

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

ALINE CAROLINA CIRILO COELHO

**Uso de biocarvão na retenção de arsênio e chumbo em solos de áreas de mineração de
minerais metálicos não ferrosos: uma revisão**

São Paulo

2022

**Uso de biocarvão na retenção de arsênio e chumbo em solos de áreas de mineração de
minerais metálicos não ferrosos: uma revisão**

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientadora: Profa. Dra. Valéria
Guimarães Silvestre Rodrigues

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na Publicação

Coelho, Aline Carolina Cirilo

Uso de biocarvão na retenção de arsênio e chumbo em solos de áreas de mineração de minerais metálicos não ferrosos: uma revisão / A. C. C. Coelho -- São Paulo, 2022.

50 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Remediação de Solo 2.Mineração 3.Contaminação 4.Contaminação Ambiental 5.Pirólise I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, a minhas irmãs, Mariane e Poliane, e a meu pai (in memoriam) que, antes de tudo, foram os responsáveis por me dar as condições de alcançar este patamar, que não é algo corriqueiro em nossas origens. Além dos membros mais próximos à minha família.

Sou grata aos meus amigos de sempre, que estiveram comigo, aliviando nos momentos de aflição, seja com palavras, com distrações ou simplesmente me fazendo saber que posso a todo momento contar com eles. Amanda, Deborah, Karol, Laís e Raiane, há quase dez anos sendo as minhas maiores conquistas da graduação e meu abrigo sempre que preciso. Izabela, Joyce, Tainara, Thais e Victor, para os quais não tem tempo ruim e sempre embarcam comigo em qualquer missão, nos bons e maus momentos.

Foram muito especiais também as amizades que fiz durante esse período de pandemia que coincidiu com o período da pós-graduação. Camila, Celine, Gabi, Thaísa e Stephanie, mulheres incríveis com as quais me conectei de coração e fizeram toda a diferença para que esse processo pudesse ser deleitável, dentro do possível.

Agradeço à Arcadis e aos meus colegas e ex-colegas de trabalho que tem me dado oportunidades de trabalhar com o que venho aprendendo nesta jornada.

Por fim, agradeço a todos os professores e tutores da USP que compartilharam suas experiências e conhecimentos conosco, nos orientando até que pudéssemos chegar até aqui, especialmente à professora Valéria, que tem me acompanhado de perto nesse último semestre.

RESUMO

COELHO, A. C. C. **Uso de biocarvão na retenção de arsênio e chumbo em solos de áreas de mineração de minerais metálicos não ferrosos: uma revisão.** 2022. 50 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

A mineração é uma das principais atividades geradoras de renda e emprego no Brasil desde o período colonial. Essa atividade econômica, no entanto, também é uma das mais prejudiciais ao meio ambiente, e consequentemente aos seres humanos. Um dos passivos ambientais deixados pela mineração é a contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas por metais e metaloides potencialmente tóxicos. Algumas medidas para minimizar os impactos negativos da mineração vêm sendo empregadas nas últimas décadas e também têm sido estudados os efeitos da exposição humana a esses elementos potencialmente tóxicos. Sabe-se que alguns dos metais e metaloides mais tóxicos para os seres humanos são o chumbo (Pb) e o arsênio (As), que são subprodutos da exploração de minerais metálicos não ferrosos como cobre (Cu), zinco (Zn) e o próprio Pb. Existem técnicas consolidadas de remediação de solo contaminado por esses elementos, mas essas nem sempre são técnicas viáveis economicamente ou geram algum passivo, menos perigoso, que também deve ser tratado. Nesse sentido, o biocarvão é uma técnica relativamente nova, que vem sendo cada vez mais estudada, e tem apresentado resultados promissores na imobilização, remoção e/ou transformação em espécies menos tóxicas de elementos potencialmente tóxicos. Desta forma, o presente trabalho objetivou realizar uma revisão bibliográfica dos trabalhos que têm sido executados em diferentes países nesta vertente de remediação de solos de áreas de mineração de minerais metálicos não ferrosos contaminados por As e Pb. Como resultado, observou-se um elevado número de publicações neste tema, muitos estudos de experimentos laboratoriais e menos estudos de campo. Também notou-se que muitos dos trabalhos publicados dentro dos últimos dez anos foram realizados por pesquisadores de países asiáticos como China, Coreia do Sul e Vietnã. No Brasil, poucos trabalhos foram publicados envolvendo experimentos práticos usando biocarvão em áreas de mineração contaminadas com Pb e As. Apesar de haver um déficit em pesquisas de campo no assunto abordado, há uma convergência na maioria dos resultados que já existem: em geral, a aplicação do biocarvão no solo aumenta o pH, a capacidade de troca catiônica (CTC) e a condutividade elétrica, auxiliando nos mecanismos de adsorção de Pb e As. Observou-se aumento na eficiência de imobilização de Pb em todas os trabalhos abordados neste estudo, independentemente da matéria prima do biocarvão. No caso do As, alguns trabalhos apresentaram resultados inversos, como aumento da lixiviação de As no solo após tratamento com biocarvão, portanto, indica-se o estudo mais extensivo dos efeitos de diferentes matérias primas e aditivos para biocarvões, além do estudo geoquímico do solo, quando se projetar o tratamento de solos contaminados com As.

