



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 BIOCÁRVÃO IMPREGNADO COM FERRO

BELÉM
2020

HERCÍLIA SAMARA CARDOSO DA COSTA

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

Dissertação apresentada a Universidade Federal Rural da Amazônia, como exigência do Programa de Pós-graduação em Agronomia, para obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Área de Concentração: Agronomia

Linha de pesquisa: Manejo e Conservação de Recursos Ambientais

BELÉM
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Bibliotecas da Universidade Federal Rural da Amazônia
Gerada automaticamente mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C837e Costa, Hercilia Samara Cardoso
Elementos potencialmente tóxicos em solo de mina de ouro tratado com
biocarvão impregnado com ferro / Hercilia Samara Cardoso Costa. - 2020.
56 f. : il.
- Dissertação (Mestrado) - Programa de PÓS-GRADUAÇÃO em Agronomia (PPGA),
Campus Universitário de Belém, Universidade Federal Rural Da Amazônia, Belém, 2020.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes
1. *Ipomea asarifolia*. 2. Remediação. 3. Solos multicontaminados. 4. Tolerância a
metais. I. Fernandes, Antonio Rodrigues, orient. II. Título

CDD 628.55

HERCÍLIA SAMARA CARDOSO DA COSTA**ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLO DE MINA DE OURO
TRATADO COM BIOCÁRVÃO IMPREGNADO COM FERRO**


Dissertação apresentada a Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, visando título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Agronomia. Linha de pesquisa: Manejo e Conservação de Recursos Ambientais

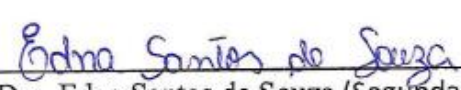
Aprovada em 20 de fevereiro de 2020.

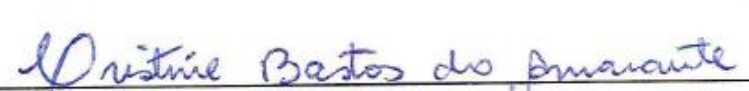
BANCA EXAMINADORA


Belém (PA), 20 de fevereiro de 2020.


Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes (Presidente/Orientador)


Prof. Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo (Primeiro Examinador)


Prof. Dra. Edna Santos de Souza (Segunda Examinadora)


Pesq.ª Dra. Cristine Bastos do Amaranto (Terceira Examinadora)


Prof.ª Dra. Gisele Barata da Silva (Coordenadora do PPGAgro)

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

RESUMO

A crescente poluição ambiental nas últimas décadas vem tornando os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) uma ameaça constante aos ecossistemas terrestres, aquáticos e à saúde humana, principalmente em áreas de mineração. O uso de biocarvão e espécies de plantas tolerantes a EPTs têm sido utilizados na remediação do solo contaminado, despertando grande interesse de pesquisa, por se constituir em alternativa ecologicamente correta e de baixo custo. O estudo avalia a influência do biocarvão de caroço de açaí não impregnado (BC) e impregnado com ferro (BFe) na biodisponibilidade de EPTs, de um solo multicontaminado de área de mineração de ouro (Au), na Amazônia, cultivado com *Ipomea asarifolia*. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, na 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. As aplicações dos biocarvões aumentaram os teores totais de Ca, Mg, P e K no solo, porém houve diminuição nas suas disponibilidades. 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 e resultando na maior absorção de EPTs pelas plantas. O uso de BC e BFe não favoreceu a imobilização de EPTs no solo. Os BC influenciaram na mobilidade de As com redução nas frações ligadas a arsenetos e sulfatos (F5) e aumento nas frações, associadas a óxidos e hidroxossulfatos de Fe bem cristalinos (F4). O BC aumentou o As na fração facilmente solúvel o que resultou na maior disponibilidade de As e menor biomassa das plantas. A aplicação de BC e BFe em solo multicontaminado deve ser realizada com cautela, considerando os atributos químicos do solo e características dos EPTs, para evitar o impacto adverso no ecossistema do solo. De acordo com os fatores de fitoextração e translocação a *Ipomea asarifolia* pode ser classificada com uma espécie com potencial para a fitoestabilização de Zn e tolerante a EPTs, principalmente As.

Palavras-chave: *Ipomea asarifolia*. Remediação. Solos multicontaminados. Tolerância a metais.

POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN GOLD MINE SOIL AMENDED WITH IRON-IMPREGNATED BIOCHAR

ABSTRACT

The increasing environmental pollution in the last decades has been causing potentially toxic elements (PTEs), a constant threat to terrestrial and aquatic ecosystems and human health, especially in mining areas. The use of biochar and PTE-tolerant species was used to remedy the soil, arousing great research interest. However, these techniques must be improved. The objective was to evaluate the influence of açai biochar non-impregnated (BC) and impregnated with iron (BFe) on the bioavailability of EPTs, a multicontaminated soil in the mining area, in the Amazon. The experiment was conducted in a greenhouse, at the Federal Rural University of the Amazon, with seven treatments and four replications: T1 = contaminated in the soil (SC), T2 = soil in the forest (SM), T3 = SC + SM, T4 = SC + SM + BC, T5 = SC + SM + BFe, T6 = SC + BC, T7 = SC + BFe. The BC raises the pH of soils while BFe has reduced. As the applications of biochar increased the total levels of Ca, Mg, P and K in the soil, but decreased in their availability. Biochar affected the mobility of PTEs in the soil, reducing the levels of oxidizable fraction (linked to organic matter). As plants cultivated with biochar present lower dry matter yield, in addition to a higher concentration of PTEs and lower nutrient content. This suggests that biochar increased the adsorption of basic bases, reducing competition with metallic parts and resulting in greater absorption of PTEs by plants. The use of BC and BFe did not favor the immobilization of PTEs in the soil. BC's influence As mobility with a reduction in fractions associated with arsenides and sulfates (F5) and an increase in other fractions, mainly associated with very crystalline Fe oxides and hydroxysulfates (F4). BC increased the As the easily soluble solution or what could result in the highest availability of As and the lowest biomass of the plants. The application of BC and BFe in multicontaminated soil must be carried out with caution, considering the chemical attributes of the soil and the characteristics of the EPTs to avoid the adverse impact on the soil ecosystem. According to the factors of phytoextraction and translocation, it can be classified as a species with potential for Zn phytostabilization and tolerant to PTEs, mainly As.

Keywords: *Ipomea asarifolia*. Remediation. Multicontaminated soils. Tolerance to metals.

Sumário

1. CONTEXTUALIZAÇÃO	7
2. REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1. <i>Elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no ambiente</i>	12
2.2. <i>Biocarvão</i>	13
2.3. <i>Fitorremediação</i>	15
2.4. <i>Ipomoea asarifolia</i>	16
3. INTRODUÇÃO	18
4. METODOLOGIA	20
4.1. <i>Descrição da área de estudo</i>	20
4.2. <i>Amostragem e caracterização do solo</i>	22
4.3. <i>Produção e impregnação do biocarvão</i>	23
4.4. <i>Caracterização dos biocarvões</i>	24
4.5. <i>Experimento em casa de vegetação</i>	24
4.6. <i>Análises do solo depois do experimento</i>	25
4.7. <i>Análises das plantas</i>	26
4.8. <i>Fatores de bioconcentração e translocação</i>	27
4.9. <i>Análise estatística</i>	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1. <i>Caracterização dos biocarvões</i>	28
5.2. <i>Efeitos dos biocarvões nos atributos do solo</i>	29
5.3. <i>Efeito dos biocarvões nos teores de Ca, Mg e K no solos</i>	31
5.5 <i>Efeito dos biocarvões na mobilidade de arsênio</i>	36
5.6. <i>Efeito dos biocarvões na biomassa das plantas</i>	38
5.7. <i>Distribuição de EPTs nas plantas</i>	40
5.8. <i>Efeito dos biocarvões no teores de clorofila e carotenoides</i>	44
5.9. <i>Fator de bioconcentração e translocação</i>	46
6. CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS	49
ANEXOS	56

1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Elementos potencialmente tóxicos (EPTs), tais como arsênio (As) e cromo (Cr), 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, podendo 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 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).

A remediação de solos contaminados por EPTs é um grande desafio para pesquisadores, devido as diferentes formas de ligação dos elementos as frações sólidas, as quais indicam a biodisponibilidade. Técnicas físicas e químicas para remediar solos contaminados são usados há muito tempo, mas esses métodos convencionais, na maioria das vezes, 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 sua capacidade de adsorver a maioria dos contaminantes orgânicos e inorgânicos (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), que 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, estudos têm sido direcionados a capacidade do BC na remediação de solos contaminados por EPTs (Wang et al., 2018), através da redução da disponibilidade, 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 BCs dependem da matéria-prima e das condições de pirólise, o que tornam alguns biocarvões mais adequados do que outros para remediar diferentes contaminantes (Gu et al., 2005). A aplicabilidade e desempenho dos biocarvões dependem do tipo de contaminante (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 a eficácia na remediação e maiores benefícios ambientais (Ahmad et al., 2018). Biocarvões ativados/impregnados/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 (Fe) 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, sequestro de carbono e retenção de EPTs. A fitorremediação apresenta diversas vantagens, tais 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 de 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).

Dentro do exposto, a hipótese é que o biocarvão impregnado com Fe possa ser mais eficiente que o BC sem impregnação, na remediação de solos multicontaminados, principalmente quando há ocorrência de espécies aniônicas como o As e o Cr. Além disso espera-se que a espécie *Ipomoea asarifolia* possua potencial para ser utilizada em

programas de fitorremediação, por ter ocorrência em áreas contaminadas. Portanto, o objetivo foi avaliar o efeito do biocarvão não impregnado e impregnado com cloreto de ferro (III) na biodisponibilidade de EPTs e no crescimento de *Ipomoea asarifolia* em solo multicontaminado de área de mineração.

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., Rezaia, 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.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no ambiente

Elementos potencialmente tóxicos (EPT) podem ocorrer de maneira natural no ambiente devido a processos como o intemperismo e a formação dos solos (material de origem) (Souza et al., 2019). No entanto, a contaminação também 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-econômicos (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 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 coloides do solo. Diversos fenômenos estão envolvidos nesses processos, tais como as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e 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 podem ser absorvidos pelas plantas, 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 capacidade de troca catiônica (CTC) através da sua superfície reativa (Souza et al., 2019), melhorar a retenção de água e incrementar matéria orgânica (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 a consequente 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 a elevada aromaticidade e área superficial, o BC é considerado como um adsorvente 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 impregnados com Fe apresentam alteração do pH (e também do potencial de carga zero - 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 a remediação de solos contaminados por EPTs, tais como ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise (Demarco et al., 2019). No entanto, tais técnicas, geralmente, 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 a fitorremediação, que consiste na utilização de plantas para remover e/ou 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. Além disso, a técnica 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). 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 uma 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, ela ocorre em margens de rios, lagoas e regiões oceânicas (Martins et al., 2012). A espécie 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

Cachoeira do Piriá 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). 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 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, em alta profundidade. Para recuperação do Au nessas áreas é utilizado o Hg como amálgama ou cianeto (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). Isso sugere medidas urgentes para mitigação dos danos ecológicos e sociais que a atividade mineradora pode causar.

