



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

HERCÍLIA SAMARA CARDOSO DA COSTA

ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLO DE MINA DE OURO
TRATADO COM BIOCARVÃO MAGNETIZADO COM FERRO

BELÉM
2019

HERCÍLIA SAMARA CARDOSO DA COSTA

ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLO DE MINA DE OURO
TRATADO COM BIOCÁRVÃO MAGNETIZADO COM FERRO

Proposta de Dissertação apresentada a Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, visando exame de qualificação.

Área de Concentração: Agronomia

BELÉM
2019

HERCÍLIA SAMARA CARDOSO DA COSTA

**ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLO DE MINA DE OURO
TRATADO COM BIOCARVÃO MAGNETIZADO COM FERRO**

Proposta de Dissertação apresentada a Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, visando exame de qualificação.

Aprovada fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Antonio Rodrigues Fernandes- Orientador
Universidade Federal Rural da Amazônia

Edna Santos Souza
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

Leônidas Azevedo Carrijo Melo
Universidade Federal de Lavras – UFLA

Evanise Silva Penido
Universidade Federal de Lavras – UFLA

**BELÉM
2019**

ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLO DE MINA DE OURO TRATADO COM BIOCARVÃO MAGNETIZADO COM FERRO

RESUMO

A crescente poluição ambiental nas últimas décadas vem tornando os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) uma ameaça constante aos ecossistemas terrestres e aquáticos e a saúde humana, principalmente em áreas de mineração. O uso de biocarvão e espécies tolerantes a EPTs tem sido utilizados na remediação do solo tem despertado grande interesse da pesquisa, no entanto essas técnicas devem ser aprimoradas. O objetivo foi avaliar a influência do biocarvão de caroço de açaí não magnetizado (BC) e magnetizado com ferro (BFe) na biodisponibilidade de EPTs, de um solo multicontaminado de área de mineração, na Amazônia. O experimento foi conduzido em casa de vegetação da Universidade Federal Rural da Amazônia, com sete tratamentos e quatro repetições: T1= solo contaminado (SC), T2= solo de mata (SM), T3= SC+SM, T4= SC+SM+BC, T5= SC+SM+BFe, T6=SC+BC, T7= SC+BFe. O BC elevou o pH dos solos enquanto que o BFe reduziu. A aplicação dos biocarvões aumentaram os teores totais de Ca, Mg, P e K no solo, porém diminuiu a disponibilidade. Os biocarvões afetaram a mobilidade de EPTs no solo, aumentando os teores na fração oxidável (ligada a matéria orgânica). As plantas cultivadas com os biocarvões apresentaram menor rendimento de matéria seca, além de maior concentração de EPTs e menor teor de nutrientes. Isso sugere que os biocarvões aumentaram a adsorção dos cátions básicos, diminuindo a competição com os cátions metálicos, resultando na maior absorção pelas plantas. O uso de biocarvão e biocarvão magnetizado com Fe não favoreceu a imobilização de EPTs no solo. Vários fatores contribuíram para o aumento na disponibilidade de EPTs, como pH do solo, elevado teor de metais e alta taxa de aplicação dos biocarvões. Além disso, houve aumento do pH pelo BC e condutividade elétrica pelo BFe. Esses atributos foram alterados drasticamente provocam efeitos deletérios nas plantas limitando o desenvolvimento vegetal

Palavras-chave: Biochar. *Ipomea asarifolia*. Solos multicontaminados. Remediação.

POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN IRON MAGNETIZED BIOCARBON GOLD MINE SOIL

ABSTRACT

The increasing environmental pollution in recent decades has caused potentially toxic elements (PTEs), a constant threat to terrestrial and aquatic ecosystems, due to their persistence in the environment and their deleterious effects on the environment and human health. The use of biochar and PTE-tolerant species and their use in environmental remediation processes has been of great interest to the research, as they are economically viable and ecologically sound techniques. The objective of this study was to evaluate the influence of unmagnetized (BC) and iron magnetized (BFe) acai biochar on the availability of PTEs from a multicontaminated mining area soil in the Amazon. The experiment was conducted in the greenhouse of the Federal Rural University of Amazonia, in a 7 x 4 factorial scheme (7 treatments and 4 repetitions): T1 = contaminated soil (SC), T2 = soil kill (SM), T3 = soil kill (SM), T3 = SC + SM, T4 = SC + SM + BC, T5 = SC + SM + BFe, T6 = SC + BC, T7 = SC + BFe. BC raises the pH of the procedures while BFe lowers the pH. The application of biocarbons increased the levels of Ca, Mg, and K in the soil. However, they were not available due to the adsorption of these elements on the surface of the biochars. Biocarbons affected the mobility of PTEs in the soil, reducing the levels of oxidizable fraction (bound to organic matter). As the plants cultivated with biocarbons presented lower yield of dry matter, besides the higher concentration of PTEs and smaller of nutrients. This suggests that PTEs bound to the oxidizable fraction were solubilized by the decomposition of biocarbons, resulting in greater plant uptake. The use of Fe and magnetized biochar did not favor the immobilization of PTEs in the soil. Several factors contributed to the increased availability of PTEs, such as soil pH, high metal content and high rates of biochar application. In addition, there was an increase in pH by BC and electrical conductivity by BFe. These attributes have been drastically altered causing deleterious effects on plants limiting plant development.

Keywords: Biochar. *Ipomea asarifolia*. Multicontaminated soils. Remediation.

Sumário

1.CONTEXTUALIZAÇÃO	7
2.REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1. Elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no ambiente.....	12
2.2. Biocarvão.....	13
2.3. Fitorremediação	14
2.4. <i>Ipomoea asarifolia</i>	16
2.5. Município de Cachoeira do Piriá.....	15
3. INTRODUÇÃO	17
4. METODOLOGIA.....	20
4.1. Descrição da área de estudo	20
4.2. Amostragem e caracterização do solo.....	21
4.3. Produção e magnetização do biocarvão	22
4.4. Caracterização dos biocarvões	23
4.5. Experimento em casa de vegetação.....	23
4.6. Análises de solo depois do experimento	24
4.7. Análises de plantas	25
4.8. Fatores de bioconcentração e translocação	26
4.9. Análise microbiológica.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1. Caracterização dos biocarvões	27
5.2. Efeitos dos biocarvões nos atributos do solo	28
5.3. Efeito dos biocarvões nos teores de Ca, Mg e K no solos.....	29
5.5. Efeito dos biocarvões na biomassa das plantas	34
5.6. Distribuição de EPTs nas plantas	35
5.7. Efeito dos biocarvões no teores de clorofila e carotenoides.....	36
6. CONCLUSÃO.....	38
REFERÊNCIAS	39

1.CONTEXTUALIZAÇÃO

Elementos potencialmente tóxicos (EPT) estão naturalmente presentes no ambiente em baixas concentrações. No entanto, desde o início da era industrial, devido a atividades antropogênicas como mineração, a contaminação por EPTs aumentou drasticamente (Lebrun et al., 2017a). Os EPTs não permanecem imóveis e estabilizados no local, podem ser disseminados para o ambiente circundante por erosão, lixiviação, volatilização e metilação, alcançando corpos d'água, vegetação e entrando na cadeia alimentar (Souza et al., 2019; Lu et al., 2011). Portanto, os EPTs por serem quase permanentes, tem causado impactos negativos e significativos em vários países do mundo (Wang et al., 2018), representando uma ameaça a qualidade dos ambientes terrestres e aquáticos, bem como a saúde humana, a partir da exposição direta e do consumo de alimentos (Santos et al., 2017; Bolan et al., 2014).

Sendo assim, a remediação de solos contaminados tornou-se um importante objetivo da sociedade. Técnicas físicas e químicas para remediar solos contaminados são usados há muito tempo, mas esses métodos convencionais são caros, difíceis de implementar e não contribuem para melhorar os atributos químicos, físicos e biológicos do solo (Ali et al., 2013). Uma alternativa importante tem sido o uso de biocarvão, devido a capacidade de absorver a maioria dos contaminantes orgânicos e inorgânicos do solo (Silvani et al. 2017), além de melhorar a qualidade física, química e biológica do solo (Manyà 2012; Guo et al. 2016), favorecendo o crescimento das plantas.

O biocarvão (BC) é um condicionante orgânico, obtido pelo processo de pirólise em condições controladas de oxigênio e temperatura (Zhang et al., 2016). Tem sido muito pesquisado para melhorar o crescimento vegetal e as propriedades físico-químicas e biológicas do solo (Guo et al. 2016; Singh et al., 2014). Mais recentemente os estudos tem sido direcionados a capacidade do BC na remediação de EPTs (Wang et al., 2018), através da redução da disponibilidade no solo, devido à sua estrutura altamente porosa, grupos funcionais ativos e geralmente alta capacidade de troca de cátions (Ahmad et al., 2017; Puga et al., 2016).

As características dos BC dependem da matéria-prima e das condições de pirólise, o que torna alguns biocarvões mais adequados do que outros para remediar diferentes contaminantes (Gu et al., 2005). A aplicabilidade e desempenho dos métodos de modificação do biocarvão dependem do tipo de contaminantes (inorgânico/orgânico, forma aniônica, hidrofílico/hidrofóbico, polaridade), condições ambientais, metas de

remediação e finalidade de uso da terra (Gondek et al., 2018; Xu et al., 2016; Yao et al., 2013).

Pesquisas recentes tem se concentrado na modificação do BC com novas propriedades na superfície, a fim de melhorar sua eficácia na remediação e maiores benefícios ambientais (Ahmad et al., 2018). Biocarvões ativados/magnetizados/modificados são termos comumente usados para indicar a modificação de BC. Nos últimos anos, essas modificações vêm envolvendo vários métodos como tratamento com ácidos, bases, aminação, modificação de surfactante, impregnação de sorventes minerais, ativação de vapor e modificação magnética (Chen et al., 2011).

Pelo fato da maior parte da superfície do BC tradicional apresentar predominantemente carga negativa, a adsorção de EPTs na forma aniônica como o arsênio (As), é relativamente baixa (Gu et al., 2005). Assim, a incorporação de íons ferro na estrutura do BC, pode ser uma alternativa interessante para a remoção mais eficiente de contaminantes aniônicos (Wu et al., 2018), como o As e o Cr.

Além da sorção de contaminantes, a remediação do solo pode contemplar a fitorremediação, que consiste no uso de plantas para revegetação (Demarco et al., 2019) e recuperação completa dos serviços do ecossistema, incluindo produção de biomassa e sequestro de carbono e retenção de EPTs.

A fitorremediação apresenta diversas vantagens como o uso de energia solar, cobertura do solo, incremento de matéria orgânica (MO), limita a erosão e lixiviação, baixo custo, fácil implantação, uso para retenção contaminantes orgânicos e inorgânicos, além de melhorar atributos físicos, como a porosidade e favorecer o crescimento de microrganismos (Yadav et al., 2018).

No entanto, o estabelecimento e o crescimento das plantas em solos contaminados podem ser menos eficientes devido à presença de vários fatores limitantes, como altas concentrações de EPTs e baixa fertilidade (Lomaglio et al., 2017b). Esses fatores inibidores de crescimento podem ser superados com o uso de condicionadores de solo específicos como materiais orgânicos que podem melhorar o rendimento da biomassa da planta, a fim de promover o crescimento, limitar a dispersão de EPTs para as águas subterrâneas e a absorção pelas plantas (Souza et al., 2019).

A hipótese é que o biocarvão tradicional e o magnetizado com Fe são eficientes na remediação de solos multicontaminados e a espécie *Ipomoea asarifolia* possui potencial para ser utilizada em programas de fitorremediação. O objetivo foi

avaliar o efeito do biocarvão e o biocarvão magnetizado com cloreto de ferro(III), na biodisponibilidade de EPTs em solo multicontaminado de área de mineração e no crescimento de *Ipomoea asarifolia*.

REFERÊNCIAS

Ahmad, M., et al. 2017. Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils. *Journal of Soils and Sediments* 17, 717–730.

Ahmad, M., et al. 2018. Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. *Chemosphere* 194, 327–339.

Ali, H., Khan, E., Anwar, M., 2013. Phytoremediation of heavy metals — Concepts and applications. *Chemosphere* 91, 869–881.

Chen, B., Chen, Z., Lv, S., 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology* 102, 716–723.

Souza, E.S. et al. 2019. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 169.

Souza, E.S. et al. 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. *Science of the Total Environment* 576.

Demarco, C.F., Afonso, T.F., Pieniz, S., 2019. Phytoremediation of heavy metals and nutrients by the *Sagittaria montevidensis* into an anthropogenic contaminated site at Southern of Brazil. *International Journal of Phytoremediation* 21, 1145–1152.

Gondek, K., Mierzwa-Hersztek, M., Kopeć, M., Mróz, T., 2018. The Influence of Biochar Enriched with Magnesium and Sulfur on the Amount of Perennial Ryegrass Biomass and Selected Chemical Properties and Biological of Sandy Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 49, 1257–1265.

Gu, Z., Fang, J., Deng, B., 2005. Preparation and Evaluation of Adsorbents for Arsenic Removal. *Environmental Science and Technology* 39, 3833–3843.

Lebrun, M., Macri, C., Miard, F., Hattab-Hambli, N., Motelica-Heino, M., Morabito, D., Bourgerie, S., 2017a. Effect of biochar amendments on As and Pb mobility and phytoavailability in contaminated mine technosols phytoremediated by *Salix*. *Journal of Geochemical Exploration* 182, 149–156

Lomaglio, T., et al. 2017a. Effect of biochar amendments on the mobility and (bio) availability of As, Sb and Pb in a contaminated mine technosol. *Journal of Geochemical Exploration* 182, 138–148.

Lomaglio, T., et al. 2017b. Cd, Pb, and Zn mobility and (bio)availability in contaminated soils from a former smelting site amended with biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 1–13.

Puga, A.P., Melo, L.C.A., Abreu, C.A., Coscione, A.R., Paz-Ferreiro, J., 2016a. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil and Tillage Research* 164, 25–33.

Singh, B.; Macdonald, L. M.; Kookana, R. S.; Zwieten, L.; Butler, G.; Joseph, S., 2014. Characterisation and evaluation of biochars for their application as soil amendment Opportunities and constraints for biochar technology in Australian agriculture : looking beyond carbon sequestration. *Soil Research*.

