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. **Applied Surface Science**, v. 250, p. 273-279, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.119>
- GNANDI, K.; TOBSCHALL, H. J. Heavy metals distribution of soils around mining sites of cadmium-rich marine sedimentary phosphorites of Kpogame and Hahotoe (southern Togo). **Environmental Geology**, v. 41, p. 593–600, 2002. <https://doi.org/10.1007/s002540100425>
- GOKAVI, N.; JAYAKUMAR, M.; MOTE, K.; SURENDRAN, U. Diatomaceous earth as a source of silicon and its impact on soil physical and chemical properties, yield and quality, pests and disease incidence of Arabica coffee cv. Chandragiri. **Silicon**, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00767-w>
- GUNES, A.; PILBEAM, D. J.; COBAN, S. Influence of silicon on sunflower cultivars under drought stress, I: growth, antioxidant mechanisms, and lipid peroxidation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 39, p. 1885-1903, 2008. <http://dx.doi.org/10.1080/00103620802134651>
- GUNTZER, F.; KELLER, C.; MEUNIER, J.-D. (2012): Benefits of plant silicon for crops: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 32, p. 201–213, 2012. <https://doi.org/10.1007/s13593-011-0039-8>.
- GUO, J.; QIN, S.; RENGEL, Z.; GAO, W.; NIE, Z.; LIU, H.; LI, C.; ZHAO, P. Cadmium stress increases antioxidant enzyme activities and decreases endogenous hormone concentrations more in Cd-tolerant than sensitive wheat varieties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 380-387, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.069>
- HAOUARI, C. C.; NASRAOUI, A. H.; BOUTHOUR, D.; HOUDA, M. D.; DAIEB, C. B.; MNAI, J.; GOUIA, H. Response of tomato (*Solanum lycopersicon*) to cadmium toxicity: Growth, element uptake, chlorophyll content and photosynthesis rate. **African Journal of Plant Science**, v. 6, p. 1-7, 2012. <http://www.academicjournals.org/AJPS>
- HAYNES, R. J. A contemporary overview of silicon availability in agricultural soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, p. 831–844, 2014. DOI: 10.1002/jpln.201400202

- HAYNES, R. J.; ZHOU, Y. Effect of pH and added slag on the extractability of Si in two Si-deficient sugarcane soils. **Chemosphere**, v. 193, p. 431-437, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.175>.
- HAYNES, R. J. What effect does liming have on silicon availability in agricultural soils? **Geoderma**, v. 337, p. 375-383, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.026>.
- HODSON, M. J.; WHITE, P. J.; MEAD, A.; BROADLEY, M. R. phylogenetic variation in the silicon composition of plants. **Annals of botany**, v. 96, p. 1027-1046, 2005. <https://doi.org/10.1093/aob/mci255>
- HUANG, L.; LI, W.C.; TAM, N. F. Y.; YE, Z. Effects of root morphology and anatomy on cadmium uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.). **Journal of Environmental Sciences**, v. 75, p. 296-306, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.04.005>
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. (2009). **Análise do consumo alimentar pessoal no Brasil**. <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv50063.pdf>
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. (2018a). **Avaliação nutricional da disponibilidade domiciliar de alimentos no Brasil**. <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101704.pdf>
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. (2018b). **Tábuas Completas de Mortalidade**. <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv50000.pdf>
- IRFAN, M.; AHMAD, A.; HAYAT, S. Effect of cadmium on the growth and antioxidant enzymes in two varieties of *Brassica juncea*. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 21, p. 125-131, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sjbs.2013.08.001>
- ISA, M.; BAI, S.; YOKOYAMA, T.; MA, J.F.; ISHIBASHI, Y.; YUASA, T.; IWAYA-INOUE, M. Silicon enhances growth independent of silica deposition in a low-silica rice mutant, *lsi1*. **Plant and Soil**, v.331, p.361-75, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11104-009-0258-9>
- IWASAKI, K. MAIER, P.; FECHT, M.; HORST, W. J. Effects of silicon supply on apoplastic manganese concentrations in leaves and their relation to manganese tolerance in cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). **Plant and Soil**, v. 238, p. 281-288, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1014482911196>
- JANEESHMA, E.; PUTHUR, J. T.; AHMAD, P. Silicon distribution in leaves and roots of rice and maize in response to cadmium and zinc toxicity and the associated histological variations. **Physiologia Plantarum**, p. 1 – 12, 2021. <https://doi.org/10.1111/ppl.13310>
- JU, G.C.; LI, X.Z.; RAUSER, W.E.; OAKS, A. Influence of cadmium on the production of g-glutamyl-cysteine peptides and enzymes of nitrogen assimilation in *Zea mays* seedlings. **Physiologia Plantarum**, v.101, p. 793-799, 1997. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1997.tb01065.x>
- KAMMEV, A. A.; VAN, D. L. D. Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation. **Bioscience**, v. 20, p. 239-258, 2000. <https://doi.org/10.1023/A:1026436806319>
- KARALLIEDDE, L. Toxicity of heavy metals and trace elements. Essentials of Toxicology for Health Protection: A Handbook for Field Professionals. **Oxford University Press**, UK Oxford, 2012. DOI: 10.1093/med/9780199652549.003.0104
- KELLER, C.; RIZWAN, M.; MEUNIER, J. D. Are clay minerals a significant source of Si for crops? A comparison of amorphous silica and the roles of the mineral type and pH. **Silicon**, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00877-5>
- KHORAMNEJADIAN, S.; SAEB, K. Accumulation and translocation of heavy metals by *Amaranthus retroflexus*. **Journal of Earth, Environment and Health Sciences**, v. 1, p. 58-60, 2015. 10.4103/2423-7752.170581