3. INTRODUÇÃO

Elementos potencialmente tóxicos como Ba, Cu, Pb, e Zn (EPTs) 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. Tais compostos 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). Além disso, EPTs 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 retenção 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, grupos funcionais 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 (H₂AsO₄⁻) e dicromato (Cr₂O₇²⁻), respectivamente (Wu et al., 2018). Para aumentar a adsorção desses compostos e reduzir a disponibilidade, a modificação do biocarvão através da impregnação 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).

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 como o biocarvão pode contribuir para o sucesso dos programas de fitorremediação.

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 utilizada neste estudo 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 ter a eficiência melhorada quando associada ao biocarvão na recuperação de solos contaminados por EPTs.

A hipótese é que o biocarvão impregnado com Fe seja mais eficiente que o BC sem impregnação, na remediação de solos multicontaminados, principalmente quando há ocorrência de espécies aniônicas, como o As e o Cr. Além disso, espera-se que a espécie *Ipomoea asarifolia* possua potencial para ser utilizada em programas de fitorremediação, por ter ocorrência em áreas contaminadas. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do biocarvão e biocarvão sem impregnação e impregnado com cloreto de ferro (III) na biodisponibilidade de EPTs e no crescimento de *Ipomoea asarifolia* em solo multicontaminado de área de mineração.

4. METODOLOGIA

4.1. Descrição da área de estudo

O solo de mata utilizado como controle (sem contaminação) foi coletado em área de vegetação secundária na Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, Pará. O resíduo de mineração utilizado foi coletado em região de exploração mineral aurífera localizada no município de Cachoeira do Piriá (01° 45' 35" S 46° 32' 42" W). O município de Cachoeira do Piriá 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 Koppen é equatorial, Af, no nordeste paraense. A precipitação média anual pode atingir 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).

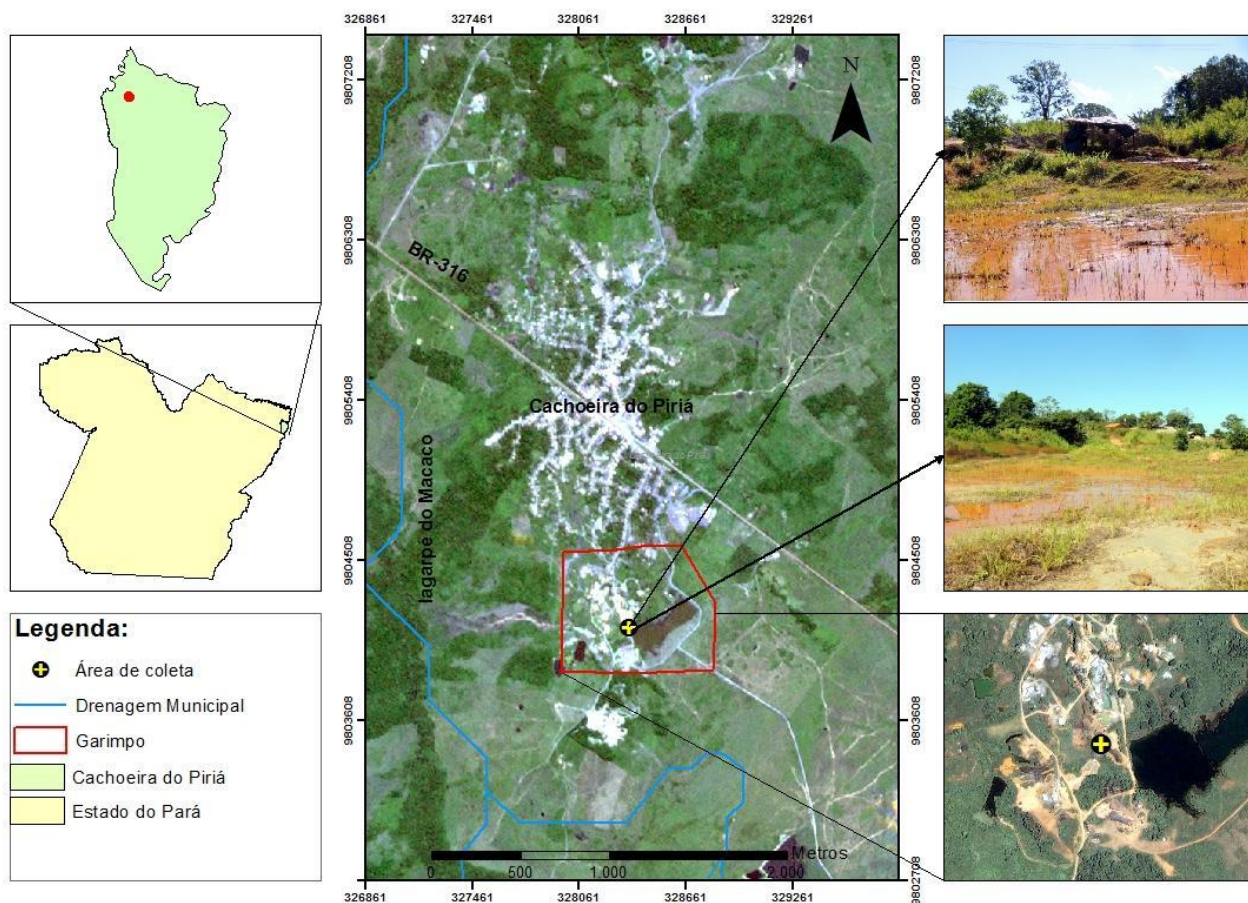


Figura 1. Localização da área de coleta no município de Cachoeira do Piriá, Pará.

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 (Sn) 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 Au 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 população estimada 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 da retirada do solo e processamento das rochas que dão origem a grandes pilhas de material que apresentam altos teores de EPTs. As pilhas são constituídas por uma mistura de estéril, rejeito e solo. Essa mistura será tratada como solo contaminado (SC) de mina e utilizado para o experimento.

4.2. Amostragem e caracterização do solo

As amostras de solo contaminado e de mata 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. A argila foi separada por sedimentação, a areia por peneiramento e o silte calculado por diferença (Gee e Or, 2002).

Os atributos químicos foram quantificados de acordo com Embrapa (2017). 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 mol L⁻¹. O Ca^{2+} e Mg^{2+} foram quantificados por titulometria com EDTA 0,0125 mol L⁻¹, e Al^{3+} por titulometria com NaOH 0,025 mol L⁻¹. O fósforo (P) e o potássio (K) disponíveis foram extraídos com solução de Mehlich I (0,05 mol L⁻¹ de HCl + 0,0125 mol L⁻¹ de H₂SO₄). 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 mol L⁻¹.

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 2 (Pribyl, 2010).

Tabela 1. Atributos químicos dos solos utilizados no experimento.

	areia g kg ⁻¹	argila	silte	^a CTC cmol kg ⁻¹	^b MO g kg ⁻¹	pH H ₂ O
^c SC	340,1	46,8	613,1	47,6	8,3	8,3
^d SM	538	330	132	76,1	12,6	4,6

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

Os teores pseudototais de EPTs foram extraídos 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 elementos potencialmente tóxicos em solo de mineração de ouro em Cachoeira do Piriá, Pará.

	As	Co	Cr	Cu	Hg mg kg ⁻¹	Ni	Mn	Pb	Ba	Fe	Al 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	121	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 Valores de Referência de Qualidade do estado do Pará (Fernandes et al., 2018 (n= 132 /EPA 3051 –p75 0-20 cm)); ^bConama (2009).

4.3. Produção e impregnação do biocarvão

O biocarvão foi produzido a partir do caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart), resíduo gerado durante a cadeia produtiva do sulco de açaí pelo despulpamento do fruto. Os caroços foram lavados e 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 adsorção do biocarvão a 700 °C (Dias et al., 2019).

A impregnação 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⁻¹) biocarvão/solução, seguida de agitação em agitador mecânico por 24 h. O pH foi

mantido entre 4,5- 5 (1 M HCl ou NaOH para ajuste) para facilitar a solubilidade do Fe e incorporação na matriz do biocarvão. Por fim, as amostras foram lavadas com água ultrapura para remoção do Fe não adsorvido e secas em estufa a temperatura constante de 60 ° C por 48 h (Yin et al., 2017).

4.4. Caracterização dos biocarvões

O pH e a condutividade elétrica foram determinados pela razão de 1:10 (sólido: solução) (Singh et al., 2017). A capacidade de troca catiônica (CTC) foi medida pelo método do acetato de amônio (NH₄OAC) (Song and Guo, 2012). Em 40 mL de NH₄OAC 1 M foi adicionado 0,1 g de biocarvão, em tubo de 50 mL e agitado por 20 min, em seguida foi filtrado. Posteriormente foi lavado com 30 mL de isopropanol e 40 mL de KCl 1 M. O NH₄⁺ contido na solução de KCl foi quantificado utilizando o método colorimétrico de salicilato (Hagemann et al, 2017). Para a determinação da CTC, o solo foi previamente lavado com água deionizada e o biocarvão lavado com 0.1M de HCl para a retirada do excesso de sais (Uchimiya et al., 2011) . A CTC do solo após experimento seguiu a mesma metodologia, porém com 1 g de solo.

Os teores totais de EPTs foram determinados por digestão ácida em forno de micro-ondas, com 0,5 g do material colocado em tubos de teflon e digeridos com ácido clorídrico (HCl) e nítrico (HNO₃) (água régia) na proporção de 1: 3. A quantificação foi feita por meio de ICP-MS. 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 CaCl₂ 0,01 M a pH 2, 4, 6, 8 e 10 (ajustados com HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹) 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 foi utilizado microscopia eletrônica de varredura (MEV).

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 de 2 kg. 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). Os tratamentos 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* pelo potencial do gênero em programas de fitorremediação (Okoro et al., 2018; Shehu et al., 2019; Zappi et al., 2018). A possibilidade de adaptação evolutiva das mudas locais e sua presença abundante nas pilhas de rejeito de Cachoeira do Piriá influenciou na decisão de coleta das plantas diretamente da área de estudo. As plantas coletadas foram cultivadas em casa de vegetação e depois feitas replicações por estaquia para a produção de mudas para o experimento. Foi 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 manter a capacidade de campo em 70%.

4.6. Análises do solo depois do experimento

Após o experimento, o solo foi seco e peneirado para as análises. O carbono orgânico e inorgânico foram determinados com base na perda de massa por ignição a 450 e 950 °C, respectivamente, ambos por 4 h (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 (2017).