Souza, E., Dias, Y., Costa, H., Pinto, D., Oliveira, D., Falcão, N., Teixeira, R., Fernandes, A., 2019. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 169, 425–434.

Souza, E., Teixeira, R., Costa, H., Júnior, F., Melo, L., Fernandes, A., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada. *Science of the Total Environment* 576, 683–695.

Xu, Y., Fang, Z., Tsang, E.P., 2016. In situ immobilization of cadmium in soil by stabilized biochar-supported iron phosphate nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*.

Yadav, K., Gupta, N., Kumar, A., Reece, L., Singh, N., Rezanian, S., Ahmad, S., 2018. Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: A review on application and future prospects. *Ecological Engineering* 120, 274–298.

Yao, Y., Gao, B., Chen, J., Zhang, M., Inyang, M., Li, Y., Alva, A., 2013. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues : Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology* 138, 8–13.

Zhang, H., Chen, C., Gray, E.M., Boyd, S.E., Yang, H., Zhang, D., 2016. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. *Geoderma* 276, 1–6.

1. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no ambiente

Elementos potencialmente tóxicos (EPT) podem ocorrer de maneira natural no ambiente devido processos como intemperismo e formação dos solos (material de origem) (Souza et al., 2019). No entanto a contaminação pode acontecer por meios antrópicos a partir de atividades industriais, agrícolas, exploração mineral e da urbanização. Por meio dessas atividades, contaminantes inorgânicos e orgânicos são inseridos ou tem sua mobilidade alterada no solo (Lebrun et al., 2017a). Os compostos inorgânicos como metais e metaloides são os contaminantes de maior interesse ambiental devido a persistência no meio, inserção na cadeia trófica e capacidade de alteração da qualidade do solo e da água, oferecendo riscos ambiental e a saúde humana (Souza et al., 2017).

A exploração mineral é uma das principais vias de entrada de EPTs no ambiente. A atividade gera rejeitos que são, geralmente, descartados de forma inadequadas e se tornam fontes de contaminantes (Souza et al., 2019). Os EPTs presentes nas pilhas de rejeito e estéril podem ser dispersados por erosão e lixiviação, contaminando solo e corpos d'água (Wahsha et al., 2016). Os EPTs podem ocorrer em diferentes espécies químicas e ligados a diferentes compartimentos no solo (Ahmad et al., 2018). Dependendo da forma e da disponibilidade podem apresentar risco efetivo ou potencial à saúde humana, além de gerar impactos ecológicos e sócio-econômico (Souza et al., 2017; Xue et al., 2014).

O grau de toxicidade dos EPTs depende das características do elemento e dos organismos envolvidos. Alguns desses EPTs, como As, Cd, Hg, Pb ou Se, não são essenciais para as plantas, uma vez que não realizam qualquer atividade fisiológica conhecida nelas. Outros, como Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, são elementos essenciais necessários para o crescimento e metabolismo normais das plantas. No entanto, quando presentes em concentrações acima do tolerável, podem facilmente levar à toxicidade (Yadav et al., 2018).

A contaminação do solo por EPTs está ligada aos processos de acúmulo e transporte que dependem de interações complexas com os colóides do solo. Diversos fenômenos estão envolvidos nesses processos como as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, tanto na fase inorgânica quanto na fase orgânica dos componentes do solo (Ahmad et al., 2017). Além disso, os atributos do solo influenciam na interação EPT-solo. O pH, teor de matéria orgânica (MO), teor e tipo de argila, potencial redox e presença de óxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e

manganês (Mn), são responsáveis pelo comportamento e disponibilidade/mobilidade de EPTs no solo (Zhang et al., 2016).

Uma vez disponível no solo, os EPTs são absorvidos pelas plantas, podem ser lixiviados e/ou erodidos para corpos d'água e incorporados aos demais organismos aquáticos, principalmente pela alimentação, acumulando-se ao longo da cadeia trófica (Lomaglio et al., 2017b). Os danos causados pela bioacumulação de EPTs são muitos, afetando direta ou indiretamente o desenvolvimento da vida terrestre e aquática (ZHOU et al., 2008).

2.2. Biocarvão

Biocarvão (BC) é um produto rico em carbono obtido a partir da decomposição térmica de materiais orgânicos em condições controladas de oxigênio e temperatura, denominada pirólise (Wang et al., 2018). A pirólise é uma tecnologia alternativa ecologicamente correta, sendo possível reciclar materiais e reduzir os resíduos sólidos, diminuindo a contaminação associada ao descarte para o meio ambiente (Ahmad et al., 2014).

O BC é uma alternativa para aumentar o sequestro de carbono, disponibilizar nutrientes (N, P, K, Ca, Mg) no solo (Lebrun et al., 2017a; Melo et al., 2015), corrigir a acidez (Dai et al., 2017), aumentar a CTC através da sua superfície reativa (Souza et al., 2019), melhorar a retenção de água e incrementar MO (Tenório et al., 2018). Além disso, pesquisas reportam que o BC pode estimular a população microbiana através dos efeitos diretos com o fornecimento de carbono, habitat e nutrientes e indireto por meio da melhoria das condições químicas e físicas do solo (Ameloot et al., 2013; Xiaoping et al., 2019).

O BC, geralmente, apresenta pH neutro a alcalino dependendo da composição química da biomassa e dos fatores envolvidos no processo de pirólise. O BC de pH alcalino pode induzir um efeito de calagem em solos ácidos, visto que ocorre a formação de compostos alcalinos que são liberados e solubilizados no solo (Gasior, 2017). Além disso alterações morfológicas e estruturais na sua superfície durante a pirólise elevam a superfície específica e consequente capacidade de troca de cátions (CTC) dificultando a perda de nutrientes e/ ou adsorvendo compostos químicos (Puga et al., 2016).

As características físicas e químicas do BC dependem de fatores como biomassa, tamanho de partícula da matéria prima e das condições de pirólise, como temperatura,

taxa de aquecimento e tempo de residência (pirólise lenta, rápida ou flash) (Ahmad et al., 2017). Os biocarvões são distintos e a combinação desses fatores são definidas pela finalidade desejada e potenciais benefícios quando aplicados ao solo como imobilização de EPTs ou incremento na fertilidade (Ahmad et al., 2018; Gondek et al., 2018).

Melo et al. (2013), por exemplo, testaram 4 temperaturas diferentes e obtiveram a maior adsorção de Cd e Zn com BC a 700°C. Por outro lado, Sun et al. (2016) avaliaram os efeitos das doses de BC produzido a partir de palha de trigo, de haste de milho e da casca de amendoim em *Suaeda salsa* (*S. salsa*) em solo salino e verificaram que o rendimento de *S. salsa* aumentou de 11,7% para 115%, sob aplicação de biocarvão de palha de trigo com 5-10 g.kg⁻¹.

Além dos benefícios agronômicos, o BC apresenta eficiência na remediação de solos contaminados (Puga et al., 2016). Devido suas características como elevada aromaticidade e área superficial, o BC é considerado como um sorvente eficaz, que consegue imobilizar diversos poluentes orgânicos e inorgânicos (Rehman et al., 2016). Lebrun et al. (2017) observou a redução de 70% na disponibilidade de Pb em solos tratados com biocarvão de casca de pinus. Melo et al. (2015) utilizando biocarvão de cana-de-açúcar em solos tropicais de área de mineração verificou aumento na sorção e redução da disponibilidade de Cd e Zn na solução do solo.

Pelo fato da maior parte da superfície do biochar tradicional apresentar predominantemente carga negativa, a adsorção de formas aniônicas de EPTs é relativamente baixa (Rajapaksha et al., 2016). Uma alternativa para melhorar a adsorção de ânions pelo biocarvão é a modificação química através do pré tratamento da biomassa ou pós pirólise, resultando na formação de materiais com alta capacidade de adsorção de contaminantes inorgânicos e orgânicos (Yin et al., 2017; Zhao et al., 2017).

Assim, a incorporação de íons Fe na estrutura do biocarvão pode ser uma alternativa interessante para potencializar a capacidade de adsorção de ânions. Os biocarvões magnetizados com Fe apresentam alteração do pH (PCZ) que facilita as interações eletrostáticas entre íons e a superfície do adsorvente (Gu et al., 2005). Uma vez imobilizados pelo biocarvão, os riscos de absorção pelas plantas, inserção na cadeia alimentar e dispersão dos EPTs são reduzidos (Ahmad et al., 2017).

2.3. Fitorremediação

Diversas tecnologias *in situ* foram desenvolvidas para remediação de solos contaminados por EPTs como ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e

eletrodialise (Demarco et al., 2019). No entanto apresentam custo elevado, não melhoram os atributos do solo e não atendem a diversidade de contaminantes existentes (Liu et al., 2018). Uma alternativa limpa e eficaz é fitorremediação que consiste na utilização de plantas para remover, conter e reter EPTs como cádmio (Cd), zinco (Zn), chumbo (Pb), cobre (Cu), metalóides como arsênio (As) e compostos orgânicos, além de favorecer a revegetação da área (Ahmad et al., 2018; Lebrun et al., 2017a).

As vantagens da fitorremediação englobam o baixo custo de manutenção, cobertura de extensas áreas, diminuição dos processos erosivos, melhoria na porosidade do solo e ciclagem de nutrientes. Também favorece a estética do local, possui praticidade de aplicação e reduz a disponibilidade de contaminantes evitando a dispersão para outras áreas (Yadav et al., 2018). Além disso, o Brasil, e em especial a Amazônia, apresenta um grande potencial em virtude da biodiversidade, em que plantas nativas podem ser utilizadas nos programas de fitorremediação, garantindo o estabelecimento do vegetal devido a adaptabilidade ao clima e solo local.

A fitorremediação apresenta diversos mecanismos de descontaminação: fitovolatilização, fitodegradação, fitoestimulação, fitoestabilização e fitoextração (Liu et al., 2018). Em áreas contaminadas por EPTs destacam-se a fitoextração e fitoestabilização. A fitoextração consiste no uso de plantas para remover EPTs do solo através da absorção e translocação para a parte aérea seguida de colheita das plantas (Yadav et al., 2018).

Por outro lado, a fitoestabilização envolve a transformação de compostos tóxicos em formas menos nocivas e imobilizadas no solo, reduzindo o risco de dispersão e absorção pelas plantas e microrganismos – os contaminantes ficam retidos nas raízes ou rizosfera e não ocorre a colheita da biomassa (Ahmad et al., 2018).

Para tanto, as plantas utilizam meios de tolerância aos EPTs como a compartimentalização no vacúolo e parede celular, alterações no pH da rizosfera e quelação intracelular por peptídeos específicos e ácidos orgânicos (Yadav et al., 2018). Entre as famílias de proteínas transportadores com papel detoxificador se destacam a ZIP (proteína do tipo zinco-regulada, ferro-regulada) no transporte de Zn, Fe e Mn, Nramp (proteína de resistência natural associada a macrófago) para Cd e Fe e ATPases para Cd e Cu (Silva et al., 2010; Ali et al., 2013).

Além da tolerância a EPTs, para selecionar plantas como possíveis fitorremediadoras é preciso que elas apresentem algumas características como crescimento rápido, fácil cultivo, elevada biomassa e adaptabilidade aos fatores

ambientais (Ali et al., 2013). A espécie *Ipomoea asarifolia* atende alguns desses requisitos como rusticidade e adaptabilidade porque pode ser encontrada naturalmente no local de estudo, em meio a pilhas de rejeito e estéril da mineração. No entanto, a escassez de estudos dessa espécie motiva a ampliação de trabalhos que visem a expansão de informações sobre os mecanismos de sobrevivência nesses locais e o seu potencial na recuperação em áreas degradadas.

2.4. *Ipomoea asarifolia*

A família Convolvulaceae compreende 58 gêneros e cerca de 1.880 espécies encontradas mundialmente, mas predominantemente em regiões tropicais. No Brasil são reportadas cerca de 405 espécies em 22 gêneros as quais podem ser encontradas em todo território nacional (Vasconcelos et al., 2019). As convolvuláceas são geralmente trepadeiras, arbustos, ervas, raramente holoparasitas, com folhas geralmente simples, alternas (Nepomuceno et al., 2016).

O gênero *Ipomoea* é o maior dessa família e tem sido utilizado na alimentação (Joseph and Antony, 2014), para fim ornamental, em rituais religiosos como oferendas (Srivastava, 2017) e medicamentos, devido seu potencial anti-inflamatório (Furtado et al., 2016). Nas Américas ocorre principalmente na costa oeste, desde os Estados Unidos até o Peru e está amplamente difundida no Brasil (Nepomuceno et al., 2016). Dentro do gênero algumas espécies como *Ipomoea cavalcantei*, *Ipomoea marabaensis* e *Ipomoea maurandioides* têm sido utilizadas para fins de recuperação de áreas de mineração (Zappi et al., 2018).

A espécie *Ipomoea asarifolia* é considerada planta invasora (Dias-filho, 1996), conhecida popularmente como salsa, batata salsa e salsa brava, presente nos continentes americano, asiático e africano (Furtado et al., 2016). No Brasil ocorre em margens de rios, lagoas e regiões oceânicas (Martins et al., 2012). Têm sido estudada principalmente para fins medicinais (Lima et al., 2014), no entanto poucos estudos foram realizados sobre a tolerância de plantas do gênero *Ipomoea* a EPTs (Gothberg et al., 2002; Milla et al., 2010; Wilberforce and Nwabue, 2013) e ainda são escassas as informações sobre absorção e acumulação de EPTs na espécie *Ipomea asarifolia*, bem como a influência desses elementos na produção de biomassa e adequabilidade em projetos de fitorremediação.

2.5. Município de Cachoeira do Piriá

O município de Cachoeira do Piriá é um depósito mineral marcado pela exploração de ouro (Au), estanho e cobre (Cu) (Enríquez, 2014). Devido seu potencial mineral atraiu diversas empresas na corrida pelo Au iniciada na década 1980. Atualmente, predomina a extração do Au em profundidades de até 150 m. As áreas de garimpagem são extensas ocupando até 563 ha uma única região de exploração (Mosher, 2013).