Palavras-chave: Remediação de Solo, Mineração, Contaminação, Contaminação Ambiental, Pirólise

ABSTRACT

COELHO, A. C. C. **Use of bio-coal in the retention of arsenic and lead in soils of mining areas of non-ferrous metallic minerals: a review.** 2022. 50 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Mining has been one of the main income generating activities in Brazil since the colonial period. This activity, however, is also one of the most harmful to the environment, and consequently to human beings. One of the environmental liabilities left by mining is the contamination of soils and surface and groundwater by potentially toxic metals and metalloids. Some measures to minimize the negative impacts of mining have been employed in recent decades and the long-term effects of human exposure to these potentially toxic elements have also been studied. It is known that some of the most toxic metals and metalloids for humans are lead (Pb) and arsenic (As), which are by-products of the exploitation of non-ferrous metallic minerals such as copper (Cu), zinc (Zn) and Pb itself. There are consolidated techniques for the remediation of soil contaminated by these elements, but these are not always economically viable techniques or generate some less dangerous liability, which must also be treated. Thus, biochar is a relatively new technique, which has been increasingly studied, and has shown promising results in the immobilization, removal and/or transformation of potentially toxic elements into less toxic species. In this way, the present work aimed to make a bibliographic review of the works that are being done in different countries in this area of remediation of soils in mining areas of non-ferrous metallic minerals contaminated by As and Pb. As a result, a large number of publications on this topic was observed, many studies of laboratory experiments and fewer field studies were observed. It was also noted that researchers from Asian countries such as China, South Korea and Vietnam did many of the works published in the last ten years. In Brazil, few works have been published involving practical experiments using biochar in mining areas contaminated with Pb and As. Although there is a deficit in field research on this subject, there is a convergence in most of the results that already exist: in general, the application of biochar in the soil increases the pH, the cation exchange capacity (CTC) and the electrical conductivity, helping in the adsorption mechanisms of Pb and As. An increase in the efficiency of Pb immobilization was observed in all the works cited in this study, regardless of the biochar raw material. In the case of As, some studies showed inverse results, such as an increase in As leaching in the soil after treatment with biochar, therefore, a more extensive study of the effects of different raw materials, additives for biochars and the geochemical study of the soil is indicated when designing the treatment of soils contaminated with As.

Keywords: Soil Remediation, Mining, Contamination, Environmental Contamination, Pyrolysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Proporção anual de exportação por tipo de produto	14
Figura 2 – Distribuição do orçamento mundial de exploração de minerais, por região ou país de destino, 2003, 2010 e 2012 (em porcentagens)	14
Figura 3 – Diagrama de Van Krevelen comparando as razões H/C e O/C da matéria-prima e do biocarvão	28
Figura 4 – Gráficos de percentual de espécies de As e Pb de acordo com as razões molares As/Fe e Pb/Fe, respectivamente.....	34
Figura 5 – Gráficos de concentração de Pb e As na água dos poros após tratamentos por uma (T1) e quatro (T4) semanas	35
Figura 6 – Níveis de Pb e As trocáveis no solo tratado com biocarvão de palha de soja (S-BM) e agulha de pinheiro (P-BM)	37
Figura 7 – Distribuição percentual das frações de Pb após tratamentos de 90 dias	38
Figura 8 - Total de Pb lixiviado no experimento em função de cada tratamento.....	39
Figura 9 – Matriz de assuntos abordados nas referências bibliográficas	42
Figura 10 - Gráfico de percentual de artigos usados na pesquisa por continente.....	42
Figura 11 - número de referências utilizadas que avaliam As e Pb.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores orientadores para solos e água subterrânea: arsênio (As)	22
Tabela 2 – Valores orientadores para solos e água subterrânea: chumbo (Pb)	23
Tabela 3 – Especificação de cada tratamento realizado por Dang et al. (2019).....	37
Tabela 4 – Tabela resumo com as principais referências utilizadas.....	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEPAL – Comissão Econômica para a América Latina