Foi realizado fracionamento dos metais por meio da extração sequencial segundo método Bureau de Referência da Comunidade Europeia (BCR) para verificar a mobilidade dos EPTs após o experimento. As frações foram divididas em: fração trocável (F1) extraída com ácido acético 0,11 M; fração redutível (F2), obtida com cloridrato de hidroxilamina 0,5 M (pH 1,5 – ajustado com HNO₃); fração oxidável (F3), extraída por digestão em peróxido de hidrogênio, seguido da adição de acetato de amônio 1 M (pH 2,0 – ajustado com HNO₃) (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 (USEPA, 2007). A leitura de todas as frações foi feita em espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado – ICP-OES com material de referência ERM-CC141 (loam soil) e branco de reagente em cada bateria.

Para o fracionamento de arsênio (As) foi utilizado o método desenvolvido por Drahota et al. (2014), que particiona o As nas frações: solúvel (F1); adsorvidos (F2), arsenatos ligado a minerais amorfos; (F3), arsenatos ligado a minerais cristalinos; (F4), arsenitos/arsênio ligado a sulfatos; e (F5) arsenitos/arsênio ligados 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 extraído com oxalato de amônio 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/ HNO₃. 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 das 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 0,1 g 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 com água ultrapura. Uma alíquota foi retirada e os pigmentos fotossintéticos foram medidos por absorvância da luz a 470, 646,8 e 663,2 nm por espectrofotômetro.

Os teores de EPTs em plantas foram obtidos por digestão ácida em 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 (Dias et al., 2019). Todas as amostras foram avaliadas em triplicata e o controle de qualidade das análises foi realizado com amostra do material de referência ERM-CD281 (rye grass) e 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 foram calculados o fator de bioconcentração (FB) (Equação 1) que representa a eficiência da planta em absorver EPTs do solo e o fator de translocação (FT) (Equação 2) que indica a capacidade da planta em translocar esses elementos (Xue et al., 2014).

$$\text{Fator de bioconcentração} = \left[\frac{\text{concentração na raiz (mg/kg)}}{\text{concentração no solo (mg/kg)}} \right] \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Fator de translocação} = \left[\frac{\text{concentração na parte aérea (mg/kg)}}{\text{concentração na raiz (mg/kg)}} \right] \quad \text{Equação 2}$$

4.9. Análise estatística

Foi realizado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk e 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 dos biocarvões

O pH do biocarvão não impregnado (BC) e impregnado (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 oxihidróxidos que são facilmente liberados, elevando o pH (Li et al., 2017; Melo et al., 2015). Por outro lado, o pH ácido do BFe pode ser em decorrência da impregnação em solução, em que ocorre a troca iônica entre os cátions básicos de superfície do biocarvão e o ferro (Fe) (Feng et al., 2019). Yin et al. (2017) também verificaram redução no pH do biocarvão de 10,7 para 4,8 após impregnação com Fe. Além disso, a lavagem do material para a retirada do excesso de Fe pode ocasionar a perda de cinzas e de bases como K, Ca e Mg (Tabela 4), tornando-o mais ácido. Correlação positiva ($r=0,99$) entre o conteúdo de cinzas e o pH do biocarvão foi observada por Jin et al. (2016), os quais sugeriram que as cinzas contribuem para a alcalinidade.

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

	Ca g kg ⁻¹	K	Mg	P	Fe	^a CE μS cm ⁻¹	^b CTC cmol _c kg ⁻¹	^c PCZ	pH _{H2O}
^d BC	1	7,2	0,8	2	0,9	1655 ± 3	1176,1 ± 11,4	7,6 ± 0,4	9,9 ± 0,07
^e BFe	0,5	2,1	0,5	1,3	9,6	1620 ± 4	932,5 ± 10,1	3,6 ± 0,1	2,7 ± 0,01

^a Condutividade elétrica; ^b Capacidade de troca de cátions; ^c Ponto de Carga Zero; ^d Biocarvão não impregnado; ^e Biocarvão impregnado com Fe. (Valores médios seguidos de desvio padrão)

O ponto de carga zero (PCZ) do biocarvão reduziu de 7,6 para 3,6 após impregnação (Tabela 4). Tal redução pode ser devido a formação de óxidos de ferro na superfície do biocarvão que apresentam baixo PCZ (Han et al., 2014) ou a oxigenação de grupos funcionais como –COOH e –SO₂OH originando um biocarvão de natureza ácida (Borah et al., 2009). O PCZ é um importante indicador da carga líquida superficial e evidencia a preferência de um sorvente por espécies iônicas (Li et al., 2017). Quando o pH do meio é maior que o valor de PCZ significa que o adsorvente possui predomínio de sítios de carga negativa e afinidade com cátions. Enquanto que pH do meio menor

que o PCZ do sorvente é uma evidência da predominância de cargas positivas (Ding et al., 2018).

Solos com pH elevado podem dificultar a formação de cargas positivas na superfície dos biocarvões devido a desprotonação que ocorre, em geral, quando o PCZ do biocarvão é menor que o pH do solo (Li et al., 2017). Wang et al. (2016) relataram redução da adsorção de AsV (HAsO_4^{-2}) por biocarvão de casca de pinus (PCZ~10) com o aumento do pH da solução de 2 para 9, devido a redução dos sítios de cargas positivas no biocarvão. Por outro lado, foi observada máxima adsorção de HAsO_4^{-2} por biocarvão de pinus, quando o pH do meio foi reduzido em relação ao PCZ do biocarvão, o que favoreceu a protonação de grupos funcionais e aumento das cargas positivas na superfície (Wang et al., 2015).

A CTC do BFe reduziu 20% em relação ao BC (Tabela 4). Os biocarvões tendem apresentar elevada CTC que favorece a imobilização de poluentes catiônicos (Yin et al., 2017) e diminuição na perda de nutrientes por lixiviação. A redução após impregnação com Fe^{3+} , sugere que os sítios de cargas negativas foram diminuídos, aumentando as cargas positivas, consequentemente a capacidade de imobilização de poluentes aniônicos.

Os teores de Ca, Mg e P no BFe reduziram em 50, 60 e 35%, respectivamente em relação ao BC (Tabela 4). O macronutriente de maior teor foi o K, seguido de P, Mg e Ca em ambos biocarvões. O K foi o nutriente que mais reduziu após lavagem do BFe, sendo o teor 3,4 vezes menor em comparação ao BC. O teor de Fe no BFe aumentou aproximadamente 10x em comparação ao BC. No entanto esse incremento no teor de Fe foi menor se comparado a outros biocarvões impregnados com Fe, em que foram verificados aumentos de 47 (Yin et al., 2017), 147 (Wang et al., 2015) e 347 vezes (Wu et al., 2018). A eficiência na impregnação depende de diversos fatores como concentração e pH da solução, reagente utilizado como fonte de Fe, agente oxidante e momento da incorporação do Fe, ou seja, antes ou depois da pirólise (Gu et al., 2005; Yin et al., 2017).

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 no solo SC tratado com BC, enquanto que a adição de BFe reduziu o pH do SC mesmo quando este esteve associado ao solo SM.

Tabela 5. Atributos químicos do solo após experimento

	^a pH H ₂ O	^b CE μS cm ⁻¹	^c C _o g kg ⁻¹	^d C _i	^e CTC cmol _c kg ⁻¹
SC	7,8 b ± 0,07	55 c ± 7	5,2 d ± 0,05	4,7 d ± 0,04	48,4 f ± 0,55
SM	4,6 f ± 0,07	19 c ± 19	7,8 c ± 0,36	1,6 f ± 0,05	77,0 a ± 2,73
SC+SM	6,8 d ± 0,17	51 c ± 7	5,4 d ± 0,94	3,4 e ± 0,18	58,5 d ± 0,87
SC+SM+BC	7,8 b ± 0,04	376 b ± 46	17,2 a ± 1,74	3,6 e ± 0,10	79,1 a ± 1,23
SC+SM+BFe	6,4 e ± 0,07	163 a ± 5	3,2 d ± 0,01	17,3 a ± 0,61	65,3 bc ± 0,88
SC+BC	8,7 a ± 0,08	209 c ± 41	14,8 b ± 0,26	6,5 c ± 0,04	77,3 ab ± 1,95
SC+BFe	7,5 c ± 0,07	75 b ± 3	5,4d ± 0,28	14,5 b ± 0,27	64,7 bc ± 0,91

^a pH em H₂O. ^b Condutividade elétrica. ^c Carbono orgânico do solo. ^d Carbono inorgânico do solo. ^e Capacidade de troca de cátions; 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 impregnado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão impregnado com ferro. (Valores médios ± desvio padrão)

O pH controla grande parte das reações químicas do solo e por isso influencia no crescimento das plantas e solubilidade de EPTs (Zhang et al., 2016). A redução do pH do solo (alcalino) oriundo da mineração com o uso do BFe, pode favorecer o desenvolvimento de plantas e microrganismos (Lomaglio et al., 2017a) e melhorar a revegetação das áreas. Por outro lado, o aumento do pH com o uso do BC (alcalino) em solos alcalinos, pode ocasionar a solubilização de EPTs aniônicos. Em solos alcalinos e contaminados por As, biocarvões alcalinos podem ser ineficazes para imobilização do elemento, visto a elevada CTC (Wang et al., 2015).

O uso de biocarvões de natureza alcalina pode imobilizar metais, especialmente em solos ácidos. 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.

Sendo assim, a correção do pH de rejeitos de mineração é uma medida primordial para obter sucesso em programas de fitorremediação, porque proporciona um ambiente mais favorável ao desenvolvimento vegetal e à vida microbiana (Reverchon et al., 2015). Logo, a escolha do biocarvão aplicado ao solo precisa considerar as características do material e os efeitos que podem ser causados sobre as propriedades intrínsecas ao solo como pH, teor e forma iônica dos EPTs.

A condutividade elétrica (CE) em SM foi menor (19 μS cm⁻¹), seguido de SC (55 μS cm⁻¹) (Tabela 5). A adição de BFe e BC aumentaram a CE em relação a SM e SC. A maior CE foi verificada nos tratamentos com BC, com aumento de 7 vezes em SC+SM+BC (376 μS cm⁻¹) em comparação a SC+SM (51 μS cm⁻¹). O aumento na CE

do solo está relacionado a quantidade de sais presentes em solução (Domingues et al., 2017) devido a incorporação do BC rico em sais. O elevado teor de sais na superfície do BC favorece a liberação de sais solúveis através da hidrólise, aumentando a CE da solução (Yin et al., 2017). Lebrun et al. (2017b) verificaram um aumento de três vezes na CE ao aplicar biocarvão de madeira em solo de mina. Molnár et al. (2016) reportaram um aumento de 24% da CE quando 0,1% de biocarvão de casca de grão e fibra de papel foi adicionado a um solo agrícola.

O comportamento inverso é verificado para BFe, devido perda de sais no processo de lavagem. A elevada CE é indicativo de altas concentrações de sais que podem afetar o crescimento da planta, devido a dificuldade na absorção de água e acúmulo de solutos nas células (Kim et al., 2014). Logo, a dose de biocarvão adicionada ao solo precisa considerar a alteração causada na CE, a qual pode interferir nas condições adequadas para o crescimento para as plantas.