Existem basicamente três tipos de garimpo na região, o denominado Baixão - manuais ou com bico de jato, quando o processo de extração do Au é realizado em áreas próximas às margens de pequenos rios e igarapés; Dragas ou balsas - quando o Au é encontrado nos sedimentos dos rios; Veio ou de moinhos - quando o Au se encontra em rochas. Para recuperação do Au nessas áreas é utilizado o Hg como amálgama e piscinas de cianetação (Enríquez, 2014; Lima et al., 2005).

Durante todas as etapas de exploração diversas alterações são feitas no ambiente como mudanças na paisagem, na fauna e flora, retirada da cobertura vegetal, alterações químicas, físicas e biológicas no solo, assoreamento de rios e lagos, contaminação do ar e corpos d'água, além da elevação dos teores de EPTs e inserção na cadeia trófica (de Souza et al., 2019; Lomaglio et al., 2017a; Midhat et al., 2019).

3. INTRODUÇÃO

Elementos potencialmente tóxicos estão presentes naturalmente no ambiente, no entanto atividades antrópicas, como a mineração, têm elevado, consideravelmente, a concentração desses elementos nos ecossistemas (Lomaglio et al., 2017a). Os rejeitos e pilhas de estéril oriundas da atividade mineradora contêm normalmente teores elevados de EPTs que contribuem para a poluição ambiental (Midhat et al., 2019).

Os resíduos gerados na atividade de mineração artesanal são geralmente depositados de maneira aleatória em áreas com grande extensão, se constituindo em fonte de dispersão de contaminantes. Podem alcançar corpos d'água, vegetação e entrar na cadeia alimentar, na forma de solução aquosa ou ligada a partículas do solo, através de processos erosivos, lixiviação, volatilização e metilação (Souza et al., 2019; Lu et al., 2011).

Em função da persistência no meio ambiente, mobilidade e especiação, os EPTs podem ser transferidos e acumulados na cadeia trófica, resultando em efeitos adversos

nos processos fisiológicos e bioquímicos, em plantas e em microrganismos do solo (Boron et al., 2015; Lomaglio et al., 2017b). Podem ser acumulados nos órgãos vitais do corpo humano oferecendo um perigo potencial para a saúde humana daqueles que residem nas proximidades das áreas de mineração (Bhargava et al., 2017; Souza et al., 2017).

O material resultante do processamento dos minérios são altamente erodíveis, desprovido de nutrientes e de estrutura física, além de biodiversidade microbiana reduzida (Lebrun et al., 2017; Singh et al., 2014). Para a recuperação dessas áreas degradadas pela mineração e com elevados teores de EPTs, diversas estratégias têm sido desenvolvidas como a utilização de biocarvão, e mais recentemente, biocarvão modificado e espécies fitorremediadoras (Souza et al., 2019; Mahar et al., 2016).

O biocarvão se destaca como um eficiente condicionante do solo e consiste em um material sólido rico em carbono (C), produzido por decomposição de material orgânico na ausência, ou sob oferta limitada de oxigênio (Wang et al., 2018). A química da superfície do biocarvão é complexa, apresenta diversos grupos funcionais que conferem característica ácida (principalmente fornecida por carboxila e hidroxila) e básica (principalmente fornecida por grupos com O e N e alguns minerais como CaO, MgO e CaCO₃). Também apresentam propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas de acordo com o tipo de material orgânico e condições de pirólise (Zama et al., 2018).

O biocarvão também é um adsorvente promissor para a remediação de solos contaminados, devido a sua elevada capacidade de sorção de espécies orgânicas e inorgânicas (Xu et al., 2012). A elevada capacidade de adsorção está ligada a sua alta superfície específica, porosidade e diversidade de grupos funcionais (Ahmad et al., 2017). Entre outras vantagens está o incremento da fertilidade do solo, pois disponibiliza nutrientes, melhora o aporte de matéria orgânica, favorece a atividade microbiana, além de reduzir a disponibilidade de EPTs, facilitando o crescimento das plantas (Lomaglio et al., 2017a).

Para aumentar a capacidade de adsorção e ampliar sua aplicação na remediação de diversos contaminantes, orgânicos e inorgânicos, bem como EPTs na forma aniônica, o biocarvão pode ser modificado por métodos químicos, físicos e biológicos (Wang et al., 2018). Essa modificação resulta em alterações na área de superfície específica, porosidade, capacidade de troca catiônica, grupo funcional de superfície e pH (Rajapaksha et al., 2016; Ahmad et al., 2018).

O predomínio de grupos funcionais de carga negativa na superfície do biocarvão, tem limitado a adsorção de poluentes na forma aniônica (Rajapaksha et al., 2016). No solo, arsênio (As) e cromo (Cr), por exemplo, podem estar na forma aniônica de arsenato (H_2AsO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), respectivamente (Wu et al., 2018). Para aumentar a sorção desses compostos e reduzir a disponibilidade, a modificação do biocarvão através da magnetização com ferro (Fe), tem se mostrado eficiente, pois a carga positiva do Fe oxidado possibilita um aumento da capacidade de troca aniônica (Montero et al., 2018; Yin et al., 2017).

Veja a contextualização: já modifiquei lá

Diversas técnicas foram desenvolvidas para remediar solos contaminados, no entanto grande parte desses métodos convencionais apresentam muitas desvantagens como custo elevado, pouca praticidade e não contribuem para melhorar os atributos químicos, físicos e biológicos do solo (Ali et al., 2013).

A fitorremediação é um método alternativo e menos dispendioso para imobilizar EPTs que consiste no uso de espécies vegetais que possuem mecanismos adaptativos para acumular ou tolerar altas concentrações de contaminantes em sua rizosfera (Paz-Ferreiro et al., 2014). Porém, solos com elevadas concentrações de EPTs, baixa fertilidade e desestruturados podem comprometer o sucesso da fitorremediação, pois dificultam a revegetação (Lebrun et al., 2017a). Sendo assim, uso de condicionantes orgânicos podem contribuir para o sucesso dos programas de fitorremediação.

Sendo assim, a aplicação do biocarvão em solos contaminados pode possibilitar o desenvolvimento vegetal e microbiano, visto que esses solos são pobres em nutrientes, ricos em EPTs e desestruturados. O uso concomitante de biocarvão e espécies fitorremediadoras pode garantir maior sucesso nos programas de remediação (Lebrun et al., 2017b). A espécie estudada pertence à família Convolvulaceae (*Ipomoea asarifolia*) e pode ser encontrada em toda região de exploração de Cachoeira do Piriá. Por ser uma planta nativa e apresentar a capacidade de sobreviver em solos contaminados pode ser eficiente juntamente com o biocarvão na recuperação de solos contaminados por EPTs.

A hipótese é que o biocarvão tradicional e o magnetizado com Fe são eficientes na remediação de solos multicontaminados e a espécie *Ipomoea asarifolia* possui potencial para ser utilizada em programas de fitorremediação. O objetivo foi avaliar o efeito do biocarvão e o biocarvão magnetizado com cloreto de ferro(III), na biodisponibilidade de EPTs em solo multicontaminado de área de mineração e no crescimento de *Ipomoea asarifolia*.

4. METODOLOGIA

4.1. Descrição da área de estudo

O solo foi coletado em região de exploração mineral aurífera localizada no município de Cachoeira do Piriá (01° 45' 35" S 46° 32' 42" W). Apresenta extensão territorial de aproximadamente 2.419 km² e pertence à microrregião do Guamá, situada na mesorregião Nordeste paraense, Amazônia Oriental (Figura 1) (IBGE, 2018).

O clima segundo a classificação de Köppen é equatorial, Af no nordeste paraense. A precipitação média anual varia entre 800 e 3000 mm, com período seco ou menos chuvoso (julho a dezembro) e período chuvoso (janeiro à junho). A temperatura média anual varia entre 26 e 30 °C (INMET, 2017).

As rochas presentes na área de Cachoeira do Piriá pertencem ao grupo Gurupi-Proterozóico inferior. A sequência supracrustal é composta por rochas máficas, metamáficas, metavulcânicas, intrusivas básicas e metatufos de composição básica, entre outras. A maioria dessas litologias foram marcadas por processos de alteração hidrotermal e supergênica (Santos, 2004).

A região foi marcada pela exploração de ouro (Au), estanho e cobre (Cu) (Enríquez, 2014). A corrida pelo ouro foi iniciada nos anos 80 atraindo garimpeiros e empresas exploradoras. Atualmente, os garimpos avançaram para a exploração de ouro presente nos depósitos primários. Esse avanço é possibilitado por meio de escavações que chegam a mais de 140 m. Para recuperação do Au são utilizadas piscinas de cianetação e Hg como amálgama do Au (Enríquez, 2014).

O município apresenta uma estimativa de 33.900 habitantes e atualmente entre as atividades praticadas estão agricultura, pecuária, pesca de subsistência e principalmente mineração (IBGE, 2019). Devido a mineração, a região é marcada pela intensa retirada de solo que resultou no surgimento de diversas cavas e áreas de superfícies modificadas pelas escavações e acúmulos de rejeito e material estéril (Lima et al., 2005).

Em locais de intensa exploração é gerado um acúmulo de resíduos oriundos do processamento das rochas e solo que dão origem a grandes pilhas de material rejeitado que apresentam altos teores de EPTs (Souza et al., 2017). As pilhas são constituídas por uma mistura de estéril, rejeito e solo. Essa mistura será tratada como solo contaminado de mina e utilizado para o experimento.

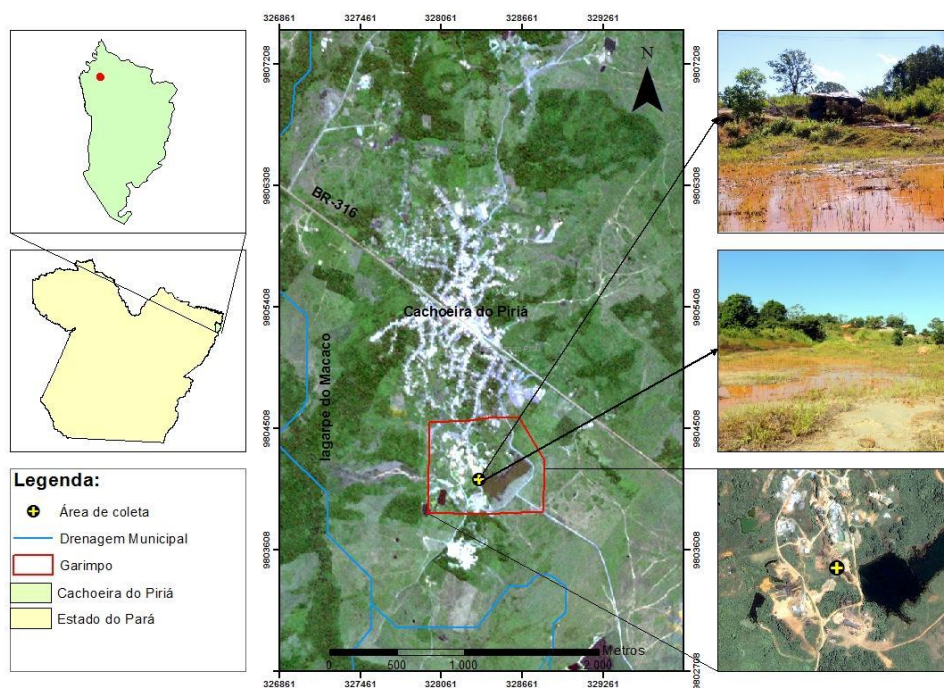


Figura 1. Localização da área de coleta no município de Cachoeira do Piriá, Pará.

4.2. Amostragem e caracterização do solo

As amostras de solo foram coletadas na camada 0,0-0,2 m. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, homogeneizadas, passadas em peneiras de 2 mm de abertura de malha e armazenadas em potes de polietileno até as análises. A análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta com NaOH como dispersante químico e agitação mecânica durante 16 h (Gee e Or 2002).

Os atributos químicos foram quantificados de acordo com Embrapa (2013). O pH em água foi determinado em suspensão solo/solução na relação 1:2,5. Cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) foram extraídos com KCl 1 M. O Ca^{2+} e Mg^{2+} foram quantificados por titulometria com EDTA 0,0125M, e Al^{3+} por titulometria com NaOH 0,025 M. O fósforo (P) e o potássio (K) disponíveis foram extraídos com solução de Mehlich I (0,05 M de HCl + 0,0125 M de H_2SO_4). O K foi quantificado por fotometria de chama e P por colorimetria. A acidez potencial (H + Al) foi obtida por meio de acetato de cálcio (pH 7) e determinado por titulometria com NaOH 0,025 M.

O carbono orgânico foi obtido por meio da oxidação da matéria orgânica utilizando uma solução de dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico (procedimento de Walkley-Black). O teor de MO foi obtido multiplicando o conteúdo de carbono orgânico pelo fator de 1,724.

Tabela 1. Atributos químicos dos solos utilizados no experimento.

	pH	^a MO	^b CTC	areia	silte	argila
	H ₂ O	g kg ⁻¹	mmol _c kg ⁻¹	%		
^c SC	8,3	8,30	77,6	34,01	61,31	4,68
^d SM	4,6	12,60	99,1	53,8	13,2	33

^a Matéria orgânica; ^b Capacidade de troca de cátions (pH7); ^c Solo contaminado; ^d solo de mata (vegetação secundária).

Os teores pseudototais de EPTs foram analisados pelo método EPA 3051a usando 0,5 g de solo (passados em peneira de 100 mesh) e 9 mL de HNO₃ + 3 mL HCl (USEPA, 2007). A análise foi realizada em duplicata com branco em cada bateria. A leitura foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Tabela 2. Teores de EPTs em solo de mineração de Cachoeira do Piriá em comparação com valores de referência de qualidade (VRQ) para o estado do Pará e valores de prevenção e investigação de acordo com a resolução 420/2009 Conama.