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CMA – concentração máxima aceitável

CO₂ – dióxido de carbono

COD – carbono orgânico dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTA – capacidade de troca aniônica

CTC – capacidade de troca catiônica

DAM – drenagem ácida de mina

DMA – íon dimetilarsínico

FT – Fatores de Transferência

GO – Goiás

IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

MG – Minas Gerais

MMA – íon monometilarsênico

pH – potencial hidrogeniônico

POPs – poluentes orgânicos persistentes

SP – São Paulo

U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency

UNDP – United Nations Development Programme

WHO – World Health Organization

ZPP – zinco protoporfirina

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag – prata

Al – alumínio

As - arsênio

As(III) – trióxido de arsênio

As(V) – arseniato

C – carbono

Ca – cálcio

Cd – cádmio

CH₄ – metano

Co – cobalto

CO – monóxido de carbono

CO₂ – dióxido de carbono

COOH – carboxila

Cr – cromo

Cr(III) – cromo trivalente

Cr(VI) – cromo hexavalente

Cu – cobre

Fe – ferro

H – hidrogênio

H₂ – hidrogênio líquido

Hg – mercúrio

K – potássio

KCl – cloreto de potássio

Mg – magnésio

Mn – manganês

N – nitrogênio

O – oxigênio

O₂ – oxigênio gasoso

OH – hidroxila

P – fósforo

Pb – chumbo

Sb – antimônio

Zn – zinco

SUMÁRIO

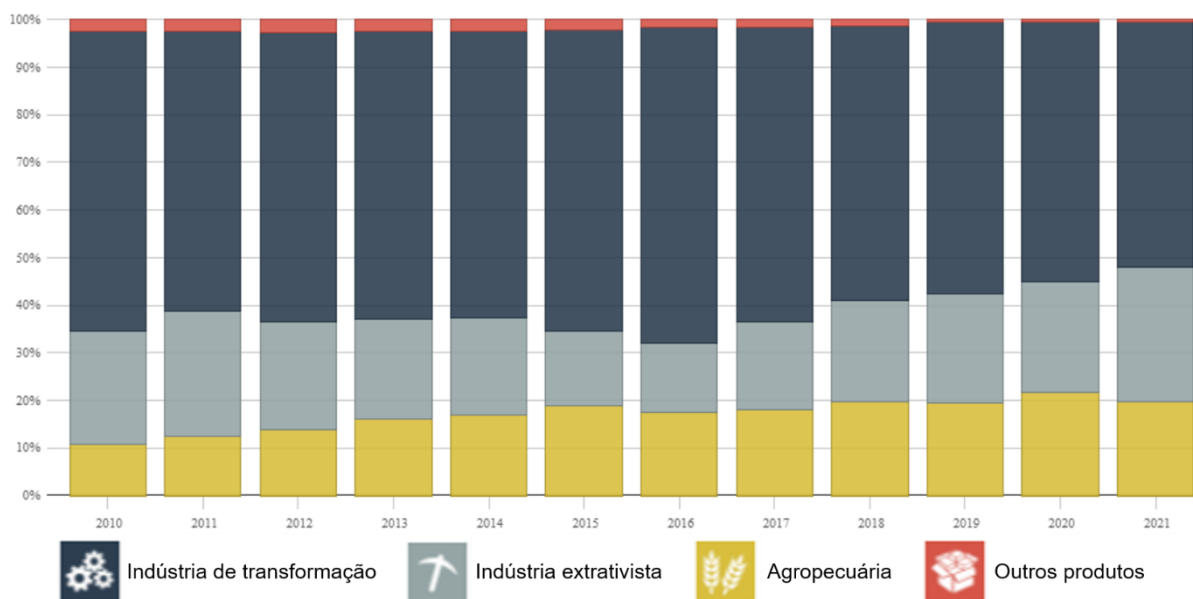
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	19
3. JUSTIFICATIVA.....	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1. Contaminação por resíduos de mineração de minerais metálicos não ferrosos.....	20
4.1.1. Arsênio	21
4.1.2. Chumbo	22
4.2. Biocarvão	25
4.2.1. Produção de biocarvão	26
4.2.2. Biocarvão na remediação	28
4.2.3. Mecanismos de remoção de elementos potencialmente tóxicos no solo por biocarvão	31
4.2.3.1. Complexação	31
4.2.3.2. Interação eletrostática	31
4.2.3.3. Troca iônica	32
4.2.3.4. Precipitação	32
4.2.3.5. Adsorção	33
4.2.3.6. Redução	34
4.3. Remediação de solos contaminados com As e Pb: Estudos de caso	34
5. MATERIAIS E MÉTODOS	40
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
7. CONSIDERAÇÃO FINAL.....	46
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