Os teores de carbono orgânico (CO) e inorgânico (CI), foram maiores nos tratamentos com BC e BFe, respectivamente. Teor de CO é um importante atributo do solo a ser considerado quando se trata da mobilidade de EPTs (Zhang et al., 2016). O CO origina o CO dissolvido, que representa a fração mais móvel, a qual desempenha papel importante na mobilidade e disponibilidade de poluentes no solo (Kim et al., 2014; Yin et al., 2017). Muitos elementos tem alta afinidade pelos compostos orgânicos, principalmente ligados ao CO dissolvido, devido a diversidade de sítios de adsorção, peso molecular e CTC (Kim et al., 2014).

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 (Chen et al., 2011; Yin et al., 2017; Wu et al., 2018). O biocarvão pode imobilizar EPTs ou solubilizá-los a partir da mineralização (Ahmad et al., 2018). Rees et al. (2014), analisando adsorção/dessorção de metais por biocarvão obtiveram correlação negativa ($r = -0,94$) entre a adsorção de metais e o CI. Os autores relataram ainda que a concentração de Pb, Cd e Cu aumentou simultaneamente ao teor de CO dissolvido.

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

O SC apresentou teores pseudototais de 1947 mg kg⁻¹ e 1630 mg kg⁻¹, de Ca e Mg, respectivamente, superior ao SM (93 e 53 mg kg⁻¹, respectivamente). O elevado

teor de Ca está relacionado a minerais como calcita e dolomita originados a partir de alterações de rochas vulcânicas, presentes em Cachoeira do Piriá. Já o alto teor de Mg está relacionado a sequência vulcano sedimentar da região com a presença de rochas máficas e ultramáficas, ricas em minerais ferromagnesianos (Santos, 2004).

Com a adição dos biocarvões o teor pseudototal de Ca e Mg aumentaram em relação aos tratamentos sem adição de biocarvão (SC, SM e SC+SM). Os tratamentos com BC apresentaram maior incremento de Ca e Mg se comparado ao BFe, devido ao deslocamento para a solução com Fe, com conseqüente perda de grande parte do Ca e Mg na etapa de lavagem do BFe.

No SC, aproximadamente 84% do Ca e 48% de Mg foram verificados na fração trocável (Figura 2). No entanto, Ca e Mg reduziram na fração trocável e aumentaram na fração oxidável em todos os tratamentos com os biocarvões. A redução de Ca e Mg na fração trocável foi de 9 e 5% em SC+BC e 5 e 4% em SC+BFe, respectivamente. Essa redução nos teores disponíveis de nutrientes pode ser prejudicial se não forem disponibilizados em curto prazo devido a redução da absorção desses elementos pelas plantas.

A CTC dos tratamentos com BC foi superior aos tratamentos com BFe. A diferença de CTC verificada entre os tratamentos justifica maior retenção de Ca e Mg nos solos com BC. Além disso, o teor de Ca e Mg disponíveis pode reduzir com o aumento do teor de metais em solução. A redução do Mg em solução com o aumento da concentração de metais foi observada por Ress et al. (2014). Estes autores verificaram correlação positiva ($r=0,86$) entre CI e Mg disponível. Isso corrobora com os resultados encontrados neste estudo, no qual os tratamentos com BFe apresentaram maior teor de CI e maior disponibilidade de Mg em relação ao BC.

Houve aumento do K nos teores pseudototais e na fração trocável em todos os tratamentos (Figura 2). O teor pseudototal foi de 819 mg kg^{-1} no controle (SC), aumentando para 1078 e 1647 mg kg^{-1} em SC+BFe e SC+BC, respectivamente (Tabela 1A). A perda de cinzas ocorrida na etapa de lavagem do BFe favoreceu a perda de cátions básicos, reduzindo o teor de K (Tabela 4). 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), os quais verificaram incremento de K no solo com a adição de biocarvão. Ressalta-se que, o aumento na concentração de K

depende da biomassa utilizada, a qual pode dar origem a um biocarvão com teores elevados de K (Melo et al., 2013).

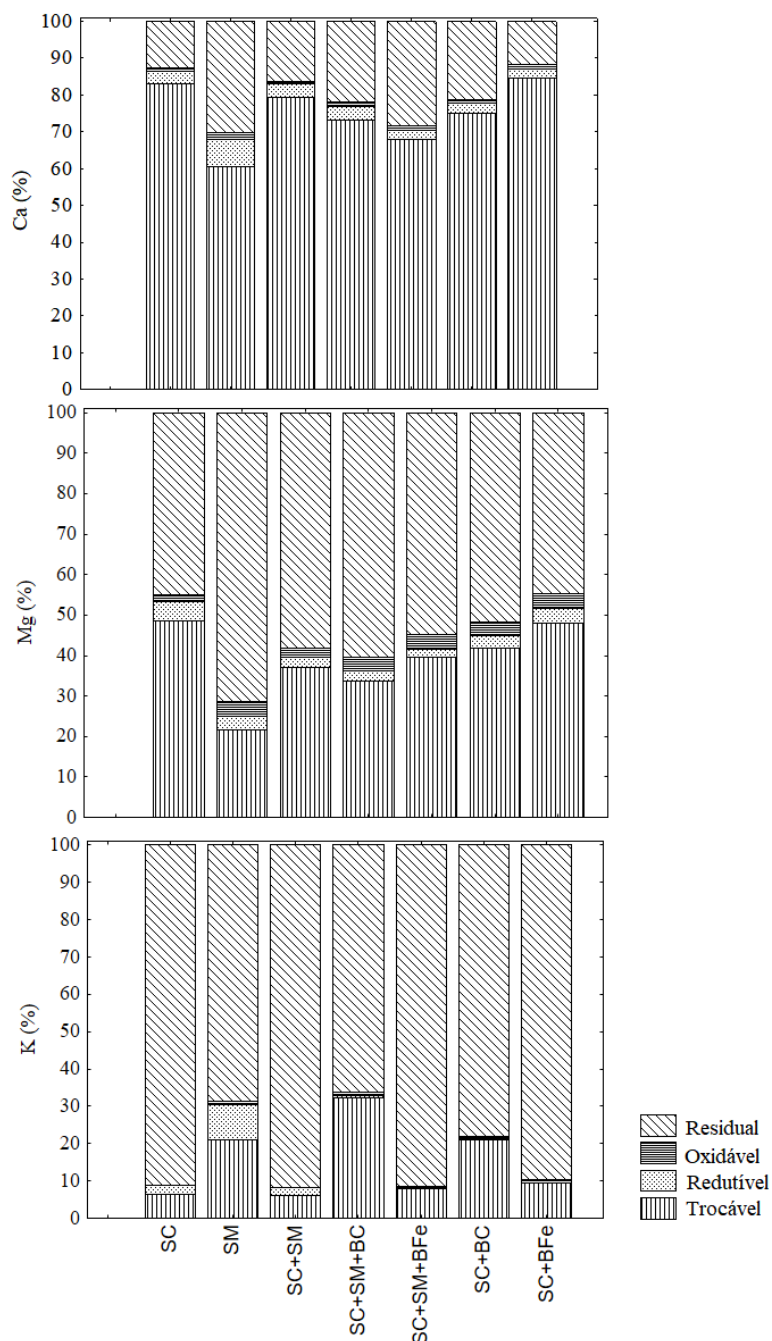


Figura 2. Fracionamento de Ca, Mg e K no solo após o experimento. Fração trocável (F1), ligada a cátions trocáveis e carbonatos; fração redutível (F2), ligada a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn; fração oxidável (F3), complexada pela matéria orgânica e sulfetos; e fração residual (F4), associada a minerais 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 impregnado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão impregnado 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 3a). 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. O Co na fração oxidável aumentou 65% em SC+BC e 15% em SC+BFe, em relação ao SC. Os tratamentos que receberam biocarvões apresentaram pH superior ao PCZ dos biocarvões (Tabela 4), indicando que a superfície está carregada negativamente e se liga facilmente a cátions metálicos (Li et al., 2017).

Outro fator que pode ter contribuído para aumento da imobilização do Co é a formação de quelatos com o CO e CI e o elevado pH e CTC (Ahmad et al., 2017). A maior imobilização do Co nos tratamentos com BC comparado aos tratamentos com BCFe pode estar relacionada a maior CTC do BC em comparação ao BFe (Tabela 5). A predominância de Co na fração oxidável pode ser prejudicial, uma vez que a fração está ligada a MO, podendo originar compostos organometálicos instáveis que aumentam a biodisponibilidade com o tempo (Yin et al., 2017). A toxicidade do excesso de Co pode resultar em estresse oxidativo, inibição da fotossíntese e deficiência de Fe em plantas (Lange et al., 2017).

As concentrações de Cu e Zn reduziram nas frações trocável e redutível com a adição dos biocarvões (Figura 3c e 3f). Porém foi observado na fração oxidável que o Cu aumentou e o Zn diminuiu, comparado ao SC. Em SC o teor pseudototal de Cu e Zn foram similares 105,5 e 105,7 mg kg⁻¹ (Tabela 1A), respectivamente, no entanto, devido a maior afinidade do Cu pela MO, houve maior incremento desse elemento na fração oxidável em comparação ao Zn. Em estudo com isotermas e biocarvão de madeira, Ress et al. (2014) obtiveram a seguinte sequência decrescente de afinidade Pb > Cu > Cd ≥ Zn > Ni. Souza et al. (2019) obtiveram correlação forte e negativa entre Cu trocável e MO (r= -0,9) e positiva (r= 0,9) entre a disponibilidade de Zn e MO, sugerindo que o biocarvão e o resíduo orgânico utilizados diminuam a disponibilidade de Cu e aumentaram de Zn.

Os teores pseudototais de Mn nos solos estudados encontram-se na faixa de 22,5 (SM) a 1070 mg kg⁻¹ (SC) (Tabela 1A). Desse total, foram obtidos teores relativamente elevados na fração trocável (24%) em SC. Com a adição dos biocarvões ocorreram decréscimos na fração trocável e principalmente na fração redutível, sendo que nesta

última a redução foi de 40 e 46% em SC+BC e SC+BFe, respectivamente comparado ao SC.