	As	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Mn	Pb	Ba	Fe	Al
					mg kg ⁻¹						g kg ⁻¹
Solo de mata	-	-	0,23	0,07	-	0,02	0,21	-	0,05	0,07	0,15
Solo de mina	3760	58,6	569	120,5	0,99	454	1280	34,2	70	125	7,1
^a VRQ	1,4	-	24,1	9,9	0,26	1,4	72	4,8	14,3	7,1	5,9
^b Prevenção	15	25	75	60	0,5	30	-	72	150	-	-
^b Investigação	35	35	150	200	12	70	-	180	300	-	-

^a Rodrigues et al., 2018 (n= 132 /EPA 3051 -p75 0-20 cm); ^b Conama, 2009.

4.3. Produção e magnetização do biocarvão

O biocarvão foi produzido a partir do caroço do açaí, resíduo gerado durante a cadeia produtiva do açaí pelo despulpamento do fruto. Os caroços foram secos em temperatura ambiente, em seguida passaram por pirólise a 700 °C durante 1 h, com taxa de aquecimento de 4 °C/min, em forno elétrico com temperatura controlada e resfriamento lento até a temperatura ambiente. A temperatura foi escolhida com base na capacidade de sorção do biocarvão a 700°C (Ahmad et al., 2017; Melo et al., 2015, 2013).

A magnetização com ferro (Fe) foi realizada por meio da adição do biocarvão em solução de 0,1 M FeCl₃.6H₂O e água ultrapura na proporção de 1:15 (g/mL) biocarvão/solução, seguida de agitação em agitador mecânico por 24 h. O pH foi mantido entre 4,5- 5 (1M HCl ou NaOH para ajuste) para facilitar a solubilidade do Fe e incorporação na matriz do biocarvão. Durante a agitação foi adicionado H₂O₂ na relação

de $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 6,4 g/20 ml. O H_2O_2 auxilia na oxidação do Fe^{+2} para Fe^{+3} , que apresenta maior força de ligação nos complexos de superfície do biocarvão (GU et al., 2005). Por fim, as amostras foram lavadas com água ultrapura para remoção do Fe não sorvido e secas em estufa a temperatura constante de 60 °C por 48h (Yin et al., 2017).

4.4. Caracterização dos biocarvões

O pH e a condutividade em água foram determinados pela razão de 1:10 (sólido: solução) (Singh et al., 2017). A capacidade de troca de cátions (CTC) do biocarvão foi quantificada pelo método modificado de deslocamento de NH_4 -acetato descrito por Yuan et al. (2011) em que 200 mg do biocarvão foram lavados com 100 mL de água destilada seguida pela lavagem com 100 mL de acetato de sódio pH 7 (1 M) para retirada de cátions solúveis. O Na^+ em excesso e retido no complexo de troca foram retirados pela lavagem com 100 ml de etanol e 100 ml de solução de acetato de amônia (1 M), respectivamente.

A CTC será obtida a partir da quantificação do Na, contido na solução de acetato de amônia por espectroscopia de emissão atômica de plasma de micro-ondas (Agilent 4200 MP-AES). Os teores totais de EPTs foram determinados por digestão ácida em forno de micro-ondas, com 0,25 g do material colocado em tubos de teflon com 2 mL de HNO_3 + 2 mL de H_2O_2 e 5 mL de água ultrapura (Melo et al., 2011). Todas as amostras foram analisadas em triplicatas, com branco de reagente.

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado de acordo com Uchimiya et al. (2011). Em 20 mL de solução de CaCl_2 0,01 M a pH 2, 4, 6, 8 e 10 (ajustados com HCl e NaOH 0,1M) foram adicionados 60 mg de biocarvão, seguido de agitação por 24h em agitador horizontal para posterior mensuração do pH. Para as análises microscópicas de superfície dos biocarvões será utilizado microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).

4.5. Experimento em casa de vegetação

O experimento foi conduzido em casa de vegetação da Universidade Federal Rural da Amazônia com uso de potes de polietileno com volume de 2 dm³. Os vasos foram preenchidos com mistura de solo contaminado, solo de vegetação secundária e biocarvões em diferentes proporções (m/m) (Tabela 1). O delineamento foi em blocos casualizados, com sete tratamentos e quatro repetições, totalizando 28 unidades

experimentais. Nos tratamentos com a mistura SM + SC foi utilizada a proporção de 50% de cada solo (Lebrum et al., 2017). As misturas de solo e biocarvão permaneceram em período de incubação por 60 dias, com umidade mantida em 70%, adicionando água conforme indicado pela pesagem semanal dos vasos.

Tabela 3. Identificação para os tratamentos de acordo com a mistura do solo contaminado de mina (SC), solo de mata (SM), biocarvão (BC) e biocarvão ativado com Fe (BFe).

Tratamentos	Identificação
Controle: Solo contaminado (100%)	TC-SC
Controle: Solo de mata (100%)	TC-SM
Solo contaminado (50%) + Solo de mata (50%)	SC+SM
Solo contaminado (50%) + Solo de mata (45%) + biocarvão (5%)	SC + SM + BC
Solo contaminado (50%) + Solo de mata (45%) + biocarvão ativado (5%)	SC + SM + BFe
Solo contaminado (95%) + biocarvão (5%)	SC+BC
Solo contaminado (95%) + biocarvão ativado (5%)	SC+BFe

A espécie vegetal utilizada foi *Ipomoea asarifolia*. A possibilidade de adaptação evolutiva das mudas locais e sua presença abundante na pilhas de rejeito de Cachoeira do Piriá influenciou na decisão de coleta das plantas da área de estudo. Foram feitas replicações por estaquia e utilizada uma muda de *Ipomoea asarifolia* com duas folhas completamente expandidas por vaso. O cultivo foi conduzido durante 110 dias. Os vasos foram regados diariamente, visando manutenção do conteúdo adequado de água.

4.6. Análises de solo depois do experimento

O carbono orgânico e inorgânico foram determinados com base na perda de massa por ignição a 450°C e 950°C, respectivamente, ambos por 4h (Hussain et al., 2019). O pH do solo e a condutividade elétrica (CE) foram medidos em suspensão solo/solução na relação 1:2,5 (Lomaglio et al., 2017a). As análises de fertilidade foram realizadas conforme EMBRAPA (2013).

Foi realizado fracionamento dos metais por meio da extração sequencial segundo método Bureau de Referência da Comunidade Européia (BCR) para verificar a mobilidade dos EPTs após o experimento. As frações foram divididas em: fração trocável (F1) extraída com ácido acético 0,11 mol L⁻¹, fração redutível (F2) obtida com cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹ (pH 1,5 – ajustado com HNO₃), fração oxidável

(F3) extraída por digestão em peróxido de hidrogênio, seguido da adição de acetato de amônio 1 mol L^{-1} (pH 2,0 – ajustado com HNO_3) (Coringa et al., 2016). A fração residual (F4) foi obtida pela diferença entre os teores totais e a soma das demais frações. Os teores pseudototais de EPTs foram determinados pelo método da digestão ácida em forno de micro-ondas e leitura em espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado – ICP-OES (USEPA, 2007).

Para o fracionamento de arsênio (As) foi utilizado o método desenvolvido por Drahota et al. (2014), que particiona o As nas frações solúvel, adsorvidos, arsenatos ligado a minerais amorfos, arsenatos ligado a minerais cristalinos e arsenitos/ arsênio ligado a sulfatos. A fração solúvel foi extraída com água ultrapura, por 10 h (1:25 m/v); o As adsorvido foi obtido com mono fosfato de amônio 0,01 M, por 16 h (1:100 m/v); o arsenato ligado a minerais amorfos extraído com oxalato de amônio 0,2 M (no escuro, pH 3, agitado por 2 h); o arsenato ligado a minerais cristalinos obtido 0,2 M (pH 3, por 4 h, a 80°C); e os arsenitos/ arsênio ligados a sulfatos foram extraídos com solução de KCl/ HCl/ HNO_3 . Os teores de As foram determinados por ICP-OES. O fracionamento de metais e As foram realizados em duplicata e com branco de reagente em cada bateria.

5.7. Análises de plantas

Após o cultivo, as plantas foram colhidas, lavadas com água deionizada e separadas a parte aérea e raízes. Foram separadas folhas frescas e fotossinteticamente ativas e armazenadas em freezer -80°C para análises de clorofilas e carotenoides. O restante do material foi mantido durante 48 h em temperatura constante de 60°C em estufa de ventilação forçada. Em seguida, foi obtido o peso seco seguido de moagem do material em moinho inoxidável para análises posteriores.

O teor total de clorofila e carotenoides foi obtido de acordo com Lichtenthaler (1987). Nas folhas frescas foram extraídos a partir de 0,1g de tecido foliar homogeneizado na presença de CaCO_3 , areia e 5 ml de acetona 80%. O extrato obtido foi colocado em erlenmeyer de 25 ml e completado o volume. Uma alíquota foi retirada e os pigmentos fotossintéticos foram medidos por absorvância da luz a 470, 646,8 e 663,2 nm por espectrofotômetro e depois os teores foram obtidos por meio de equações.

Os teores de EPTs em plantas foram obtidos por digestão ácida forno de micro-ondas, com 0,25 g da amostra do material vegetal, 2 mL de HNO_3 + 2 mL de H_2O_2 e 5 mL de água ultrapura (Melo et al., 2011). Todas as amostras foram avaliadas em

triplicata e o controle de qualidade das análises foi realizado com branco de reagente em cada bateria. Os teores foram determinados por espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado – ICP-OES.

4.8. Fatores de bioconcentração e translocação

Para avaliar o potencial fitorremediador serão calculados o fator de bioconcentração (FB) que representa a eficiência da planta em absorver EPTs do solo e o fator de translocação (FT) que indica a capacidade da planta em translocar esses elementos (Xue et al., 2014).

$$\text{Fator de bioconcentração} = \left[\frac{\text{concentração na planta (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{concentração no solo (mg kg}^{-1}\text{)}} \right]$$

$$\text{Fator de translocação} = \left[\frac{\text{concentração na parte aérea (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{concentração na raiz (mg kg}^{-1}\text{)}} \right]$$

4.9. Análise microbiológica

O carbono da biomassa microbiana (CBM) será determinado pelo método da irradiação-extração (Mendonça e Matos, 2005). Foram pesados 20g de solo irradiado em micro-ondas e 20g não irradiado. Em seguida, será adicionado solução extratora (sulfato de potássio) em ambas amostras e agitadas por 30 minutos em agitador horizontal. O sobrenadante será filtrado com auxílio de filtro quantitativo e depois retirada uma alíquota de 10ml e adicionados 2 mL de dicromato de potássio ($0,066 \text{ mol L}^{-1}$), 10 mL de ácido sulfúrico e 50 mL de água destilada. A determinação será feita por meio de titulação com sulfato ferroso amoniacal (0,03 M).

A respiração basal do solo (RBS) será determinada pelo método da incubação de 30g de solo e 10 ml de solução de NaOH (0,5 M). A incubação será durante 10 dias na ausência de luz em recipiente fechado hermeticamente. Em seguida, será retirada uma alíquota de 4 ml da solução de NaOH incubada e adicionados 4 ml de cloreto de bário (1 M). A solução será titulada com HCl (0,5 M) (Gregorich, et al., 1990).

4.10. Análise estatística

Foi feita análise descritiva para determinar as medidas de tendência central e variabilidade. Os dados foram submetidos a ANOVA e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) usando o software Statistica 10.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do solo contaminado e de mata

O pH do biocarvão não magnetizado (BC) e magnetizado (BFe) foi de 9,9 e 2,7, respectivamente (Tabela 4). A alcalinidade no BC está relacionado a temperatura de pirólise (700 °C) utilizada na produção do biocarvão, que favorece a formação de carbonatos de Ca, Mg e oxi-hidróxidos que são facilmente liberados no solo elevando o pH (Li et al., 2017; Melo et al., 2015).

Por outro lado, o pH ácido do BFe pode ser em decorrência da magnetização em solução em que ocorre a troca iônica entre os cátions de superfície do biocarvão e o ferro (Fe) (Feng et al., 2019). Yin et al. (2017) também verificaram redução no pH do biocarvão que foi de 10,7 para 4,8 após magnetização com Fe. Além disso, a lavagem do material para a retirada do excesso de Fe pode ocasionar a perda de cinzas. Jin et al. (2016) verificaram correlação positiva ($r=0,99$) entre o conteúdo de cinzas e o pH do biocarvão sugerindo que esse componente contribua para a alcalinidade.

O ponto de carga zero (PCZ) do biocarvão reduziu após magnetização. O PCZ é um importante indicador da carga líquida superficial e indica a preferência de um sorvente por espécies iônicas (Li et al., 2017). Quando o pH da solução é maior que o valor de PZC significa que o adsorvente possui sítios de carga negativa e afinidade com os cátions. Enquanto que pH da solução menor que o PZC é indicativo que o sorvente está carregado positivamente (Ding et al., 2018).

O baixo valor de PCZ em biocarvões dificulta a formação de cargas positivas em solos com elevado pH devido a desprotonação (Li et al., 2017). Wang et al. (2016) relataram redução da adsorção de AsV (HAsO_4^{-2}) por biocarvão de casca de pinus ($\text{PCZ} > 10$) com o aumento do pH da solução de 2 para 9. E Wang et al. (2015) verificaram a máxima adsorção de biocarvão de pinus ($\text{PZC} > 7$) em solução aquosa a pH 7.

Tabela 4. Caracterização biocarvão (BC) e biocarvão magnetizado com Fe (BFe)

		BC	BFe
pH	H ₂ O	9,9	2,7
^a CTC*	mmol _c kg ⁻¹		
^b CE	μS cm ⁻¹	1655	1620
^c PCZ		7,6	3,6
Fe*			
As*			
P*			
C*			
O*			
H*			
N*			

* aguardando resultado. ^a Capacidade de troca de cátions. ^b Condutividade elétrica. ^c Ponto de carga zero.

5.2. Efeitos dos biocarvões nos atributos do solo

A adição dos biocarvões afetou significativamente o pH do solo (Tabela 5). O aumento do pH foi observado nos solos tratados com BC, enquanto que a adição de BFe reduziu o pH do solo em relação aos tratamentos SC e SM+SC.