1. INTRODUÇÃO

Desde a colonização do Brasil em 1500, o extrativismo está entre as principais atividades econômicas do país. Com o crescimento industrial e a globalização, essas atividades têm se intensificado, principalmente a mineração de metais, tendo crescido ainda mais expressivamente durante o período de 1980 a 2010, de acordo com dados históricos do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM (2021).

De acordo com o United Nations Development Programme – UNDP (2018), a atividade de mineração é responsável por contribuir para o desenvolvimento humano, por meio da criação de infraestrutura, geração de empregos e desenvolvimento de diversas nações, sendo uma atividade de alto impacto durante todo o período de existência da mina, desde sua instalação até seu fechamento. A mineração é parte importante da base econômica de diversos países e sua participação na economia tem aumentado em países da América Latina e no Caribe, por exemplo, regiões nas quais houve um aumento no investimento em exploração mineral, aumentando a quantidade de reservas minerais, devido à alta internacional nos preços dos metais entre os anos de 2003 e 2012. Dentre os países latino-americanos, em 2013 o Brasil encontrava-se no terceiro grupo com maior percentual de importância da mineração na exportação (20%), o primeiro e o segundo grupos tem participação da mineração na exportação entre 30 e 60% (Comissão Econômica para a América Latina – CEPAL, 2013). Segundo dados mais recentes do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, entre 2013 e 2016 houve uma queda na participação dos produtos da indústria extrativista – da qual a mineração é a mais expressiva – nas exportações, chegando a 15%, após esse período, esse percentual tem aumentado, em 2021 os produtos de mineração representaram 28% das exportações do país, conforme pode-se observar na Figura 1 (BRASIL, 2022).

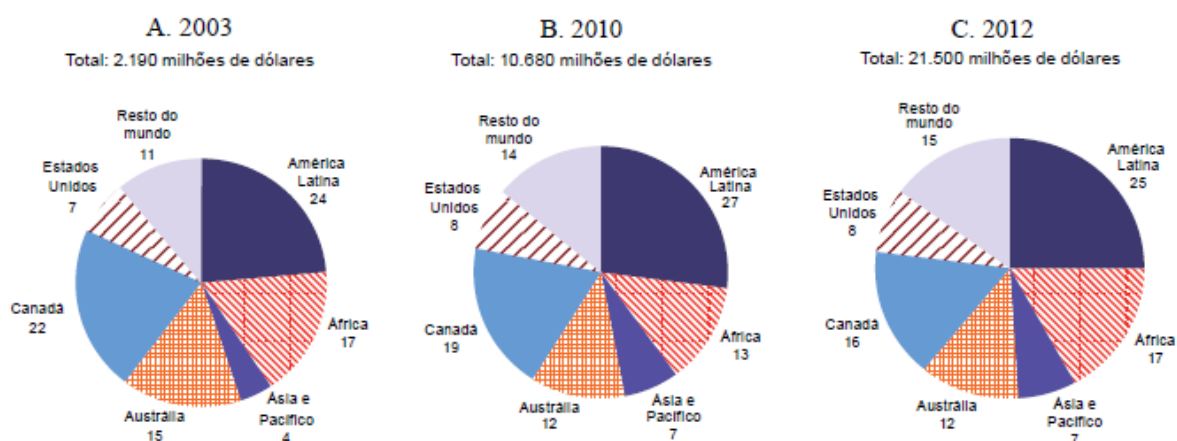
Figura 1 - Proporção anual de exportação por tipo de produto



Fonte: Brasil (2022), adaptado

Houve crescimento do investimento em exploração mineral mundialmente no período supracitado. Nos gráficos da Figura 2 observa-se que o orçamento passou de 2 milhões de dólares em 2003 para 21 milhões de dólares em 2012 e cerca de 25% desse orçamento mundial é investido na América Latina.