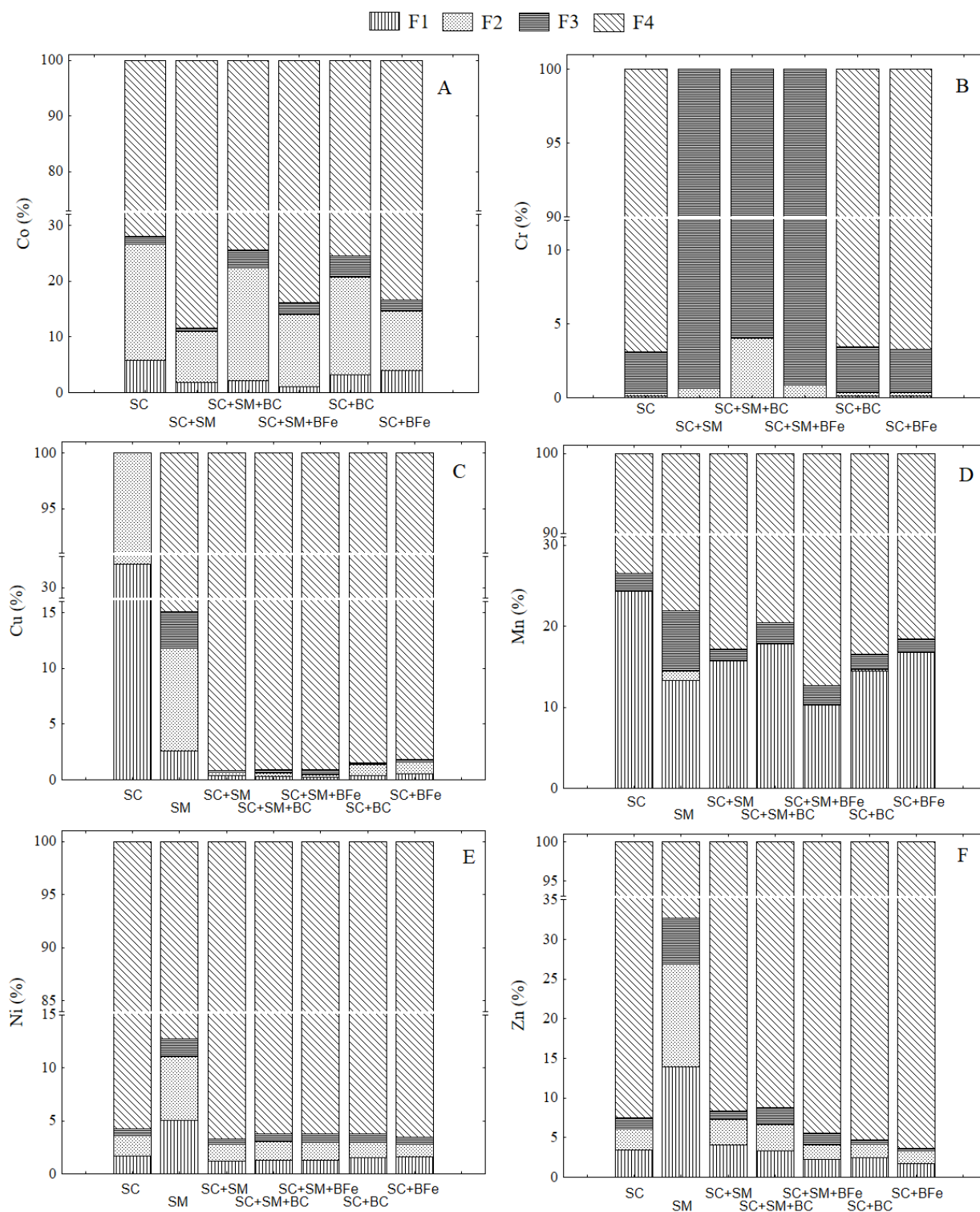


Figura 3. Fracionamento de Co (a), Ni (b), Cu (c), Cr (d), Mn (e), Zn (f) no solo após o experimento. Fração trocável (F1), ligada a cátions trocáveis e carbonatos, fração redutível (F2), ligada a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn; fração oxidável (F3), complexada pela matéria orgânica e sulfetos; e fração 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 impregnado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão impregnado com ferro.

Além disso, a aplicação de biocarvão aumentou o Mn na fração residual, passando de 51% no SC para 68% em SC+BC e SC+BFe, em média. A aplicação de biocarvão alterou atributos importantes que possibilitaram a alteração do Mn nessas frações como o incremento de MO, aumento da CTC e elevação do pH. No solo o Mn é comumente encontrado na forma de Mn^{2+} 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 grande mobilidade entre as frações do solo como os demais elementos (Figura 3b), permanecendo mais de 96% na fração residual e o restante na fração oxidável. Com exceção ao SM, os demais tratamentos apresentaram pH neutro a alcalino, o que contribui para a baixa mobilidade do Cr. O Cr em solos com $pH > 6$ a alcalinos predomina na forma de $Cr(OH)^{2+}$ e é facilmente adsorvido no solo pelo mecanismo de adsorção específica (Bavaresco et al., 2017).

O Ni (Figura 3e) apresentou comportamento semelhante ao Cr, sendo predominante na fração residual (>95%) em todos os tratamentos, com exceção do SM. Isso sugere a relação da disponibilidade desse elemento com o pH, pois o SM foi o único tratamento com elevada acidez (pH 4,6). A elevação do pH é um dos principais mecanismos que aumenta a 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).

5.5 Efeito dos biocarvões na mobilidade de arsênio

Em SC, o As predominou na forma de sulfetos e arsenatos (F5) (90%) e o restante ficou distribuído principalmente na frações adsorvido (F2) e ligado a óxidos amorfos e mal cristalizados e hidroxossulfatos de Fe (F3), com valores extremamente elevados (133,7 e 127,5 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente) (Figura 3). O As pode se acumular

na superfície de oxihidróxidos e minerais argilosos contendo Fe e Al (Wang et al., 2015). Isto possibilita a adsorção do As ao BFe, uma vez que em pH elevado hidróxidos de Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) são facilmente formados na superfície do biocarvão e dessa maneira o As pode precipitar com o Fe^{3+} a partir da troca iônica (Wu et al., 2018). A adsorção de As e outros poluentes por óxidos de Fe, Al e Mn e minerais argilosos naturais, como caulinita, montmorilonita e ilita, têm sido relatados com frequência na literatura devido a relação com o Fe (Rajapaksha et al., 2016; Wahid et al., 2013; Wang et al., 2015).

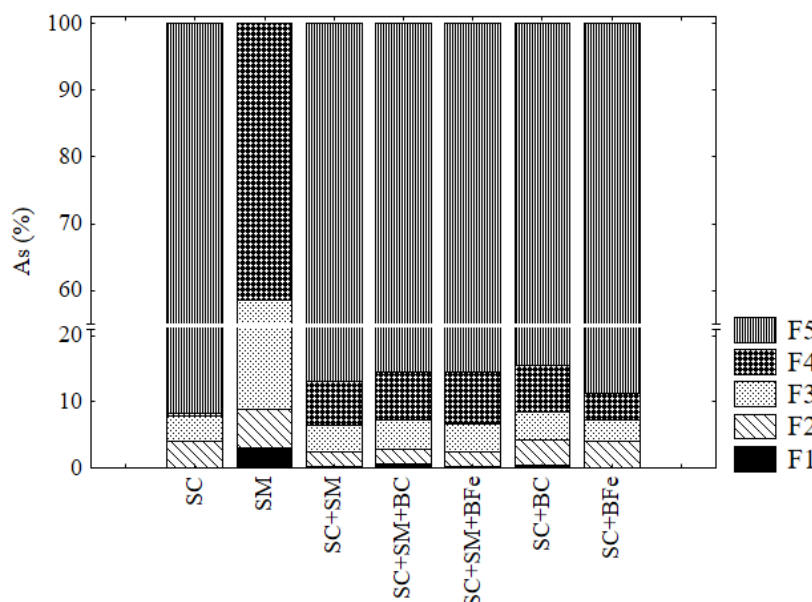


Figura 3. Fracionamento de arsênio (As) no solo após o experimento. F1: facilmente solúvel; F2: adsorvido; F3: ligado a óxidos e hidroxossulfatos de Fe amorfos e mal cristalizados; (4) associado a óxidos e hidroxossulfatos de Fe bem cristalinos; F5: sulfetos e arsenetos. SC= solo contaminado, SM= solo 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 impregnado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão impregnado com ferro.

Na mistura SC+SM, o As predominou na forma de sulfetos e arsenatos (F5) (86%), seguido do As associado a óxidos e hidroxossulfatos de Fe amorfos e bem cristalizados, F3 e F4, respectivamente. O As tem uma forte interação com o Fe e pode se ligar mais facilmente a óxidos de Fe amorfo do que os cristalinos, devido a maior capacidade de adsorção (Rodríguez-Vila et al., 2015).

Em SC+SM+BC ocorreu aumento do As nas frações F1, F3 e F4 com redução na F5 e em SC+SM+BFe o As aumentou nas frações F3 e F4 e reduziu na F5 se comparados a mistura SC+SM. Em relação a SC, o tratamento SC+BC apresentou mudanças principalmente em F1 que aumentou 400% e F5 que reduziu 15%, em que foi

de 3094 para 2626 mg kg⁻¹. Em SC+BFe houve aumento de três vezes em F4 e redução em F1, F2, F3 e principalmente em F5 (3%).

O solo tratado com BC diminuiu o As das frações menos solúveis e aumentou para as de maior solubilidade como F1. A aplicação dos biocarvão promove o aumento da MO que, por sua vez, favorece o crescimento microbiano, que consome oxigênio e diminui o potencial redox mais rapidamente, o que favorece a solubilização. (Suriyagoda et al., 2018). Além disso, os tratamentos apresentaram natureza alcalina, com isso, o caráter básico desses solos associado ao alto PCZ do BC resultou em carga líquida negativa na superfície do biocarvão, reduzindo a adsorção do As.

Com adição de BFe houve aumento principalmente nas frações F3 e F4, ou seja, As associado a óxidos e hidroxossulfatos de Fe amorfo e bem cristalizados, respectivamente. Em pH elevado hidróxidos de Fe (Fe(OH)₃) são facilmente formados na superfície do biocarvão e dessa maneira o As pode precipitar com o Fe³⁺ a partir da troca iônica (Dong et al., 2016). Aumento de As associado a óxidos de Fe em solo contaminado tratado com biocarvão de palha de arroz impregnado com FeCl₂ foi observado por Yin et al. (2017). A adição de biocarvão impregnado com cloreto férrico (FeCl₃), sulfato de ferro (FeSO₄) e ferro zero valente (Fe⁰) a solo alcalino contaminado, provocou a redução do As adsorvido e aumento do As ligado a óxidos e hidroxossulfatos de Fe amorfo e bem cristalizados (Wu et al., 2018).

5.6. 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 inferior ao controle SC. A adição do biocarvão não influenciou na produção da MS, exceto no tratamento SC+BC, que provocou redução (Figura 4). O aumento do pH do solo de 7,8 para 8,7, bem como das concentrações de K, Ca e Mg trocáveis podem ter contribuído para a redução do crescimento. O acúmulo de sais no solo promove a redução do potencial hídrico do solo o que causa distúrbios fisiológicos dentre eles redução da taxa fotossintética levando a menor produção de biomassa (Silva et al., 2018).