Tabela 5. Atributos químicos do solo após experimento

	^a pH	^b CE	^c Orgânico	^d Cinorgânico	^e CTC
	H ₂ O	μS cm ⁻¹	g kg ⁻¹		mmol _c kg ⁻¹
SC	7,8b	55	5,2	4,7	25
SM	4,6f	19	7,8	1,6	95
SC+SM	6,8d	51	5,4	3,4	61
SC+SM+BC	7,8b	163	17,2	3,6	324
SC+SM+BFe	6,4e	376	17,3	3,2	137
SC+BC	8,7a	75	14,8	6,5	527
SC+BFe	7,5c	209	5,4	14,5	261

^apH em H₂O. ^bcondutividade elétrica. ^ccarbono orgânico do solo. ^dcarbono inorgânico do solo. ^eCapacidade de troca de cátions; Valores com a mesma letra não são significativo pelo teste de Tukey (p<0,05), n=4. SC= solo contaminado, SM= solo de mata, SC+SM= solo contaminado + solo de mata, SC+SM+BC= solo contaminado + solo de mata + biocarvão, SC+SM+BFe= solo contaminado + solo de mata + biocarvão magnetizado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão magnetizado com ferro.

O pH do solo controla grande parte das reações químicas do solo e por isso influencia no crescimento das plantas e solubilidade de EPTs (Zhang et al., 2016). O BFe pode auxiliar na redução do pH de solos oriundos da mineração que pode ser elevado e com isso limitar o desenvolvimento de plantas e microrganismos (Lomaglio et al., 2017a).

Por outro lado, aplicação de biocarvões de natureza alcalina pode imobilizar metais, especialmente em solos ácidos, onde eles são geralmente mais solúveis (Yin et al., 2017). Melo et al. (2015) avaliaram o efeito do biocarvão de cana de açúcar na imobilização de Cd e Zn em dois solos tropicais de pH 5,7 e 5,2. Os autores relataram a

redução da disponibilidade desses EPTs em consequência do aumento do pH pelo biocarvão de natureza alcalina.

Além disso, devido a liberação de sais alcalinos e adsorção de H^+ do solo (Tenório et al., 2018), o BC pode auxiliar na correção da acidez e melhoria da qualidade do solo, aspectos importantes visto que os solos ácidos correspondem aproximadamente 50% das terras aráveis do mundo e representam um grande entrave para produtividade (Dai et al., 2017). Ademais, independente de ser alcalino ou ácido, a correção do pH de rejeitos de mineração é uma medida primordial para conseguir sucesso em programas de fitorremediação porque proporciona um ambiente suscetível ao desenvolvimento vegetal e à vida microbiana (Reverchon et al., 2015).

Os tratamentos com BFe apresentaram maior condutividade elétrica (CE). Esse aumento na CE do solo está relacionado a quantidade de sais presentes em solução. A maior CTC do BC favorece a adsorção de cátions diminuindo a concentração destes em solução. O comportamento inverso é verificado para BFe devido a incorporação de Fe^{3+} , que facilita a presença de cátions em solução. A elevada CE é indicativo de altas concentrações de sais que podem afetar o crescimento da planta devido a dificuldade na absorção de água acúmulo de solutos nas células (Kim et al., 2014).

Os teores de C orgânico (CO) e inorgânico (CI), foram maiores nos tratamentos com BC e BFe, respectivamente. demonstram que grande parte do CO nos tratamentos tem origem no BC. Teor de CO é um importante aspecto a ser considerado quando se trata da mobilidade de EPTs no solo (Zhang et al., 2016). Muitos elementos tem alta afinidade pelos compostos orgânicos devido a diversidade de sítios de adsorção, alto peso molecular e CTC (Kim et al., 2014).

No entanto os compostos organometálicos podem ser muito estáveis ou facilmente solúveis dependendo de diversos fatores no solo, como pH, potencial redox, teor de MO e tipo de metal/metaloide.

5.3. Efeito dos biocarvões nos teores de Ca, Mg e K no solos

Com a adição de BC e BFe houve incremento no teores pseudototais de Ca e Mg (figura 2). No entanto, Ca e Mg reduziram na fração trocável e aumentaram na fração oxidável dos tratamentos com biocarvão. Ca e Mg reduziram 9 e 5% em SC+BC e 5 e 4% em SC+BC, respectivamente. A elevada CTC dos biocarvões favorece a retenção de cátions (Dai et al., 2017).

Os biocarvões também contribuíram para o aumento de K pseudototal e disponível no solo. O teor pseudototal foi de 819 mg kg⁻¹ no controle SC para 1078 e 1647 mg kg⁻¹ em SC+BFe e SC+BC, respectivamente. A perda de cinzas ocorrida na etapa de lavagem do BFe favoreceu a perda de cátions básicos, reduzindo o teor de K (Ahmad et al., 2017).

Os tratamentos com aplicação de BC e BFe apresentaram teor de K disponível 3 e 1,5 vezes maior em SC+BC e SC+BFe, respectivamente, em relação ao SC. Esses resultados estão de acordo com os de Yao et al. (2010), Li et al. (2017) e Tenório et al. (2018) que verificaram incremento de K no solo com a adição de biocarvão. Steiner et al. (2004) afirmaram que, dependendo da biomassa utilizada, as cinzas do biocarvão podem apresentar teores elevados de K.

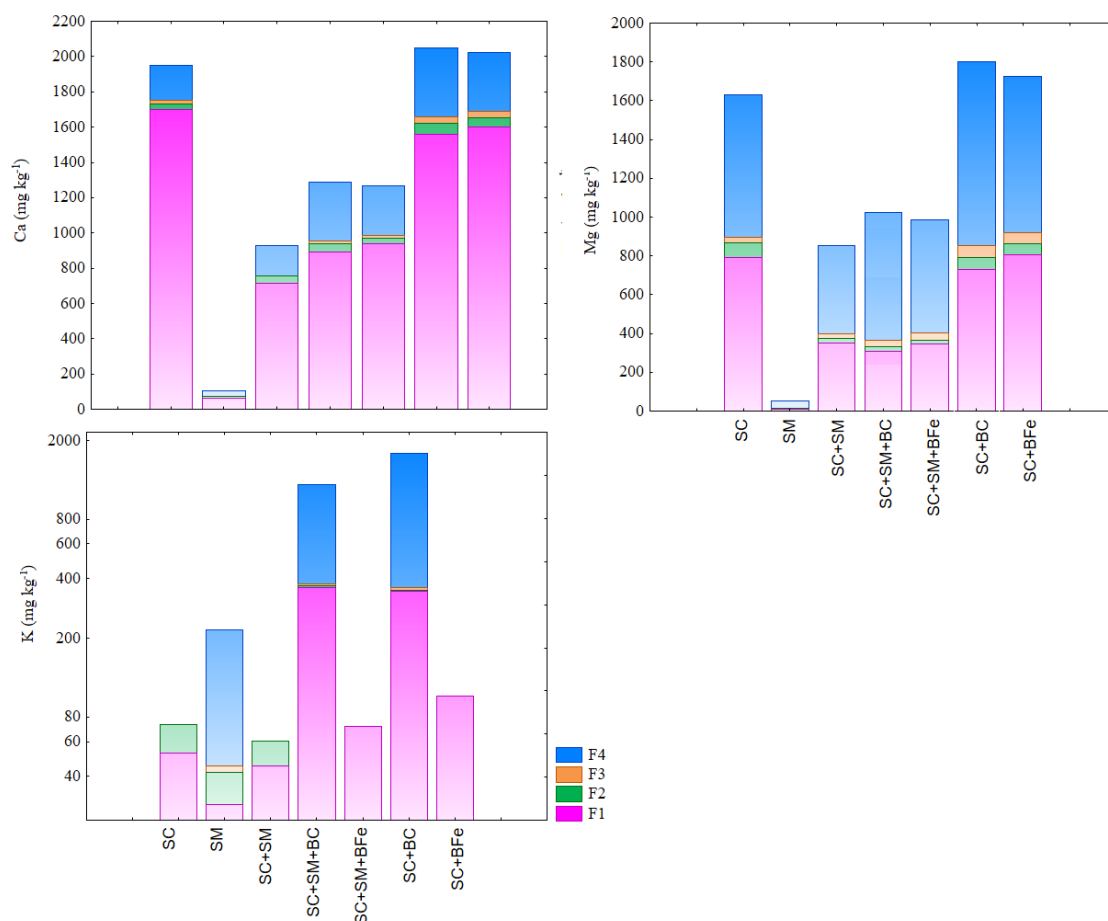


Figura 2. Teores de Ca, Mg e K no solo após o experimento. Fração trocável (F1)= ligada a cátions trocáveis e carbonatos, fração redutível (F2)= ligada a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, fração oxidável (F3)= complexada pela matéria orgânica e sulfetos, fração residual (F4)= associada a minerais silicatados. SC= solo contaminado, SM= solo de mata, SC+SM= solo contaminado + solo de mata, SC+SM+BC= solo contaminado + solo de mata + biocarvão, SC+SM+BFe= solo contaminado + solo de mata + biocarvão magnetizado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão magnetizado com ferro.

5.4. Efeito dos biocarvões na mobilidade de EPTs

Nos tratamentos com adição de BC e BFe, o teor de Co foi reduzido na fração trocável e redutível (Figura 3). No controle SC a fração trocável correspondeu a 6% do teor pseudototal, enquanto em SC+BC e SC+BFe os valores reduziram para 3 e 4%, respectivamente. Vale ressaltar que devido a forma catiônica do Co, a adsorção pelo BFe foi menor sugerindo redução da CTC pelo processo de magnetização.

A influência da CTC do BC foi observada na alteração do Co na fração oxidável que aumentou 65% em SC+BC e apenas 15% em SC+BFe, em relação ao SC. O tratamento SC+BC apresentou pH de 8,7 e o BC pH_{PZC} 7,6. Quando o pH da solução é maior $> pH_{PZC}$ do biocarvão, indica que a superfície está carregada negativamente e se liga a cátions metálicos como Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} (Li et al., 2017).

Além disso, no solo o Co pode ser encontrado na forma Co^{2+} e formando quelatos com a MO. A mobilidade do Co pode ter sido influenciada pelo aumento no teor MO através da adição de 5% de biocarvão e também devido ao elevado pH proporcionado pelo BC (Ahmad et al., 2017).

Cu e Zn reduziram na fração trocável e redutível nos tratamentos SC+BC e SC+BFe. Porém comportamento análogo entre Cu e Zn foi observado pelo aumento do Cu e diminuição do Zn na fração oxidável, comparado ao SC. Em SC o teor pseudototal de Cu e Zn foram similares 105, 5 e 105,7 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente. No entanto devido a maior afinidade do Cu pela MO, houve maior incremento desse elemento na fração oxidável em comparação ao Zn com aplicação dos biocarvões.

O teor de Cu na fração oxidável em SC+BC e SC+BFe foi 4 e 2 vezes superior a encontrada em SC, respectivamente. Souza et al. (2019) obtiveram correlação forte e negativa entre Cu e MO ($r = -0,9$) e positiva entre Zn e MO (0,9) sugerindo que o biocarvão e o resíduo orgânico utilizados diminuíram a disponibilidade de Cu e aumentaram de Zn.

Por outro lado, o Zn apresentou comportamento semelhante ao Co em SC+SM+BC e SC+SM+BFe em que a fração oxidável aumentou em 100 e 40%, respectivamente em relação a SC+SM. Isso pode ter sido em decorrência do teor de MO elevado nesses tratamentos devido o solo de mata, além da presença dos biocarvões.

A interação entre Zn e MO pode ocorrer por meio ligação dos íons Zn^{2+} e os grupos funcionais negativos da MO, resultando na quelação de Zn nos compostos orgânicos. Isso justifica menor teor de Zn na fração oxidável de BFe, visto que o

processo de ativação pode ter reduzido a CTC nesse biocarvão. Os compostos de Zn e MO se apresentam estáveis em pH elevado e como consequência resultam em formas de Zn de baixa solubilidade (Araújo and Nascimento, 2005).

Em SC+SM+BC o Zn aumentou na fração redutível, o que não aconteceu em SC+SM+BFe. Isso pode ser atribuído ao pH mais alcalino (7,8) no tratamento com BC. Ahmad et al. (2017) utilizando biocarvões (700°C) de resíduos de palmeiras, observaram redução na disponibilidade de Zn simultaneamente a elevação do pH do solo (>8) e relacionaram com a precipitação do Zn com hidróxidos de Fe em condições alcalinas.

Os teores totais de Mn nativo dos solos estudados encontram-se na faixa de 13 (SM) a 1070 mg kg⁻¹ (SC). Desse total, foram obtidos teores relativamente elevados em frações consideradas disponíveis, com 17% na forma trocável e 30% na fração redutível em SC. Com a adição dos biocarvões ocorreu redução da disponibilidade, com decréscimos na fração trocável e principalmente na fração redutível que diminuiu 40 e 46% em SC+BC e SC+BFe, respectivamente se comparado ao SC.

Além disso, a aplicação de biocarvão aumentou o Mn na fração residual, passando de 51% no controle SC para 68% em SC+BC e SC+BFe, em média. A aplicação de biocarvão alterou atributos importantes que possibilitaram a redução da disponibilidade de Mn como o incremento de MO, aumento da CTC e elevação do pH. No solo o Mn é comumente encontrado na forma de Mn²⁺ e a sua solubilidade é reduzida em pH acima de 6. Além disso Pode ser encontrados em associação com compostos orgânicos e inorgânicos (Grygo-szymanko et al., 2016).

O Cr não apresentou mudanças entre as frações do solo, permanecendo mais de 96% na fração residual e o restante na fração oxidável. Com exceção ao SM, os demais tratamento apresentaram pH neutro a alcalino, resultando na baixa mobilidade do Cr. O Cr em solos alcalinos com pH > 6 predomina na forma de Cr(OH)²⁺, que pode ser facilmente adsorvido no solo pelo mecanismo de adsorção específica (Bavaresco et al., 2017).

Solos de áreas de mineração podem apresentar pH neutro ou alcalino resultando na baixa disponibilidade de EPTs. No entanto, esse atributo do solo está exposto a sofrer variações ao longo do tempo por fatores bióticos e abióticos que podem aumentar os riscos ecológicos e à saúde humana causados por esses elementos (Puga et al., 2016a).