- KOLLÁROVÁ, K.; KUSÁ, Z.; VIVODOVÁ, Z.; LISKOVÁ, D. The response of maize propoplsts to cadmium stress mitigated by silicon. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 488-494, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.016>
- KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLLA, A. Análise de silício no solo, planta efertilizante. Uberlândia: Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia GPSi-ICIAG-UFU, 50 p. **Boletim técnico 02**, 2004.
- KUBIER, A.; WILKIN, R. T.; PICHLER, T. Cadmium in soils and groundwater: A review. **Applied Geochemistry**, V. 108, p. 104388, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
- LIANG, Y. C.; SUN, W. C.; SI, J.; ROMHELD, V. Effects of foliar and root applied silicon on the enhancement of induced resistance to powdery mildew in *Cucumis sativus*. **Plant Pathology**, v. 54, n. 5, p. 678-685, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3059.2005.01246.x>
- LIANG, Y.; NIKOLIC, M.; BÉLANGER, R.; GONG, H.; SONG, A. Silicon in Agriculture: From Theory to Practice. **Springer**, Berlim, 255p, 2015. 10.1007/978-94-017-9978-2
- LIU, L.; LI, J.; YUE, F.; YAN, X.; WANG, F.; BLOSZIES, S.; WANG, Y. Effects of arbuscular mycorrhizal inoculation and biochar amendment on maize growth, cadmium uptake and soil cadmium speciation in Cd-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 194, p. 495-503, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.025>
- MA, J. F.; TAKAHASHI, E. Soil, fertilizer and plant silicon research in japan. 1º Edição. 274 p, 2002.
- MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo: **Editora Agronômica Ceres**, 2006, 638p
- MALI, M.; AERY, N. C. Effect of silicon on growth, biochemical constituents, and mineral nutrition of cowpea. **Journal of Plant Nutrition**, v. 40, n. 6, p. 1041-1052, 2009.
- MAR, S. S.; OKAZAKI, M. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. **Microchemical Journal**, v. 104, p. 17-21, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.020>
- MARSCHNER, H. Mineral Nutrition of Higher Plants, 2nd edition. **Academic Press Ltd.**, London, San Diego, 1995. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-63043-9>
- MITANI, N.; MA, J. F. Uptake system of silicon in different plant species. **Journal of Experimental Botany**, v. 56, p. 1255-1261, 2005. DOI: 10.1093/jxb/eri121
- MURER, A. S.; MOBIL, E.; MC-CLENNEN, K. L.; ELLISON, T. K. Steam injection project in heavy-oil diatomite. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 3 p 2-12, 2000. <https://doi.org/10.2118/60853-PA>
- NASCIMENTO, C. W. A.; DE SOUZA NUNES, G. H.; PRESTON, H. A. F.; DA SILVA, F. B. V.; PRESTON, W.; LOUREIRO, F. L. C. Influence of Silicon Fertilization on Nutrient Accumulation, Yield and Fruit Quality of Melon Grown in Northeastern Brazil. **Silicon**, p. 1-7, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00187-5>
- NASCIMENTO, C. W. A.; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 3, p. 299-311, 2006. DOI: 10.1590/S0103-90162006000300014.
- OBIHARA, C. H.; RUSSELL, E. W.; Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. **Journal of Soil Science**, v. 23, p. 105-117, 1972. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1972.tb01646.x>
- OGUNKUNLE, C. O.; ODULAJA, D. A.; AKANDE, F. O.; VARUN, M.; VISHWAKARMA, V.; FATOBA, P. O. Cadmium toxicity in cowpea plant: Effect of foliar intervention of nano-TiO₂ on tissue Cd bioaccumulation, stress enzymes and potential dietary health risk. **Journal of Biotechnology**, v. 310, p. 54-61, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2020.01.009>