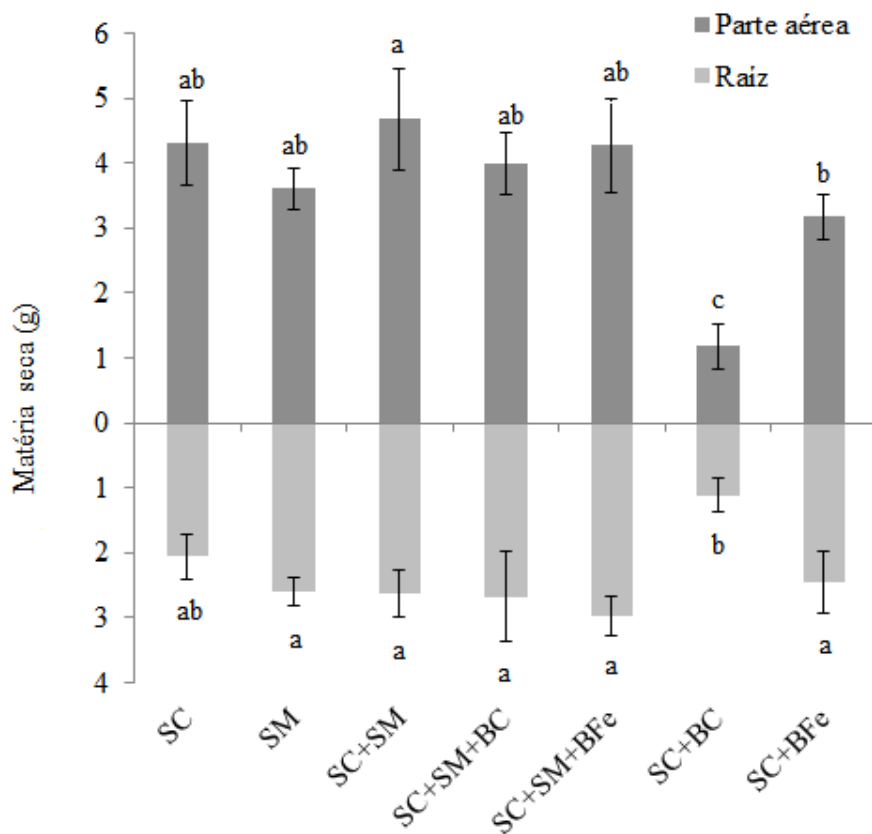


Figura 4. Matéria seca de *Ipomoea asarifolia* após o fim do experimento em diferentes tratamentos. Valores com a mesma letra não são significativos pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), $n=4$. SC= solo contaminado, SM= solo de mata, SC+SM= solo contaminado + solo de mata, SC+SM+BC= solo contaminado + solo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

Os resultados de produção de biomassa sugerem a influência dos biocarvões na disponibilidade de nutrientes e mobilidade de EPTs. A menor produção de biomassa também pode estar relacionado a exposição das plantas a elevados teores de EPTs e menor absorção de nutrientes (Ca, Mg e K). Nesse cenário ocorre a redução de energia para minimizar estresses oxidativos e menor absorção de nutrientes devido a competição iônica (Lomaglio et al., 2017a).

Em estudo realizado por Lomaglio et al. (2017), a adição de 2 e 5% de biocarvão não favoreceu o crescimento de plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). 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 autores atribuíram os resultados a adição de biocarvão que resultou na solubilidade de As e antimônio (Sb), sendo encontrados concentrações elevadas desses EPTs em várias partes da planta.

A aplicação de BC no solo elevou o teor de carbono orgânico (Tabela 5) em três vezes em comparação ao controle SC. O carbono orgânico e os compostos fenólicos solúveis em água auxiliam a liberação de EPTs da fração oxidável (Yin et al., 2017; 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 carbono orgânico foram solubilizados favorecendo a absorção pelas raízes (Figura 4).

Em adição, as concentrações de As encontradas nas plantas ultrapassam valores de referência de As para espécies em geral. O valores de As nas faixas entre 0,1 a 0,5 e 5 a 20 mg kg⁻¹ em plantas são classificados como suficiente ou normal e excessivo ou tóxico, respectivamente (Demarco et al., 2019; Xue et al., 2014). As concentrações de As verificadas nas plantas cultivadas sem biocarvão e principalmente tratadas com biocarvão são superiores aos valores considerados normais (Tabela 6), portanto esse elemento pode ter sido um dos fatores limitantes para o crescimento dessa espécie. A exposição a altas concentrações de As resulta em efeitos deletérios em plantas como distúrbios fisiológicos, morfológicos e bioquímicos, incluindo alongamento reduzido, redução do número de folhas e área foliar, inibindo a fotossíntese e o acúmulo de biomassa (Pandey et al., 2017).

5.7. 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 foram maiores na parte aérea de todos os tratamentos com biocarvões, exceto em SC+SM+BC. Os teores de Cr foram maiores nas raízes de todos os tratamentos, com destaque para SC+BC que apresentou teor de Cr superior aos demais tratamentos. Os nutrientes Ca e Mg foram menos absorvidos por plantas dos tratamentos com biocarvão, principalmente com 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
SC	5,0b ± 0,6	16,4bc ± 0,5	109,9de ± 12,2	332,1a ± 247,1	9,8bc ± 0,6	47,8b ± 3,3	17,1bc ± 4,3	249,8c ± 13,9	<LQ	30,7b ± 4,7
SM	6,9b ± 1,8	20,1ab ± 2,8	169,6c ± 12,6	175,9ab ± 38,5	8,3d ± 0,7	9,5d ± 0,6	7,6d ± 2,8	7,3d ± 1,2	0,0	3,7d ± 1,2
SC+SM	7,2b ± 1	17,3bc ± 1,5	170,2d ± 58	120,1b ± 15,6	9,0bc ± 0,7	34,9c ± 2,2	14,9cd ± 3,3	310,3ab ± 36,3	0,0	24,2c ± 1,4
SC+SM+BC	9,7a ± 1,6	16,6bc ± 1,7	121,0e ± 33,9	188,0a ± 51,3	9,3cd ± 0,4	29,9c ± 4,4	19,0cd ± 5,3	255,8c ± 35,8	0,0	21,8bc ± 4,5
SC+SM+BFe	8,5a ± 1	16,8c ± 3,3	193,6ab ± 26,5	178,2ab ± 58,6	9,3b ± 0,3	42,2c ± 10,2	14,9cd ± 3,9	266,6c ± 67,9	<LQ	29,4c ± 9,8
SC+BC	8,2a ± 0,7	20,1a ± 2,1	214,4a ± 19,4	162,1a ± 21,8	11,4a ± 0,8	50,9a ± 5,9	38,7a ± 5,4	349,5a ± 44	0,0	48,4a ± 6,7
SC+BFe	7,5a ± 1,8	18,7a ± 4,2	158,7bc ± 36,6	147,0a ± 14	31,4a ± 1,4	47,5a ± 10,2	31,5ab ± 12,8	239,6bc ± 58,1	0,0	38,2bc ± 13,9
	Ca g kg ⁻¹		Mg		K		P		Fe	
	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz	PA	raíz
SC	21,9ab ± 1,1	15,7a ± 0,8	7,4b ± 0,8	7,9b ± 1,7	14,4d ± 1	10,0d ± 0,3	1,0d ± 0,1	1,1d ± 0,1	0,6b ± 0,1	8,4a ± 0,4
SM	7,2c ± 0,8	3,6f ± 0,3	4,0d ± 0,3	2,6e ± 0,1	10,8e ± 0,7	10,3d ± 0,6	1,0d ± 0,1	1,7c ± 0,2	0,6b ± 0,1	4,1b ± 0,9
SC+SM	19,2ab ± 3,3	6,5d ± 0,5	11,2a ± 1,8	12,8a ± 0,8	11,9e ± 0,6	13,4c ± 1,9	1,2d ± 0,2	1,3cd ± 0,1	0,5b ± 0,2	7,4a ± 0,3
SC+SM+BC	5,3c ± 1,1	3,5f ± 0,03	3,1e ± 0,3	3,1e ± 0,2	31,9a ± 0,3	42,5a ± 1,6	3,2a ± 0,5	3,6b ± 0,6	0,8ab ± 0,2	6,9ba ± 0,9
SC+SM+BFe	17,3b ± 2	8,9c ± 0,7	8,9b ± 0,6	8,1c ± 0,4	21,7b ± 1,9	23,5b ± 2,6	1,6c ± 0,1	1,6c ± 0,1	0,6b ± 0,1	9,0a ± 3,1
SC+BC	7,3c ± 0,4	4,0e ± 0,5	3,2e ± 0,2	2,7e ± 0,4	32,5a ± 2,3	38,3a ± 3,3	3,0a ± 0,3	4,5a ± 0,7	0,8ab ± 0,1	9,4a ± 0,9
SC+BFe	20,3 ± 4,1	12,1b ± 1,2	7,2c ± 1,2	5,4d ± 0,3	19,1c ± 1,6	26,5b ± 3,4	1,7b ± 0,3	2,0c ± 0,3	1,0a ± 0,4	8,5a ± 2,1

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 impregnado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão impregnado com ferro. PA=parte aérea. (média ± desvio padrão).

Yang et al. (2016) constataram que a aplicação de baixas taxas de biocarvão poderia reduzir a mobilidade e a biodisponibilidade de EPTs em solos. 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, CTC e conteúdo orgânico causadas pelo biocarvão (Wu et al., 2018).

A adição de BC e BFe ao SC afetou a concentração de As na parte aérea (Tabela 6), que aumentou em 55 e 46%, respectivamente em relação ao controle SC. A concentração de As nas raízes aumentou com a adição de BC ao SC, no entanto para SC+BFe não houve diferença ($p < 0,05$), em comparação ao SC. Em relação a mistura SC+SM, a adição dos biocarvões não afetou a concentração de As na parte aérea, porém nas raízes houve redução de 14 e 17% em SC+SM+BFe e SC+SM+BC.

O aumento da disponibilidade de As com aplicação de biocarvão não impregnado também foi relatado por Lebrun et al. (2017b) e Lomaglio et al. (2017a). Os autores atribuíram os resultados a menor capacidade de adsorção para As em comparação a íons metálicos carregados positivamente. Em contraste, outros trabalhos com biocarvão impregnado com Fe obtiveram redução na imobilização do As (Wu et al., 2018; Yin et al., 2017). Isso foi atribuído ao sucesso no processo de impregnação, em que são formados hidróxidos de Fe na superfície do biocarvão o que favorece a formação de complexos de Fe – O-As (V). A afinidade entre Fe e As foi sugerida e validada como o principal mecanismo para a sorção de As (V) em hidróxidos de Fe e consequente redução de As disponível (Zhang et al., 2017).

No entanto, mesmo após a impregnação do biocarvão de açaí, o pH do meio (básico) favoreceu o predomínio de cargas negativas na superfície. As cargas positivas e negativas podem coexistir na superfície do biocarvão, porém o pH do meio exerce forte influência na quantidade dessas cargas e consequentemente no tipo de contaminante adsorvido, catiônico ou aniônico (Ding et al., 2018).