Figura 2 – Distribuição do orçamento mundial de exploração de minerais, por região ou país de destino, 2003, 2010 e 2012 (em porcentagens)



Fonte: CEPAL, 2013

Todo esse investimento em uma base econômica de recursos não renováveis gera muitos impactos negativos, dentre eles, destacam-se os conflitos sociais quando as minas estão inseridas próximas a comunidades urbanas ou rurais, degradação do solo e da qualidade do ar,

além da geração de passivos ambientais após o fechamento das minas. Esses passivos estão associados muitas vezes à contaminação do solo por substâncias tóxicas, como ocorre em áreas que eram alvo de mineração de ouro desde o período colonial em Ouro Preto (MG), Paracatu (MG) e Crixás (GO), onde há registros de contaminação da água subterrânea por arsênio (As). Há também registros de contaminação das águas subterrânea e superficial por As em municípios da Bahia e de Minas Gerais, por exemplo, resultantes da mineração de manganês (FERNANDES e ARAÚJO, 2016). De acordo com estes autores, tem-se casos de contaminação de solos e água subterrânea em locais onde havia exploração de chumbo (Pb), causando dezenas de mortes em municípios da Bahia.

Áreas de mineração de Pb, zinco (Zn) e prata (Ag) na região do Alto Vale do Ribeira (SP) são exemplos de locais que foram explorados por atividade de mineração e posteriormente constatados altos níveis de As e outros metais potencialmente tóxicos presentes no solo e na água (SAKUMA, 2004). Os rejeitos de mineração e a escória de fundição, dispostos diretamente sobre o solo sem nenhuma proteção contra a lixiviação destes contaminantes para as águas superficiais e para o próprio solo, causou a contaminação do rio Ribeira de Iguape (GUIMARÃES e SÍGOLO, 2008; RODRIGUES et al., 2012; TEIXEIRA et al., 2020) e do complexo estuarino lagunar Iguape-Cananéia (MAHIQUES et al., 2009; TRAMONTE et al., 2016; TRAMONTE et al., 2018), bem como a contaminação do solo (KUMMER, 2008; KASEMODEL et al. 2016; KASEMODEL et al. 2019). Esses passivos também geraram a contaminação da população local (PAOLIELLO et al., 2002; CUNHA, 2003).

Tendo em vista a contaminação causada por atividades de mineração, será abordada neste trabalho a contaminação de solos com As e Pb, que são altamente tóxicos. O As é um metaloide presente naturalmente no meio físico e exposto aos seres humanos de forma natural, devido a formações geológicas, como rochas vulcânicas, sedimentares e solos, ou por atividades humanas, como é o caso da mineração (RAHAMAN et al., 2021). De acordo com Ravenscroft et al. (2019 apud RAHAMAN et al., 2021), a contaminação de águas subterrâneas por As já foi identificada em mais de 100 países, no entanto, as regiões em que mais há notificações são os continentes sul americano e asiático. A exposição humana ao As é responsável por causar doenças neurológicas, doenças de pele, câncer de diferentes tipos, além de doenças cardiovasculares, diabetes mellitus, doenças respiratórias crônicas entre outras, que em geral são passíveis de prevenção (RAHAMAN et al., 2021; WHO, 2021a).

A problemática envolvendo a contaminação de solos e águas subterrâneas com Pb se assemelha ao que ocorre com o As. Segundo McConnell et al. (2018 apud FRANK et al., 2019), esse metal é explorado desde o período do Império Romano e existem registros de envenenamento com Pb datados de mais de 2500 anos até os dias atuais (HERNBERG, 2000 apud FRANK et al., 2019). Pesquisas tem demonstrado os danos à saúde humana causados pelo Pb, podendo-se citar efeitos no sistema nervoso, problemas cardiovasculares, como hipertensão, problemas renais, problemas no sistema imunológico, efeitos hematológicos, como a redução de glóbulos vermelhos no sangue, disfunções na reprodução e no desenvolvimento do corpo humano, além de câncer (USEPA, 2013).