- OLIVA, L. M. E.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, F. B. V.; ARAÚJO, P. R. M.; OLIVEIRA, E. C. A.; FEITOSA, M. M.; LIMA, L. H. V. Biomass and concentration of nutrients and silicon in sugarcane grown on soil fertilized with diatomite. **Revista Brasileira Ciências Agrárias**, v. 15, 2020
- PATI, S.; PAL, B.; BADOLE, S.; HAZRA, G.C.; MANDAL, B. Effect of silicon fertilization on growth, yield, and nutrient uptake of rice. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.47, n.3, p.284-290, 2016. <https://doi.org/10.1080/00103624.2015.1122797>
- PENG, K. J.; LUO, C. L.; CHEN, Y.H.; WANG, G.P.; LI, X.D.; SHEN, Z.G. Cadmium and other metal uptake by *Lobelia chinensis* and *Solanum nigrum* from contaminated soils. **Bull. Environ. Contamination Toxicology**, v. 83, p. 260–264, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9701-0>
- PEREIRA, T. S.; PEREIRA, T. S.; SOUZA, C. L. F. C.; LIMA, E. J. A.; BATISTA, B. L.; LOBATO, A. K. S. Silicon deposition in roots minimizes the cadmium accumulation and oxidative stress in leaves of cowpea plants. **Physiol. Mol. Biol. Plants**, v. 24, p. 99-114, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12298-017-0494-z>
- PRAKASH, N. B.; ANITHA, M. S.; SANDHYA, K. Behaviour of different levels and grades of diatomite as silicon source in acidic and alkaline soils. **Silicon**, v. 11, p. 2393-2401, 2019. DOI 10.1007/s12633-015-93739
- REMESH, K. N. Influence of cadmium on physiological and biochemical characteristics and nutrient uptake in cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). **International Journal of Science and research**, v. 6, p 248-255, 2017. https://www.ijsr.net/search_index_results_paperid.php?id=ART20175766
- RODRÍGUEZ-EUGENIO, N.; MCLAUGHLIN, M.; PENNOCK, D. Soil Pollution: a Hidden Reality. **FAO**, p. 156, 2018. <http://www.fao.org/3/i9183en/i9183en.pdf>
- ROSELLI, C.; DESIDERI, D.; MELI, M. A. Radiological characterization of phosphate fertilizers: Comparison between alpha and gamma spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 181-186, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.10.003>
- SCHALLER, J.; FAUCHERRE, S.; JOSS, H.; OBST, M.; GOECKEDE, M.; FRIEDRICH, B. P.; PEIFFER, S.; GILFEDDER, B.; ELBERLING, B. Silicon increases the phosphorus available of arctic soils. **Scientific Reports**, v. 9, p. 449, 2019. DOI:10.1038/s41598-018-37104-6
- SHI, X.; ZHANG, C.; WANG, H.; ZHANG, F., Effect of Si on the distribution of Cd in rice seedlings. **Plant and Soil**, vol. 272, p. 53–60, 2005. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-3920-2>
- SHIM, J.; SHEA, P. J.; OH, B. T. Stabilization of heavy metals in mining site soil with silica extracted from corn cob. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 225, p. 2140-2152, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2152-1>
- SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, F. L.; LIMA, L. H. V. Soils contamination by metals with high ecological risk in urban and rural areas. **Environmental Science & Technology**, v. 14, p. 553–562, 2017a. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1170-5>
- SILVA, J. R.; VELOSO, V. L.; SILVA, F.B.V; NASCIMENTO C. W. A. Cadmium, silicon and nutrient accumulation by maize plants grown on a contaminated soil amended with a diatomaceous Earth fertilizer. **Ciência Rural**, v. 51, 2021. <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20190804>
- SILVA, W. R. S.; SILVA, F. B. V.; ARAÚJO, P. R. M.; NASCIMENTO, C. W. A. Assessing human health risks and strategies for phytoremediation in soils contaminated with As, Cd, Pb, and Zn by slag disposal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, p. 522-530, 2017b. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.068>
- SIRISUNTORNLAK, N.; ULLAH, H.; SONJAROON, W.; AUSONTPOORNPERM, S.; ARIROB, W.; DATTA, A. Interactive effects of silicon and soil pH on growth, yield and nutrient uptake of maize. **Silicon**, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00427-z>