A concentração de As observada nas raízes das plantas de *Ipomoea asarifolia* é até 20 vezes superior a verificada nas folhas. Isso sugere que a espécie possui potencial para estabilizar esse EPT em solos com altos teores de As, além de demonstrar que a baixa translocação do elemento pode estar envolvida nos mecanismos de sobrevivência dessa espécie nessas condições.

Quando absorvido na forma inorgânica de As V, esse metalóide passa por um processo de redução para As (III) que pode ser complexado por fitoquelatinas, seguido

de sequestro em vacúolos (Suriyagoda et al., 2018). As fitoquelatinas são peptídeos de ligação de EPTs derivados da glutathione (GSH) e a síntese de fitoquelatinas é induzida por metais pesados ou metalóides como o As (Yadav et al., 2018). O armazenamento de complexos de As (III)-fitoquelatina em vacúolos ocorre predominantemente nas células das raízes e, em menor extensão, nas células da parte aérea (Bhattacharya and Pal, 2012). Isso pode ser considerado como uma estratégia de adaptação em plantas de arroz para minimizar a translocação de As para os grãos (Suriyagoda et al., 2018).

As plantas também apresentaram concentrações elevadas de Ni, principalmente nas raízes (Tabela 6). O níquel (Ni) é um elemento essencial e necessário para o crescimento e desenvolvimento normal das plantas. No entanto, a toxicidade do Ni leva a uma variedade de distúrbios fisiológicos nas plantas (Rehman et al., 2016). Os valores observados nas planta de *Ipomoea asarifolia* se encontram na faixa de toxidez (10 a 100 mg kg⁻¹) (Demarco et al., 2019). Mesmo nas maiores concentrações, plantas de *Salvinia cucullata* resistiram ao excesso de Cd, Ni e Mn, principalmente por estratégia de exclusão, na qual níveis tóxicos aparentes de metais foram retidos nos tecidos radiculares, com uma translocação minimizada para as folhas (Das and Mazumdar, 2016). Para a espécie *Ipomoea asarifolia* mais estudos são importantes para elucidar os mecanismos de tolerância ao As e outros EPTs.

5.8. 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 carotenoides (Figura 5). Os tratamentos com adição dos biocarvões reduziram os pigmentos fotossintéticos. 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 redução na síntese de pigmentos foi afetada pela menor produção de biomassa e toxidez EPTs.

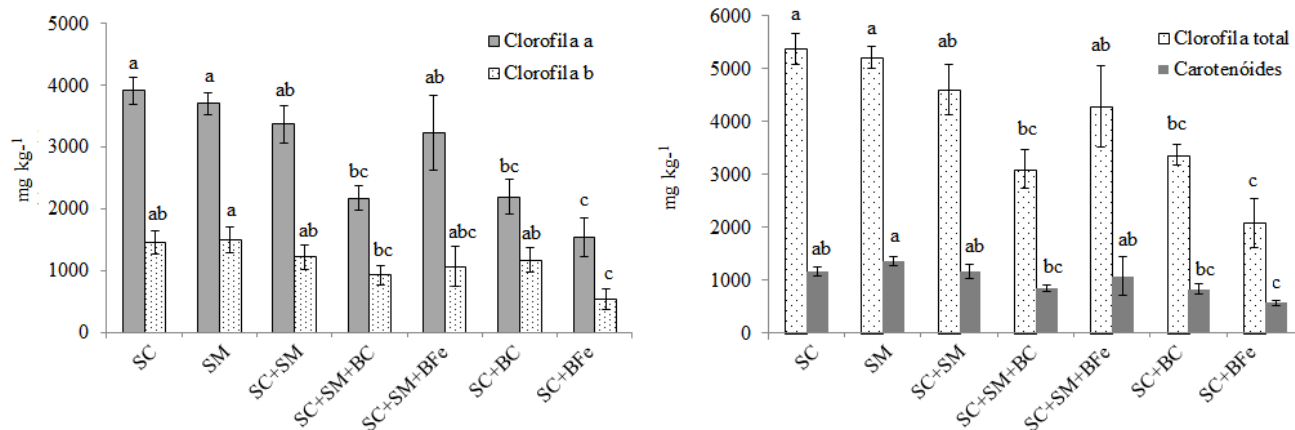


Figura 5. Teor de clorofila a, b, total e carotenoides após experimento em diferentes tratamentos. As médias seguidas pela mesma letra acima das barras não diferem estatisticamente entre si pelo teste de tukey ($p < 0,05$), $n=4$. Valores com a mesma letra não são significativos pelo teste de Tukey ($p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

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, carotenoides 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 e 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) verificaram redução superior a 30% nos teores de clorofila a, b e totais e carotenoides em relação ao tratamento controle, com o aumento nas doses de Cd. Yin et al. (2017) observaram aumento na disponibilidade de Cd com adição de 2% de BFe. O biocarvão pode solubilizar os EPTs no solo, tornando-os biodisponíveis, aumentando a absorção pelas plantas (Souza et al., 2019; Kim et al., 2014).

Além disso, o pH do solo e o conteúdo de matéria orgânica (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, polissacarídeos e ácidos orgânicos) afetam a solubilidade de EPTs (Shehu et al., 2019). 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. Parvez et al. (2020) constataram que a toxicidade pelo As prejudicou o teor de clorofila a, b e total, reduziu o índice de estabilidade das membranas celulares e aumentou a atividade de enzimas antioxidantes como superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e peroxidase (POD) em plantas de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) cultivadas em diferentes doses de As.

A inibição da biossíntese de clorofila e carotenóides e a fosforilação reduzida são sintomas mais frequentemente observados de toxicidade a EPTs (Bhattacharya and Pal, 2012). A redução no teor de clorofila pode ser associada à geração de espécies reativas de oxigênio com potencial para danificar componentes importantes da célula, como proteínas, ácidos nucleicos e aminoácidos envolvidos na biossíntese da clorofila (Parvez et al., 2020).

5.9 Fator de translocação e bioacumulação

O fator de bioconcentração (FB) foi menor que 1 para Ni e As em todos os tratamentos (Tabela 7). Apenas o SM apresentou $FB > 1$ para Ba, Cd, Pb, Cu e Mn. Esses resultados condizem com os baixos teores em SM em relação a quantidade absorvida desses elementos. Os tratamentos com SM apresentaram $FB > 1$ para Zn devido a quantidade reduzida do EPT no solo em relação aos tratamentos com apenas SC em que a concentração no solo foi maior do que a encontrada nas raízes. Para S, todos os tratamentos apresentaram $FB > 1$ com concentração na raiz superior até 40 vezes a observada no solo.

Tabela 7. Fator de bioconcentração e translocação em *Ipomoea asarifolia*.

	Fator de translocação								
	Mn	Ni	S	Zn	As	Ba	Cd	Cu	Pb
SC	0,33	0,20	0,82	0,48	0,07	0,33	*	0,31	0,95
SM	0,96	0,87	0,73	0,31	1,05	1,28	*	0,34	*
SC+SM	1,42	0,26	0,48	0,31	0,05	1,84	*	0,42	*
SC+SM+BC	0,64	0,31	0,56	0,64	0,07	0,47	*	0,59	0,08
SC+SM+BFe	1,09	0,22	0,61	0,41	0,06	0,82	*	0,51	0,18
SC+BC	1,32	0,22	0,83	0,49	0,11	0,06	*	0,41	0,75
SC+BFe	1,08	0,25	0,75	0,47	0,13	0,17	0,17	0,40	0,32
	Fator de bioconcentração								
	Mn	Ni	S	Zn	As	Ba	Cd	Cu	Pb
SC	0,31	0,12	14,11	0,51	0,07	0,19	0,35	0,1	0,24
SM	5,69	0,63	21,19	13,26	0,02	2,84	18,00	4,0	2,76
SC+SM	0,20	0,16	39,64	2,40	0,16	0,18	0,96	0,3	0,55
SC+SM+BC	0,26	0,14	26,09	1,74	0,15	0,21	0,46	0,3	0,48
SC+SM+BFe	0,28	0,20	21,06	1,79	0,16	0,24	0,47	0,3	0,44
SC+BC	0,16	0,14	18,72	0,64	0,11	0,47	0,25	0,2	0,24
SC+BFe	0,12	0,12	14,55	0,59	0,07	0,54	0,19	0,2	0,16

*Abaixo do limite de quantificação na parte aérea.

O fator de translocação (FT) foi < 1 para Ni, S, Zn, Cd e Pb, independente do tratamento. O FT foi > 1 para As em SM e Ba em SM e SC+SM indicando apenas que as baixas quantidades que foram absorvidas (aproximadamente 5 mg kg^{-1} de As em SM e 9 mg kg^{-1} de Ba em SC+SM) também foram translocadas, sem no entanto implicar em potencial de fitoextração para esses elementos. O FT para Mn foi > 1 em SC+SM, SC+SM+BFe, SC+BC e SC+BFe. No entanto, nesses tratamentos a translocação reduziu de acordo com o aumento na quantidade absorvida demonstrando que a espécie possui mecanismos que tentam evitar a translocação e com isso minimizar os efeitos tóxicos do EPT. Shehu et al., 2019, obtiveram FT > 1 em *Ipomoea asarifolia* cultivada solo contaminado artificialmente com Cd nas doses de 0, 1500, 2000 e 2500 mg de CdCl_2 . Os autores relataram que os fatores de translocação diminuíram com o aumento da disponibilidade de Cd demonstrando que a capacidade de fitoextração pode estar limitada a concentração do EPT no solo.

A capacidade da planta em acumular EPTs do solo é estimada por FB e a capacidade de translocar esses metais das raízes para a parte aérea é dada pelo fator de translocação. Quando FB é > 1 e FT < 1 indica potencial da planta para fitoestabilização. E quando FB e FT > 1 indica potencial para fitoextração (Ahmad et al., 2018). Sendo assim, os valores de FB > 1 e FT < 1 indicaram que a espécie possui potencial de fitoestabilizar Zn, até determinadas concentrações no solo.

Alguns estudos demonstraram que as raízes são a primeira barreira para os metais que promove a imobilização na parede celular e nos carboidratos extracelulares da rizosfera, evitando a toxicidade do Cd e Zn nas plantas (Lomaglio et al., 2017b). Nas raízes os íons metálicos tendem a se localizar nos apoplastos, mais especificamente nas paredes celulares onde os elementos tóxicos são quelatados como resultado de um mecanismo de defesa contra intoxicação de EPTs que retarda o transporte para outros tecidos vegetais (Zhao et al., 2012).

Na fitostabilização, as plantas reduzem a mobilidade e a disponibilidade de poluentes em seu ambiente, imobilizando ou impedindo a migração para outras áreas do local (Okoro et al., 2018). Em relação ao Mn o FT foi maior que 1, no entanto, FB foi < 1, não sendo portanto classificada como fitoextratora.