O Ni apresentou o mesmo comportamento sendo predominante na fração residual em todos os tratamentos com exceção do SM. Isso sugere a relação da disponibilidade desse elemento com o pH, sendo SM o único tratamento com elevada acidez (pH 4,6). A elevação do pH é um dos principais mecanismos que influenciam na imobilização de EPTs devido a aplicação de biocarvão no solo (Puga et al., 2016a).

As características do biocarvão como a elevada superfície específica e grupos funcionais de superfície também favorecem a redução da disponibilidade de EPTs por troca iônica, fenômenos de complexação, precipitação e adsorção (Ahmad et al., 2018). Além disso a degradação do biocarvão libera ácidos orgânicos que facilmente podem complexar EPTs resultando em compostos orgânicos de baixa solubilidade (Lomaglio et al., 2017a; Zhang et al., 2016).

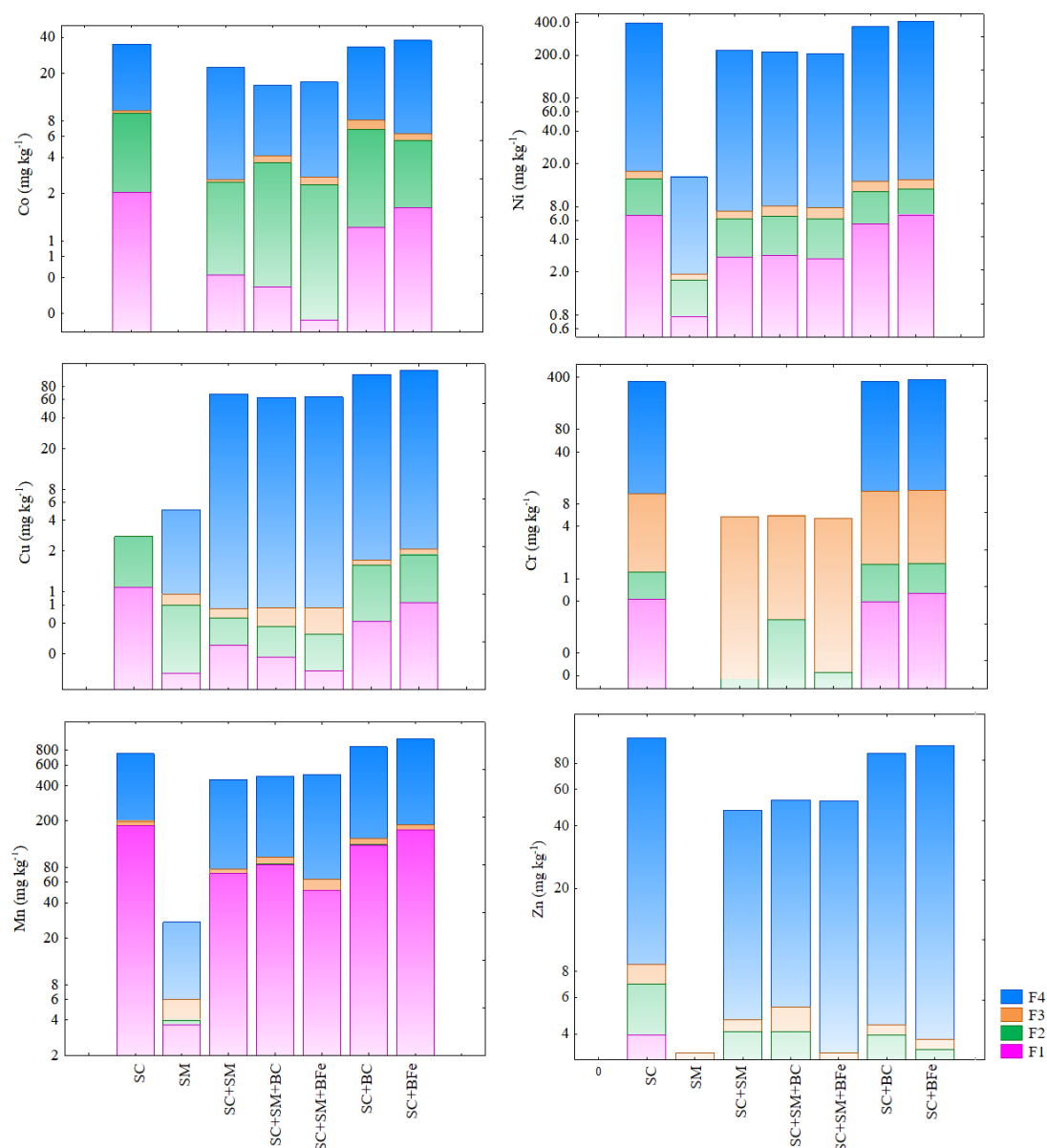


Figura 3. Fracionamento de EPTs no solo após o experimento. Fração trocável (F1)= ligada a cátions trocáveis e carbonatos, fração redutível (F2)= ligada a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, fração oxidável (F3)= complexada pela matéria orgânica e sulfetos, fração residual (F4)= associada a minerais silicatados. SC= solo contaminado, SM= solo de mata, SC+SM= solo contaminado + solo de mata, SC+SM+BC= solo contaminado + solo de mata + biocarvão, SC+SM+BFe= solo contaminado + solo de mata + biocarvão magnetizado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão magnetizado com ferro.

5.5. Efeito dos biocarvões na biomassa das plantas

Apenas o tratamento SC+BC apresentou diferença na matéria seca (MS) da parte aérea e raiz ($p < 0,05$). As plantas desse tratamento apresentaram teor de MS da parte aérea 3,6 vezes inferior ao controle SC. Para os demais tratamentos a adição do biocarvão não influenciou na produção da MS.

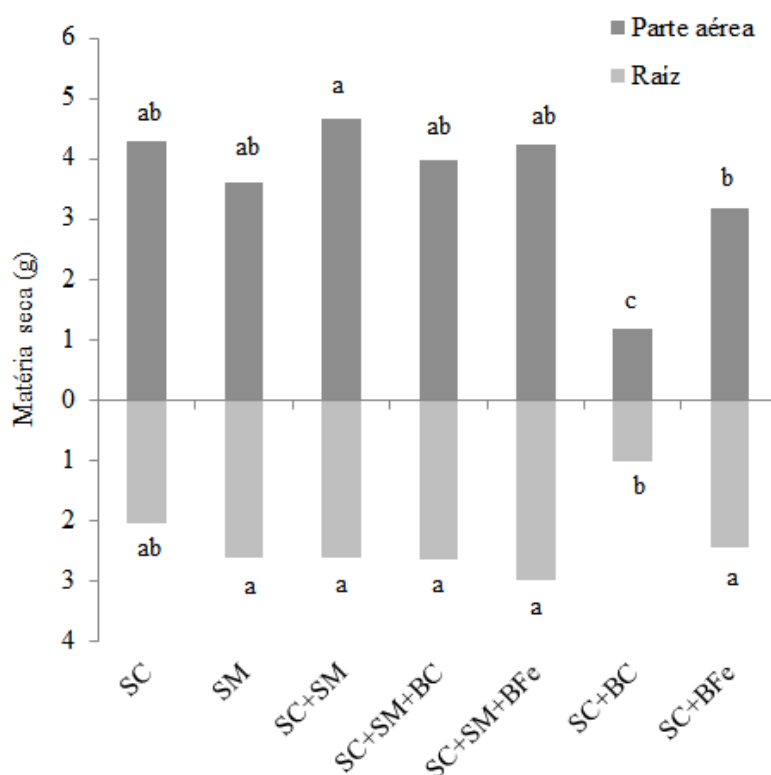


Figura 4. Matéria seca de *Ipomoea asarifolia* após o fim do experimento em diferentes tratamentos. Valores com a mesma letra não são significativo pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), $n=4$. SC= solo contaminado, SM= solo de mata, SC+SM= solo contaminado + solo de mata, SC+SM+BC= solo contaminado + solo de mata + biocarvão, SC+SM+BFe= solo contaminado + solo de mata + biocarvão magnetizado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão magnetizado com ferro.

Em estudo realizado por Lomaglio et al. (2017), a adição de 2 e 5% de biocarvão não favoreceu o crescimento de plantas de feijão. Os autores observaram redução dos

parâmetros de crescimento (altura e matéria seca) simultaneamente ao aumento da dose de biocarvão ao solo contaminado + solo de mata em relação ao controle solo de mata. Além disso, a adição do biocarvão (2 e 5%) diretamente ao solo contaminado não evitou a morte das plantas logo no início do experimento.

Os resultados de produção de biomassa sugerem a influência dos biocarvões na disponibilidade de nutrientes e mobilidade de EPTs. Menor produção de biomassa pode acontecer em decorrência da exposição de plantas a teores elevados de EPTs. Nesse cenário ocorre a redução de energia para minimizar estresses oxidativos e menor absorção de nutrientes devido a competição iônica (Lomaglio et al., 2017a).

Os biocarvões, em geral reduziram os teores de EPTs da fração trocável, porém aumentaram na fração oxidável (ligada a MO). A aplicação de BC no solo elevou o teor de carbono orgânico (CO) (tabela 5) em três vezes em comparação ao controle SC. O CO e os compostos fenólicos solúveis em água auxiliam a liberação de EPTs da fração oxidável (Zhang et al., 2016). As altas concentrações nas plantas e o aumento de EPTs na fração oxidável de SC+BC sugerem que os elementos adsorvidos, complexados ou precipitados no CO foram solubilizados favorecendo a absorção pelas raízes.

Menor produção de biomassa é comum em plantas expostas a níveis elevados de EPTs, principalmente devido ao uso de energia para minimizar os estresses oxidativos e redução na aquisição e transporte de nutrientes necessários para as funções biológicas das plantas (Marrugo-negrete et al., 2015). A dose de 5% de biocarvão também pode ter afetado o crescimento das plantas. A MO pode revestir as raízes alterando negativamente na respiração e a absorção de nutrientes, além de favorecer o surgimento de fungos que prejudicam o crescimento das plantas através da liberação de muco (Kim et al., 2014).

5.6. Distribuição de EPTs nas plantas

A aplicação dos biocarvões influenciou na concentração de EPTs e nutrientes nas plantas (Tabela 6). Em geral, as plantas cultivadas com biocarvão apresentaram concentrações mais elevadas de Cu, Ni e As na parte aérea e raiz. As concentrações de Mn e Cr foram maiores nas raízes de plantas dos tratamentos com biocarvões. Os nutrientes Ca e Mg foram menos absorvidos por plantas dos tratamentos com biocarvão, principalmente BC, em relação ao SC.

Tabela 6. Concentração de nutrientes e EPTs em *Ipomoea asarifolia* após experimento em diferentes tratamentos.

	Cu mg kg ⁻¹		Mn		Ni		As		Cr	
	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz
SSC	5,04b	16,45bc	109,98de	332,08a	9,79bc	47,80b	17,15bc	249,80c	<LQ	30,72b
SM	6,91b	20,11ab	169,64c	175,97ab	8,28d	9,50d	7,66d	7,29d	0,00	3,73d
SC+SM	7,25b	17,37bc	170,25d	120,15b	9,02bc	34,90c	14,89cd	310,33ab	0,00	24,20c
SC+SM+BC	9,78a	16,60bc	121,07e	188,02a	9,36cd	29,93c	19,04cd	255,80c	0,00	21,86bc
SC+SM+BFe	8,56a	16,81c	193,66ab	178,19ab	9,29b	42,17c	14,94cd	266,67c	<LQ	29,45c
SC+BC	8,29a	20,13a	214,40a	162,16a	11,46a	50,96a	38,70a	349,53a	0,00	48,38a
SC+BFe	7,52a	18,75a	158,79bc	147,00a	31,46a	47,52a	31,5ab	239,61bc	0,00	38,21bc
	Ca g kg ⁻¹		Mg		K		P		Fe	
	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz
SC	21,91ab	15,69a	7,42b	7,98b	14,44d	10,00d	1,05d	1,10d	0,58b	8,44a
SM	7,21c	3,66f	4,04d	2,67e	10,82e	10,37d	1,02d	1,70c	0,59b	4,13b
SC+SM	19,22ab	6,56d	11,24a	12,85a	11,99e	13,47c	1,24d	1,32cd	0,55b	7,46a
SC+SM+BC	5,28c	3,52f	3,07e	3,08e	31,91a	42,48a	3,19a	3,58b	0,84ab	6,90ba
SC+SM+BFe	17,30b	8,94c	8,88b	8,06c	21,73b	23,51b	1,61c	1,59c	0,64b	9,02a
SC+BC	7,33c	4,06e	3,20e	2,73e	32,56a	38,33a	3,02a	4,47a	0,86ab	9,45a
SC+BFe	20,33a	12,11b	7,25c	5,46d	19,14c	26,49b	1,75b	2,02c	1,01a	8,47a

Valores com a mesma letra não são significativos pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). SC= solo contaminado, SM= solo de mata, SC+SM= solo contaminado + solo de mata, SC+SM+BC= solo contaminado + solo de mata + biocarvão, SC+SM+BFe= solo contaminado + solo de mata + biocarvão magnetizado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão magnetizado com ferro.

Yang et al. (2016) constataram que a aplicação de baixas taxas de biocarvão poderia reduzir a mobilidade e a biodisponibilidade de EPTs em solos em certa medida. No entanto, quando a proporção de biocarvão aumenta continuamente, pode levar a um resultado oposto, isto é, maior disponibilidade desses elementos no ambiente. Isso pode ocorrer devido alterações nas propriedades físicas e químicas do solo, como pH, CEC e conteúdo orgânico causadas pelo biocarvão (Wu et al., 2018).

5.7. Efeito dos biocarvões no teores de clorofila e carotenoides

Os tratamentos apresentaram diferença ($p < 0,05$) em relação aos teores de clorofila a, b e totais e carotenóides. Os tratamentos com adição dos biocarvões reduziram os pigmentos estudados (Figura 5). A adição de BC e BFe reduziu em 1,5 e 2 vezes o teor de clorofila total, respectivamente, comparado ao controle SC. Essa redução mostrou que a síntese de pigmentos foi afetada pela menor produção de biomassa e maior absorção de EPTs.