- SOBRAL, M.F.; NASCIMENTO, C.W.A.; CUNHA, K.P.V.; FERREIRA, H.A.; SILVA, A.J.; SILVA, F.B.V. Basic slag and its effects on the concentration of nutrients and heavy metals in sugarcane. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 867–862, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662011000800015>
- SOHAIL, M. I.; REHMAN, M. Z.; RIZWAN, M.; YOUSAF, B.; ALI, S.; HAQ, M. A. ANAYAT, A.; WARIS, A. A. Efficiency of various silicone rich amendments on growth and cádmium accumulation in field cereals and health risk assessment. **Chemosphere**, v. 244, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125481>
- SOMMER, M.; JOCHHEIM, H.; HOHN, A.; BREUR, J.; ZAGORSKI, Z., BUSSE, J.; BARKUSKY, D.; MEIR, K.; PUPPE, D.; WANNER, M.; KACZOREK, D. Si cycling in a forest biogeosystem – the importance of transient state biogenic Si pools. **Biogeosciences**, v. 10, p.4991–5007, 2013. <https://doi.org/10.5194/bg-10-4991-2013>
- SOMMER, M.; KACZOREK, D.; KUZYAKOV, Y.; BREUER, J. Silicon pools and fluxes in soils and landscapes – a review. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 169, p. 310–329, 2006. <https://doi.org/10.1002/jpln.200521981>
- SOUZA LIMA, J. C. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, J. G.; JUNIOR, M. A. L. Níveis críticos e tóxicos de boro em solos de Pernambuco determinados em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 73-79, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000100008>
- TAKAHASHI, E.; MA, J. F.; MIYAKE, Y. The possibility of silicon as an assential element for high plants. **Comments on Agricultural and Food chemistry**, c. 2 p. 99-122, 1999.
- TCHOUNWOU, P.B.; YEDJOU, C.G.; PATLOLLA, A.K.; SUTTON, D.J. Heavy metals toxicity and the environment. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**, v.101, p. 133–164, 2012. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise do solo**. 3 ed. Embrapa, p. 573, 2017.
- TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C.; SOARES, F. A. L. Phytomass of beans and grai production as affected by zinc, copper and cadmium doses and bentonite application. **Revista Brasileira de Eng. Agr. Amb.** v. 15, p. 665-669, 2011. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662011000700003>
- TORCHE, Y.; BLAIR, M.; SAIDA, C. Biochemical, physiological and phenological genetic analysis in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) under salt stress. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 63, p. 153-161, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aosas.2018.10.002>
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Risk assessment guidance for Superfund, **vol. I: human health evaluation manual**. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA/540/1– 89/002. 1989.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Cadmium (CASRN 7440–43-9), 2020. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0141_summary.pdf
- VACULÍK, M.; LUX, A.; LUXOVÁ, M.; TANIMOTO, E.; ELICHTSCHEIDL, I. Silicon mitigates cadmium inhibitory effects in young maize plants. **Environmental and Experimental Botany**, v. 67, p. 52–58, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.06.012>
- WORD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants: Fifty-fifth Report of the Joint FAO/WHO **Expert Committee on Food Additives**. p. 891, 2015. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42388>
- YAN, B. F.; NGUYEN, C.; POKROVSKY, O. S.; CANDAUDAP, F.; CORIOU, C.; BUSSIERE, S.; ROBERT, T.; CORNU, J. Y. Cadmium allocation to grains in durum wheat exposed to low Cd concentrations in hydroponics. **Ecotoxicology and Environmental safety**, v. 184, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109592>

YANG, Y.; LI, Y.; WANG, M.; CHEN, W.; DAI, Y. Limestone dosage response of cadmium phytoavailability minimization in rice: A trade-off relationship between soil pH and amorphous manganese content. **Journal of Harzadous Materials**, v. 403, p.123664, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123664>

YUAN, C.; LI, F.; CAO, W.; YANG, Z.; HU, M.; SUN, W. Cadmium solubility in paddy soil amended with organic matter, sulfate, and iron oxide in alternative watering conditions. **Journal of Hazardous Materials**, 378, 120672, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.065>

ZENG, X.; XU, H.; LU, J.; CHEN, Q.; LI, W.; WU, L.; TANG, J.; MA, L. The immobilization of soil cadmium by the combined amendment of bacteria and hydroxyapatite. **Scientific Reports**, v. 10, p. 2189, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58259-1>

ZHENG, S.; WANG, Q.; YUAN, Y.; SUN, W. Human health risk assessment of heavy metals in soil and food crops in the Pearl River Delta urban agglomeration China. **Food Chemistry**, v. 316, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126213>