Frank et al. (2019) organizaram uma base de dados compilando estudos relevantes que quantificavam informações sobre a concentração de Pb nos solos dos Estados Unidos e observaram que amostras de solo coletadas em áreas residenciais urbanizadas tinham concentrações médias três vezes maior do que amostras de solos coletadas em áreas residenciais não urbanizadas e associaram à idade das zonas urbanizadas, que possuem períodos maiores de atividades industriais ao longo dos anos e áreas de *brownfields*.

Existe uma pressão cada vez mais urgente por parte de autoridades internacionais e nacionais, comunidades afetadas, organizações ambientalistas e população para que os impactos negativos causados pelas atividades de mineração sejam reduzidos ou mitigados. Com relação às contaminações do solo e das águas por substâncias tóxicas, que podem trazer consequências irreversíveis a longo prazo à saúde humana e ao meio ambiente, deve-se ter especial atenção. Neste contexto, diversas tecnologias de remediação de solo contaminado com metais e metaloides têm sido desenvolvidas.

Nos casos de contaminação por As e Pb, tendo em vista a alta toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente, é crucial a recuperação das áreas afetadas por atividades minerárias que geram esse tipo de passivo. As técnicas de remediação de solo podem ser aplicadas *in situ*, isto é, no local em que ocorre a remediação, ou *ex situ*, quando o solo contaminado é removido e levado até a central onde é realizado o tratamento. De acordo com Tavares (2013), a tendência mundial, tanto para tratamento de solo quanto de água subterrânea, é para o uso de tecnologias *in situ*, que são menos prejudiciais ao meio ambiente, visto que as técnicas *ex situ* requerem a escavação do solo e transporte para tratamento, tornando-se mais onerosas ecológica e economicamente.

Existem diferentes métodos de remoção de elementos potencialmente tóxicos do solo, como tratamentos químicos, físicos e biológicos. Os tratamentos físicos mais conhecidos são a separação por lavagem do solo (baixa eficiência para remoção de metais potencialmente tóxicos e metaloides), dessorção térmica (eficiente apenas para alguns metais, como mercúrio – Hg) e substituição de solo contaminado por limpo (altamente eficiente na remoção de metais potencialmente tóxicos), no entanto estes se tornam inviáveis por possuírem alto custo para aplicação e/ou demandarem de longos períodos (GHOLIZADEH e HU, 2021).

Estão entre os tratamentos químicos, a vitrificação, que eleva a temperatura do solo contaminado até 2000 °C fazendo com que os contaminantes se volatilizem, a fixação química, o método eletrocinético e a lixiviação química, por exemplo. Em todos os casos, os custos das técnicas são elevados devido ao gasto energético para elevação da temperatura e aos valores dos produtos químicos aplicados e posterior tratamento dos resíduos gerados, de acordo com Gholizadeh e Hu (2021). Além disso, o solo pode apresentar mudanças significativas em suas características, impedindo, por exemplo, o crescimento de vegetação posteriormente ao tratamento.

O tratamento biológico de solos contaminados com elementos potencialmente tóxicos é relativamente simples e envolve o uso de bactérias ou fungos no ambiente, apresentando boa eficiência de remoção. A seleção do microrganismo deve ser feita com base nas características do meio ambiente e dos contaminantes presentes na área em que este será inserido, por isso, a maior parte dos custos estarão concentrados no processo de criação das condições de incubação. Há, por fim, o tratamento por fitorremediação, que consiste em remover os metais do solo, acumulando-os na estrutura das plantas, ou transformá-los em substâncias menos tóxicas na rizosfera. Este é um dos métodos de remediação de solo mais promissores por ter custos menos elevados e boa eficiência de remoção dos contaminantes, no entanto, deve haver um estudo aprofundado quanto ao tipo de planta a ser utilizada, considerar o tempo gasto para crescimento das plantas, além dos custos de retirada e disposição final das plantas (GHOLIZADEH e HU, 2021).

Dentre os métodos de remediação de solo mais usuais aplicáveis à contaminação por metais potencialmente tóxicos e metaloides, estão a solidificação ou estabilização, que promove a imobilização dos contaminantes no solo, mas não os removem, e a fitorremediação, que consiste na utilização do crescimento de espécies específicas de vegetais para remover ou

reduzir a níveis aceitáveis as concentrações dos contaminantes no solo através da absorção pelas raízes (TAVARES, 2013).