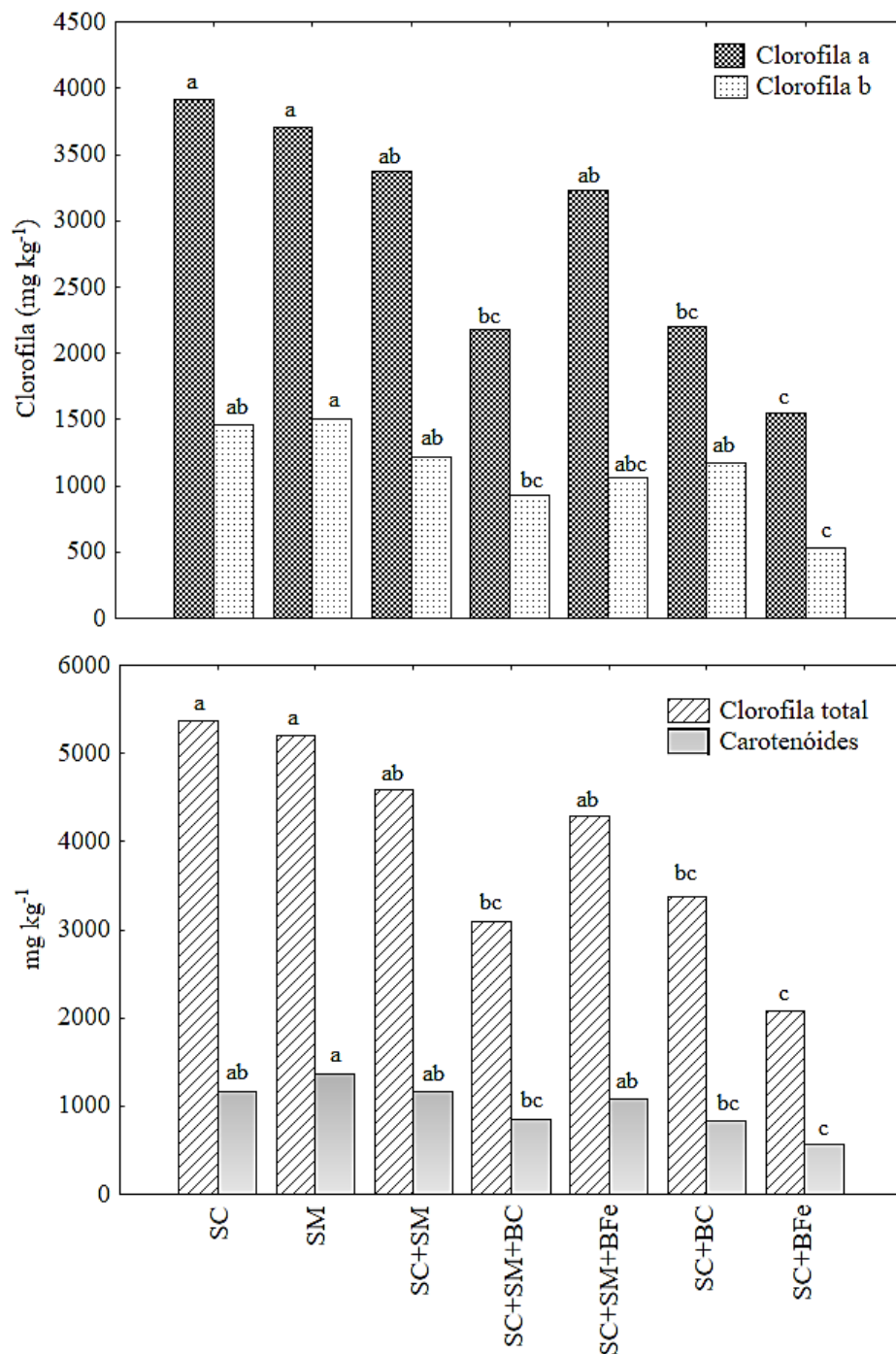


Figura 5. Teor de clorofila a, b, total e carotenóides após experimento em diferentes tratamentos. As médias seguidas pela mesma letra acima das barras não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), $n=4$. Valores com a mesma letra não são significativos pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). SC= solo contaminado, SM= solo de mata, SC+SM= solo contaminado + solo de mata, SC+SM+BC= solo contaminado + solo de mata + biocarvão, SC+SM+BFe= solo contaminado + solo de mata + biocarvão magnetizado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão magnetizado com ferro.

Como principal pigmento responsável pela captação da energia luminosa, a clorofila, é frequentemente utilizada como um indicador do efeito dos estresses

ambientais em plantas (Chen et al., 2015). As plantas quando submetidas a ambientes contaminados por EPTs, apresentam uma série de distúrbios fisiológicos e nutricionais, dentre eles, baixas concentrações de clorofilas, carotenóides e proteínas (Rossi, 2007).

EPTs sem função conhecida na planta podem ser absorvidos e translocados para parte aérea pelo comportamento semelhante a elementos essenciais (Finnegan and Chen, 2012). Arsênio (As) e P, por exemplo, possuem comportamento iônico semelhante e são transportados pelas proteínas transportadoras de fosfato devido a afinidade dessas proteínas com o P (Suriyagoda et al., 2018). Uma vez presente na planta o As impede o desempenho e a utilização adequada do P, causando efeitos deletérios (Abbas et al., 2018).

Li et al. (2012) verificou redução superior a 30% nos teores de clorofila a, b e totais e carotenoides em relação ao tratamento controle de acordo com o aumento nas doses de Cd. O biocarvão pode solubilizar os EPTs no solo, tornando-os biodisponíveis, aumentando a absorção pelas plantas (Khan et al., 2018). Lomaglio et al. (2017) obtiveram aumento de 70% e 200% na disponibilidade de As e antimônio (Sb), respectivamente, em solo de mina de ouro tratados com 5% de biocarvão. Yin et al. (2017) observaram aumento na disponibilidade de Cd com adição de 2% de BFe.

6. CONCLUSÃO

O uso de biocarvão e biocarvão magnetizado com Fe não favoreceu a imobilização de EPTs no solo. Vários fatores contribuíram para o aumento na disponibilidade de EPTs, como pH do solo, elevado teor de metais e alta taxa de aplicação dos biocarvões. Além disso, houve aumento do pH pelo BC e condutividade elétrica pelo BFe. Esses atributos foram alterados drasticamente provocando efeitos deletérios nas plantas e limitando o desenvolvimento vegetal.

REFERÊNCIAS

- Abbas, G., Murtaza, B., Bibi, I., Shahid, M., Niazi, N.K., Khan, M.I., Amjad, M., Hussain, M., Natasha, 2018. Arsenic uptake, toxicity, detoxification, and speciation in plants: Physiological, biochemical, and molecular aspects. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010059>
- Ahmad, M., Lee, S.S., Lee, S.E., Al-Wabel, M.I., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., 2017. Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils. *Journal of Soils and Sediments* 17, 717–730. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1339-4>
- Ahmad, M., Usman, A.R.A., Al-Faraj, A.S., Ahmad, M., Sallam, A., Al-Wabel, M.I., 2018. Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. *Chemosphere* 194, 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.156>
- Ali, H., Khan, E., Anwar, M., 2013. Phytoremediation of heavy metals — Concepts and applications. *Chemosphere* 91, 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- Ameloot, N., Graber, E.R., Verheijen, F.G.A., De Neve, S., 2013. Interactions between biochar stability and soil organisms: Review and research needs. *European Journal of Soil Science* 64, 379–390. <https://doi.org/10.1111/ejss.12064>
- Araújo, J.C.T., Nascimento, W.A., 2005. REDISTRIBUIÇÃO ENTRE FRAÇÕES E TEORES DISPONÍVEIS DE ZINCO EM SOLOS INCUBADOS COM LODO DE ESGOTO. *R. Bras. Ci. Solo* 29, 635–644.
- Bavaresco, J., Fink, J.R., Rodrigues, M.L., Ginanello, C., Barrón, V., Torrente, J., 2017. Chromium Adsorption in Different Mineralogical Fractions. *Pedosphere* 27, 106–111. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60300-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60300-X)
- Bhargava, P., Gupta, N., Vats, S., Goel, R., 2017. Health Issues and Heavy Metals 3, 1–8.
- Chen, B., Chen, Z., Lv, S., 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology* 102, 716–723. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.067>
- Chen, F., Wang, S., Mou, S., Azimuddin, I., Zhang, D., Pan, X., Al-misned, F.A., Mortuza, M.G., 2015. Physiological responses and accumulation of heavy metals and arsenic of *Medicago sativa* L. growing on acidic copper mine tailings in arid lands. *Journal of Geochemical Exploration* 157, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.05.011>
- Coringa, J.E.S., Pezza, L., Coringa, E.A.O., Weber, O.L.S., 2016. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. *Acta Amazonica* 46, 161–174. <https://doi.org/10.1590/1809-4392201502215>
- Dai, Z., Zhang, X., Tang, C., Muhammad, N., Wu, J., Brookes, P.C., Xu, J., 2017. Potential role of biochars in decreasing soil acidity - A critical review. *Science of the Total Environment* 581–582, 601–611. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.169>
- de Souza, E.S., Dias, Y.N., da Costa, H.S.C., Pinto, D.A., de Oliveira, D.M., de Souza Falção, N.P., Teixeira, R.A., Fernandes, A.R., 2019. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 169. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.032>
- de Souza, E.S., Teixeira, R.A., da Costa, H.S.C., Oliveira, F.J., Melo, L.C.A., do Carmo Freitas Faial, K., Fernandes, A.R., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. *Science of the Total Environment* 576. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.133>
- Demarco, C.F., Afonso, T.F., Pieniz, S., 2019. Phytoremediation of heavy metals and nutrients by the *Sagittaria montevidensis* into an anthropogenic contaminated site at Southern of Brazil. *International Journal of Phytoremediation* 21, 1145–1152. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1612843>
- Dias-filho, M.B., 1996. Germination and emergence of *Stachytarpheta cayennensis* and *Ipomoea asarifolia*. *Planta Daninha* 14.
- Ding, Z., Xu, X., Phan, T., Hu, X., Nie, G., 2018. High adsorption performance for As(III) and

- As(V) onto novel aluminum-enriched biochar derived from abandoned Tetra Paks. *Chemosphere* 208, 800–807. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.050>
- Drahota, P., Grösslová, Z., Kindlová, H., 2014. Selectivity assessment of an arsenic sequential extraction procedure for evaluating mobility in mine wastes. *Analytica Chimica Acta* 839, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.06.022>
- Enríquez, M., 2014. Mineração na Amazônia. *Parcerias Estrategicas* 19, 155–198.
- Feng, Y., Liu, P., Wang, Y., Finfrock, Y.Z., Xie, X., Su, C., Liu, N., Yang, Y., Xu, Y., 2019. Distribution and speciation of iron in Fe-modified biochars and its application in removal of As(V), As(III), Cr(VI), and Hg(II): An X-ray absorption study Yu, *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121342>
- Finnegan, P.M., Chen, W., 2012. Arsenic toxicity: The effects on plant metabolism. *Frontiers in Physiology* 3 JUN, 1–18. <https://doi.org/10.3389/fphys.2012.00182>
- Furtado, A.A., Torres-rêgo, M., Lima, M.C.J.S., Bitencourt, M.A.O., Bergamo, A., Souza, N., Michell, E., Carlos, J., Peporine, N., Silva-júnior, A.A., Zucolotto, S.M., Fernandes-pedrosa, M.F., 2016. Aqueous extract from *Ipomoea asarifolia* (Convolvulaceae) leaves and its phenolic compounds have anti-inflammatory activity in murine models of edema, peritonitis and air-pouch inflammation. *Journal of Ethnopharmacology* 192, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.07.048>
- Gasior, D., 2017. Application of the Biochar-Based Technologies as the Way of Realization of the Sustainable Development Strategy. *Economic and Environmental Studies* 17, 597–611. <https://doi.org/10.25167/ees.2017.43.9>
- Gondek, K., Mierzwa-Hersztek, M., Kopeć, M., Mróz, T., 2018. The Influence of Biochar Enriched with Magnesium and Sulfur on the Amount of Perennial Ryegrass Biomass and Selected Chemical Properties and Biological of Sandy Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 49, 1257–1265. <https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1455848>
- GOTHBERG, A., GREGER, M., BENGTTSSON, B., 2002. Accumulation of Heavy Metals In water spinach (*Ipomoea Aquatica*) cultivated in the Bangkok region , Thailand. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 1934–1939.
- Grygo-szymanko, E., Tobiasz, A., Walas, S., 2016. Trends in Analytical Chemistry Speciation analysis and fractionation of manganese : A review. *Trends in Analytical Chemistry* 80, 112–124. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.09.010>
- Gu, Z., Fang, J., Deng, B., 2005. Preparation and Evaluation of Adsorbents for Arsenic Removal. *Environmental Science and Technology* 39, 3833–3843.
- Hussain, S., Sharma, V., Arya, V.M., Sharma, K.R., Srinivasa, C., 2019. Total organic and inorganic carbon in soils under different land use / land cover systems in the foothill Himalayas. *Catena* 182. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104104>
- Jin, J., Li, Y., Zhang, J., Wu, S., Cao, Y., Liang, P., Zhang, J., Hung, M., Wang, M., Shan, S., Christie, P., 2016. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 320, 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.050>
- Joseph, M.A., Antony, V.T., 2014. Wild edible Convolvulacea members used by the ullada tribes of aleppey district, Kerala. *Journal of Science* 4, 425–427.
- Khan, A., Lu, G., Ayaz, M., Zhang, H., Wang, R., Lv, F., Yang, X., Sun, B., Zhang, S., 2018. Phosphorus efficiency, soil phosphorus dynamics and critical phosphorus level under long-term fertilization for single and double cropping systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 256, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.01.006>
- Kim, M., Min, H., Koo, N., Park, J., Lee, S., Bak, G., Kim, J., 2014. The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. *Journal of Environmental Management* 146, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.001>
- Lebrun, M., Macri, C., Miard, F., Hattab-Hambli, N., Motelica-Heino, M., Morabito, D., Bourgerie, S., 2017a. Effect of biochar amendments on As and Pb mobility and phytoavailability in contaminated mine technosols phytoremediated by *Salix*. *Journal of Geochemical Exploration* 182, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.016>