6. CONCLUSÃO

A impregnação de biocarvão do caroço do açaí com FeCl_3 em solos alcalinos pode promover a solubilização de poluentes aniônicos. O uso de biocarvão e biocarvão impregnado 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 EPTs, PCZ dos biocarvões e a quantidade de biocarvão aplicada. A aplicação de BC e BFe em solo multicontaminado deve ser realizada com cautela considerando os atributos químicos do solo e características dos EPTs para evitar o impacto adverso no ecossistema do solo. A espécie *Ipomoea asarifolia* apresentou capacidade de adaptação em diferentes pH's e em solo com alta disponibilidade de EPTs. De acordo com os fatores de fitoextração e translocação pode ser classificada com uma espécie com potencial para a fitoestabilização de Zn e tolerante a EPTs como As e Ni.

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>
- 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.
- Bhattacharya, P., Pal, R., 2012. Scope of phytoremediation of Arsenic using *Phormidium tenue* with special reference to modulation in cellular biochemistry Scope of phytoremediation of Arsenic using *Phormidium tenue* with special reference to modulation in cellular biochemistry. *Journal of Algal Biomass Utilization* 3, 1–8.
- Borah, D., Satokawa, S., Kato, S., Kojima, T., 2009. Sorption of As (V) from aqueous solution using acid modified carbon black. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1269–1277. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.015>
- 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 acidification - A critical review. *Science of the Total Environment* 581–582, 601–611. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.169>
- Das, S., Mazumdar, K., 2016. Phytoremediation potential of a novel fern , *Salvinia cucullata* , Roxb . Ex Bory , to pulp and paper mill effluent : Physiological and anatomical response. *Chemosphere* 163, 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.013>
- 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>
- 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.
- Dias, Y. N.; Souza, E.S.; Costa, H.S.C.; Melo, L.C.A.; Penido, E.S.; Amarante, C.B.; Teixeira, O.M.M.; Fernandes, A.R., 2019. Biochar produced from Amazonian agro - industrial wastes : properties and adsorbent potential of - Cd 2 + and - Cu 2 +. *Biochar*. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00031-4>
- 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 Estratégicas* 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.
- Han, Z., Sani, B., Mroziak, W., Obst, M., Beckingham, B., Karapanagioti, H.K., Werner, D., 2014. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. *Water Research* 70, 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.016>
- 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.
- 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>
- Lange, B., Ent, A. Van Der, John, A., Baker, M., Echevarria, G., Meerts, P., 2017. Copper and cobalt accumulation in plants : a critical assessment of the current state of knowledge. *New Phytologist* 213, 537–551. <https://doi.org/10.1111/nph.14175>
- 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>
- 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., 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>
- Molnár, M., Vaszita, E., Farkas, É., Ujaczki, É., Fekete-kertész, I., Tolner, M., 2016. Acidic sandy soil improvement with biochar — A microcosm study. *Science of the Total Environment* 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.091>
- 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.
- Okoro, J.C., Saidu, Y., Anka, S.A., 2018. PHYTOREMEDIATION POTENTIAL OF *Ipomoea asarifolia* ON LEAD-. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences* 11, 301–307.
- Pandey, C., Augustine, R., Panthri, M., Zia, I., Bisht, N.C., Gupta, M., 2017. Plant Physiology and Biochemistry Arsenic affects the production of glucosinolate , thiol and phytochemical compounds : A comparison of two Brassica cultivars. *Plant Physiology et Biochemistry* 111, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.11.026>
- Parvez, S., Abbas, G., Shahid, M., Amjad, M., Hussain, M., Ahmad, S., Imran, M., Asif, M., 2020. Effect of salinity on physiological , biochemical and photostabilizing attributes of two genotypes of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd .) exposed to arsenic stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 187, 109814. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109814>
- Pribyl, D.W., 2010. Geoderma A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma* 156, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>
- 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>
- Ress, F., Simonnot, O.M., Morel, J.L., 2014. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. *European Journal of Soil Science* 65, 149–161. <https://doi.org/10.1111/ejss.12107>

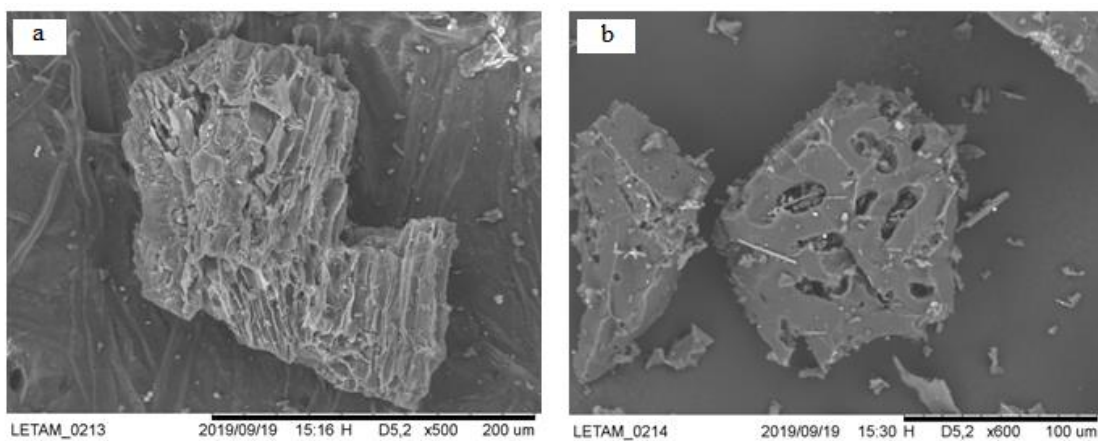
- Reverchon, F., Yang, H., Xu, Z., Chen, C., 2015. A preliminary assessment of the potential of using an acacia—biochar system for spent mine site rehabilitation. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3451-1>
- Rodríguez-Vila, A., Asensio, V., Forján, R., Covelo, E.F., 2015. Chemical fractionation of Cu, Ni, Pb and Zn in a mine soil amended with compost and biochar and vegetated with *Brassica juncea* L. *Journal of Geochemical Exploration* 158, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.005>
- Shehu, S.; WASAGU, R.; ANKA, SA.; OKORO, J.C.; SAIDU, Y., 2019. Phytoremediation of Cadmium-Polluted Soils with *Ipomoea asarifolia* (Desr .) Roem . & Schult. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 23, 253–259.
- Silva, J.R.I; Jardim, A.L.F; Neto, J.B; Leite, M.LM.V; Teixeira, V.I., 2018. Estresse salino como desafio para produção de plantas forrageiras. *Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia* 11. <https://doi.org/10.5935/PAeT.V11.N3.13>
- 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.
- Song, W., Guo, M., 2012. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.018>
- 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. Arsenic in Rice Soils and Potential Agronomic Mitigation Strategies to Reduce Arsenic Bioavailability: A Review. *Pedosphere* 28, 363–382. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60026-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60026-8)
- 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>
- 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* 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>
- Wahid, A., Sadegh-zadeh, F., Seh-bardan, B.J., 2013. Adsorption of As (III) and As (V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Biochemical Pharmacology* 1, 981–988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.009>
- 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>
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., Migliaccio, K.W., 2015. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology* 175 175, 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.104>
- 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., Rezanian, 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., Arbertain, 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>
- 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>
- Zhang, Y., Fan, J., Fu, M., Sik, Y., Yanwei, O., 2017. Adsorption antagonism and synergy of arsenate (V) and cadmium (II) onto Fe-modified rice straw biochars. *Environmental Geochemistry and Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9984-8>
- Zhao, H., Wu, L., Chai, T., Zhang, Y., Tan, J., Ma, S., 2012. The effects of copper , manganese and zinc on plant growth and elemental accumulation in the manganese-hyperaccumulator *Phytolacca americana* 169, 1243–1252. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2012.04.016>
- 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>

Anexos

Figura 1A. Imagens do biocarvão feitas em microscopia eletrônica de varredura (MEV).



a) biocarvão impregnado com ferro. b) biocarvão sem impregnação

Tabela 1A. Fracionamento de EPTs no solo após experimento (mg kg^{-1}).

	Cu					Cr					Co				
	F1	F2	F3	F4	TOTAL	F1	F2	F3	F4	TOTAL	F1	F2	F3	F4	TOTAL
SC	0,9	1,9	0,0	102,7	105,5	0,4	0,6	10,1	342,4	353,5	2,1	7,2	0,5	25,2	34,9
SM	0,1	0,5	0,1	9,3	10,0	0,0	0,0	0,0	13,4	13,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SC+SM	0,2	0,2	0,1	59,0	59,5	0,0	0,0	5,4	213,6	219,0	0,4	2,0	0,1	20,0	22,5
SC+SM+BC	0,2	0,2	0,2	54,0	54,6	0,0	0,2	5,4	185,2	190,8	0,3	3,2	0,5	11,9	16,0
SC+SM+BFe	0,1	0,2	0,3	61,9	62,5	0,0	0,0	5,1	214,1	219,2	0,2	2,2	0,4	14,2	17,0
SC+BC	0,4	1,0	0,2	103,5	105,1	0,4	0,9	10,8	337,6	349,7	1,0	5,8	1,3	25,0	33,1
SC+BFe	0,6	1,2	0,2	111,9	114,0	0,5	0,8	10,9	362,0	374,2	1,5	4,0	0,7	31,4	37,7
	Mn					Ni					Zn				
	F1	F2	F3	F4	TOTAL	F1	F2	F3	F4	TOTAL	F1	F2	F3	F4	TOTAL
SC	183,0	326,9	15,7	544,6	1070,2	6,6	7,7	2,5	382,0	398,9	3,9	3,0	1,7	97,1	105,7
SM	3,7	3,7	2,0	13,1	22,5	0,8	0,9	0,2	13,2	15,1	1,4	1,3	0,6	15,0	20,0
SC+SM	71,0	147,3	5,9	365,0	589,3	2,7	3,4	1,1	215,1	222,4	2,3	1,8	0,6	42,8	47,4
SC+SM+BC	85,2	238,6	12,4	373,3	709,5	2,8	3,7	1,6	204,8	212,9	2,1	2,0	1,3	47,6	53,0
SC+SM+BFe	50,8	146,0	12,0	419,2	628,0	2,7	3,5	1,7	199,2	207,1	1,3	1,1	0,9	49,6	52,9
SC+BC	124,1	185,5	16,4	701,4	1027,4	5,5	5,5	2,7	352,4	366,1	2,3	1,6	0,5	84,5	89,0
SC+BFe	166,8	194,3	15,7	798,5	1175,2	6,7	4,9	2,6	396,0	410,2	1,8	1,6	0,4	93,2	97,0

Fracionamento de Co (a), Ni (b), Cu (c), Cr (d), Mn (e), Zn (f) 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; e 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 impregnado com ferro, SC+BC= solo contaminado + biocarvão, SC+BFe= solo contaminado+ biocarvão impregnado com ferro.