- Lebrun, M., Macri, C., Miard, F., Hattab-Hambli, N., Motelica-Heino, M., Morabito, D., Bourgerie, S., 2017b. Effect of biochar amendments on As and Pb mobility and phytoavailability in contaminated mine technosols phytoremediated by *Salix*. *Journal of Geochemical Exploration* 182, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.016>
- Lenart-Boroń, A.; Wolny-Koładka, K., 2015. Heavy metal concentration and the occurrence of selected microorganisms in soils of a steelworks area in Poland. *Plant Soil Environ.* 61, 273–278. <https://doi.org/10.17221/217/2015-PSE>
- Li, H., Dong, X., Evandro, B., Oliveira, L.M. De, 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars : Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178, 466–478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>
- Li, X., Zhao, M., Guo, L., Huang, L., 2012. Effect of cadmium on photosynthetic pigments, lipid peroxidation, antioxidants, and artemisinin in hydroponically grown *Artemisia annua*. *Journal of Environmental Sciences (China)* 24, 1511–1518. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60920-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60920-0)
- Lichtenthaler, H.K., 1987. Chlorophylls Carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in enzymology* 148, 350–382.
- Lima, A.P.S., Sarkis, J.E.S., Shihomatsu, H.M., Müller, R.C.S., 2005. Mercury and selenium concentrations in fish samples from Cachoeira do PiriáMunicipality, ParáState, Brazil. *Environmental Research* 97, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.05.005>
- Lima, M.C.J.S., Bitencourt, M.A.O., Furtado, A.A., Rocha, H.A.O., Oliveira, R.M., 2014. *Ipomoea asarifolia* neutralizes inflammation induced by *Tityus serrulatus* scorpion venom. *Journal of Ethnopharmacology* 153, 890–895. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2014.03.060>
- Liu, L., Li, W., Song, W., Guo, M., 2018. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils : Principles and applicability. *Science of the Total Environment* 633, 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- Lomaglio, T., Hattab-Hambli, N., Bret, A., Miard, F., Trupiano, D., Scippa, G.S., Motelica-Heino, M., Bourgerie, S., Morabito, D., 2017a. Effect of biochar amendments on the mobility and (bio) availability of As, Sb and Pb in a contaminated mine technosol. *Journal of Geochemical Exploration* 182, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.007>
- Lomaglio, T., Hattab-Hambli, N., Miard, F., Lebrun, M., Nandillon, R., Trupiano, D., Scippa, G.S., Gauthier, A., Motelica-Heino, M., Bourgerie, S., Morabito, D., 2017b. Cd, Pb, and Zn mobility and (bio)availability in contaminated soils from a former smelting site amended with biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9521-4>
- Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Kumar, M., Hussain, A., Wang, Q., Li, R., Zhang, Z., 2016. Ecotoxicology and Environmental Safety Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils : A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 126, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.023>
- Marrugo-negrete, J., Durango-hernández, J., Pinedo-hernández, J., Olivero-verbela, J., 2015. *Chemosphere* Phytoremediation of mercury-contaminated soils by *Jatropha curcas* 127, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.073>
- Martins, F.M., Lima, J.F., Mascarenhas, A.A.S., Macedo, T.P., 2012. Secretory structures of *Ipomoea asarifolia* : anatomy and histochemistry. *Brazilian Journal of Pharmacognosy* 22, 13–20.
- Melo, L.C.A., Alleoni, L.R.F., Carvalho, G., Azevedo, R.A., 2011. Cadmium- and barium-toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 174, 847–859. <https://doi.org/10.1002/jpln.201000250>
- Melo, L.C.A., Coscione, A.R., Abreu, C.A., Puga, A.P., Camargo, O.A., 2013. Influence of Pyrolysis Temperature on Cadmium and Zinc Sorption Capacity of Sugar Cane Straw – Derived Biochar. *BioResource* 8, 4992–5004. <https://doi.org/10.15376/biores.8.4.4992-5004>
- Melo, L.C.A., Puga, A.P., Coscione, A.R., Beesley, L., Abreu, C.A., Camargo, O.A., 2015. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar. *J Soils Sediments.* <https://doi.org/10.1007/s11368-015->

- 1199-y
- Midhat, L., Ouazzani, N., Hejjaj, A., Ouhammou, A., Mandi, L., 2019. Accumulation of heavy metals in metallophytes from three mining sites (Southern Centre Morocco) and evaluation of their phytoremediation potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 169, 150–160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.009>
- Milla, O.V., Rivera, E.B., Huang, W., 2010. Bioaccumulations of Heavy Metals in *Ipomoea aquatica* Grown in Bottom Ash Recycling Wastewater. *Water Environment Research* 86, 398–406. <https://doi.org/10.2175/106143013X13807328849738>
- Montero, J.I.Z.; Monteiro, A.S.C.; Gontijo, E.S.J.; Bueno, C.C.; Moraes, M.A.; Rosa, A.H., 2018. Ecotoxicology and Environmental Safety High efficiency removal of As (III) from waters using a new and friendly adsorbent based on sugarcane bagasse and corncob husk Fe-coated biochars. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 162, 616–624. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.042>
- Nepomuceno, S.C., Athiê-Souza, S.M., Buriel, M.T., 2016. Convolvulaceae da Microrregião do Alto Capibaribe , PE , Brasil. *Hoehnea* 43, 371–386.
- Puga, A.P., Melo, L.C.A., Abreu, C.A., Coscione, A.R., Paz-Ferreiro, J., 2016a. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil and Tillage Research* 164, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.01.008>
- Puga, A.P., Melo, L.C.A., Abreu, C.A., Coscione, A.R., Paz-Ferreiro, J., 2016b. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil & Tillage Research* 164, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.01.008>
- Rajapaksha, A.U., Chen, S.S., Tsang, D.C.W., Zhang, M., Vithanage, M., 2016. Engineered / designer biochar for contaminant removal / immobilization from soil and water : Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 148, 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.043>
- Rehman, M.Z., Rizwan, M., Ali, S., Fatima, N., Yousaf, B., Naeem, A., Sabir, M., Raza, H., Sik, Y., 2016. Contrasting effects of biochar , compost and farm manure on alleviation of nickel toxicity in maize (*Zea mays* L .) in relation to plant growth , photosynthesis and metal uptake. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 133, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.07.023>
- Reverchon, F., Yang, H., Xu, Z., Chen, C., 2015. A preliminary assessment of the potential of using an acacia—biochar system for spent mine site rehabilitation. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3451-1>
- Singh, B.; Macdonald, L. M.; Kookana, R. S.; Zwieten, L.; Butler, G.; Joseph, S., 2014. Characterisation and evaluation of biochars for their application as soil amendment Opportunities and constraints for biochar technology in Australian agriculture : looking beyond carbon sequestration. *Soil Research*. <https://doi.org/10.1071/SR10058>
- Singh, B., Macdonald, L.M., Kookana, R.S., Zwieten, L. Van, Butler, G., Joseph, S., Weatherley, A., Kaudal, B.B., Regan, A., Cattle, J., Dijkstra, F., Boersma, M., Kimber, S., Keith, A., Maryam Esfandbod, 2014. Opportunities and constraints for biochar technology in Australian agriculture : looking beyond carbon sequestration. *Soil Research* 739–750.
- Souza, E., Dias, Y., Costa, H., Pinto, D., Oliveira, D., Falcão, N., Teixeira, R., Fernandes, A., 2019. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 169, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.032>
- Souza, E., Teixeira, R., Costa, H., Júnior, F., Melo, L., Fernandes, A., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada . *Science of the Total Environment* 576, 683–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.133>
- Srivastava, D., 2017. Medicinal plant of genus *ipomoea* : present scenario , challenges and future prospective. *Research Journal of Recent Sciences* 6, 23–26.
- Sun, J., He, F., Shao, H., Zhang, Z., Xu, G., 2016. Effects of biochar application on *Suaeda salsa* growth and saline soil properties. *Environmental Earth Sciences*. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5440-9>
- Suriyagoda, L.D.B., Dittert, K., Lambers, H., 2018. Mechanism of arsenic uptake , translocation

- and plant resistance to accumulate arsenic in rice grains *Agriculture, Ecosystems and Environment* Mechanism of arsenic uptake, translocation and plant resistance to accumulate arsenic in rice grains. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 253, 23–37. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.10.017>
- Tenório, F.A., Albuquerque, A.W., Santos, T.M.C., Soletti, J.I., Silva, F.M.B., Padilha, K.M., 2018. Cultivation of common bean with the application of biochar of ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) endocarp. *African Journal of Agricultural Research* 13, 1443–1452. <https://doi.org/10.5897/AJAR2018.13280>
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H., Lima, I.M., 2011. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere* 82, 1431–1437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.050>
- USEPA, 1994. MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS [WWW Document]. United States Environmental Protection Agency. URL <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf> (accessed 12.20.17).
- Vasconcelos, L. V., Junqueira, M.E.R., Simão-Bianchini, R., Saba, M.D., 2019. Morfologia polínica de espécies de *Bonamia Thouars*, *Evolvulus L.* e *Jacquemontia Choisy* (Convolvulaceae) ocorrentes numa região de ecótono no município de Caetité, BA, Brasil. *Hoehnea* 46. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/2236-8906-103/2018>
- Wahsha, M., Nadimi-Goki, M., Bini, C., 2016. Land contamination by toxic elements in abandoned mine areas in Italy. *Journal of Soils and Sediments* 16, 1300–1305. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1151-1>
- Wang, B., Gao, B., Fang, J., 2018. Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47, 2158–2207. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1418580>
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Zimmerman, A.R., Cao, X., 2016. Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. *RSC Advances* 6, 17792–17799. <https://doi.org/10.1039/C5RA17490B>
- Wilberforce, O., Nwabue, F.I., 2013. Uptake of Heavy Metals by *Dioscorea rotundata* (White Yam) and *Ipomoea batatas* (Sweet Potato) from Enyigba Lead-Zinc Derelict. *Environment and Pollution* 2, 79–84. <https://doi.org/10.5539/ep.v2n2p79>
- Wu, C., Cui, M., Xue, S., Li, W., Huang, L., Jiang, X., Qian, Z., 2018. Remediation of arsenic-contaminated paddy soil by iron-modified biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 20792–20801.
- Xiaoping, T., Wang, L., Yahong, H., Han, W., Yiu Fai, T., Jihua, W., 2019. Responses of Soil Microbial Community Structure and Activity to Incorporation of Straws and Straw Biochars and Their Effects on Soil Respiration and Soil Organic Carbon Turnover. *Pedosphere* 29, 492–503. [https://doi.org/10.1016/s1002-0160\(19\)60813-1](https://doi.org/10.1016/s1002-0160(19)60813-1)
- Xu, G., Lv, Y., Sun, J., Shao, H., Wei, L., Processes, E., Key, S.P., Processes, E., 2012. Review Recent Advances in Biochar Applications in Agricultural Soils: Benefits and Environmental Implications. *Clean – Soil, Air, Water* 0, 1–6. <https://doi.org/10.1002/clen.201100738>
- Xu, Y., Fang, Z., Tsang, E.P., 2016. In situ immobilization of cadmium in soil by stabilized biochar-supported iron phosphate nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7117-z>
- Xue, L., Liu, J., Shi, S., Wei, Y., Chang, E., Gao, M., Chen, L., Jiang, Z., 2014. Uptake of Heavy Metals by Native Herbaceous Plants in an Antimony Mine (Hunan, China). *Clean - Soil, Air, Water* 42, 81–87. <https://doi.org/10.1002/clen.201200490>
- Yadav, K., Gupta, N., Kumar, A., Reece, L., Singh, N., Rezaia, S., Ahmad, S., 2018. Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: A review on application and future prospects. *Ecological Engineering* 120, 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.05.039>
- Yao, F.X., Arbustain, M.C., Virgel, S., Blanco, F., Arostegui, J., Maciá-agulló, J.A., Macías, F., 2010. *Chemosphere* Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a

- modified Soxhlet reactor. *Chemosphere* 80, 724–732.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.026>
- Yao, Y., Gao, B., Chen, J., Zhang, M., Inyang, M., Li, Y., Alva, A., 2013. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues : Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology* 138, 8–13.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.057>
- Yin, D., Wang, X., Peng, B., Tan, C., Ma, L.Q., 2017. Effect of biochar and Fe-biochar on Cd and As mobility and transfer in soil-rice system. *Chemosphere* 186, 928–937.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.126>
- Yuan, J.H., Xu, R.K., Zhang, H., 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology* 102, 3488–3497.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.018>
- Zama, E.F., Reid, B.J., Arp, H.P.H., Sun, G., 2018. Advances in research on the use of biochar in soil for remediation : a review. *Journal of Soils and Sediments*.
- Zappi, D.C., Gastauer, M., Ramos, S., Nunes, S., 2018. Plantas nativas para recuperação de áreas de mineração em Carajás. Instituto Tecnológico Vale, Belém, PA.
- Zhang, H., Chen, C., Gray, E.M., Boyd, S.E., Yang, H., Zhang, D., 2016. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. *Geoderma* 276, 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.04.020>
- Zhang, R.H., Li, Z.-G., Liu, X., Wang, B., Zhou, G., Huang, X., Lin, C., Wang, A., Brooks, M., 2016. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar. *Ecological Engineering*.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.057>
- Zhao, L., Zheng, W., Mašek, O., Chen, X., Gu, B., Sharma, B.K., Cao, X., 2017. Roles of Phosphoric Acid in Biochar Formation: Synchronously Improving Carbon Retention and Sorption Capacity. *Journal of Environment Quality* 46, 393.
<https://doi.org/10.2134/jeq2016.09.0344>
- SILVA, A. A.; Moraes, M.G. *Solanum americanum*: uma nova espécie hiperacumuladora de cádmio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2010.
- SANTOS, Raimundo Nonato do Espírito Santo dos. *Investigação do passivo ambiental em Cachoeira do Piriá, NE do Pará: base para a gestão ambiental em áreas garimpadas na Amazônia*. 2004. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. doi:10.11606/T.44.2004.tde-22122015-110414. Acesso em: 2019-10-29.