Uma técnica para imobilização de elementos potencialmente tóxicos é a aplicação de biocarvão no solo. O biocarvão é o carvão produzido a partir da biomassa pirolisada, ou seja, queimada na ausência de oxigênio e possui característica adsorvente tanto para contaminantes orgânicos quanto inorgânicos (BIAN et al., 2013 apud PUGA, 2015), tal como o carvão ativado, porém apresenta menor custo para produção, porque requer temperaturas menos elevadas, além de ter matéria-prima obtida a partir de recursos renováveis, como mencionado por Guillhen (2018). A produção de biocarvão é também uma alternativa eficaz no sequestro de carbono da atmosfera, de acordo com Lehmann (2007), mais do que alternativas como o plantio de florestas, por exemplo, que pode liberar carbono eventualmente em situações como incêndios florestais, hipótese que é descartada no caso do biocarvão. Estima-se que cerca da metade do carbono que circula nas plantas anualmente pode ficar retido no biocarvão produzido a partir delas, resultando em uma redução de emissão de dióxido de carbono (CO₂). Ou seja, o carbono que seria liberado para a atmosfera em um curto período, pela decomposição da planta ao final do seu ciclo de vida, ficará contido na biomassa pirolisada por muito mais tempo, visto que o período de decomposição desta é muito mais longo.

Nos últimos anos, muitas pesquisas vêm sendo realizadas no âmbito da agronomia constatando o aumento na produtividade do plantio, no uso dos nutrientes pelos cultivos e consequentemente no crescimento e na produção de biomassa em diferentes tipos de plantios cuja fertilização é potencializada acrescentando-se biocarvão no solo, conforme destacado por Maia et al. (2011). De acordo com Lehmann (2007), a mistura de biocarvão em fertilizantes ou adubos retém o escoamento dos fertilizantes e consequentemente contribui para a eficiência do seu uso, ademais, melhora a estrutura dos solos. Existe uma rede de estudos de aplicação de biocarvão na agricultura em diferentes biomas brasileiros realizada pela Embrapa, incluindo o Cerrado, a Amazônia, a Mata Atlântica e zonas de transição. No Cerrado, por exemplo, a aplicação de biocarvão vem sendo estudada desde 2006 em solos de texturas variadas, avaliando-se a combinação de diferentes doses de biocarvão misturadas a fertilizantes sintéticos. A conclusão é que o biocarvão tem efeitos drásticos no aumento da produtividade de soja e arroz sequeiro (MAIA et al., 2011).

Apesar da aplicação mais difundida na agronomia, o uso do biocarvão para remediação de solos contaminados por elementos potencialmente tóxicos vem sendo desenvolvido

empregando diferentes matérias-primas na sua produção, como lodo de tratamento de esgoto, bagaço de cana de açúcar, esterco de animais, resíduos de agricultura, porção orgânica do resíduo sólido municipal, resíduo de poda, lascas de madeira, entre outros. Ademais, as pesquisas variam bastante quanto aos contaminantes a serem tratados.

2. OBJETIVOS

O presente estudo visa realizar uma revisão bibliográfica abordando a problemática dos solos contaminados com As e Pb em áreas de mineração de metais não ferrosos, bem como mostrar a viabilidade da remediação dessas áreas utilizando biocarvão produzido com resíduos orgânicos. Objetiva-se também expor as eficiências atingidas na remoção dos contaminantes citados nos diferentes estudos existentes na literatura.

3. JUSTIFICATIVA

A realização da presente pesquisa é justificada por abordar a problemática dos grandes impactos ambientais negativos relacionados à atividade de mineração, tanto em áreas já descomissionadas, quanto em áreas onde ainda há atividade minerária. A abordagem tem foco na contaminação de solos por elementos altamente tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, o As e o Pb, e demonstra a importância da recuperação de áreas afetadas pela mineração.

O trabalho também traz a ascensão do uso do biocarvão na remediação de áreas contaminadas por elementos potencialmente tóxicos, apresentando as diversas aplicações já experimentadas seja em escala laboratorial ou em campo. São apresentadas experiências com diferentes materiais orgânicos na produção do biocarvão, demonstrando que a técnica pode ser uma solução para destinação final de resíduos, estando dentro do contexto da economia circular.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Contaminação por resíduos de mineração de minerais metálicos não ferrosos

A contaminação de solos por As em áreas de mineração é recorrente devido ao fato deste metaloide ser subproduto do tratamento de minérios de cobre (Cu), Pb, cobalto (Co), dentre outros (CETESB, 2021).

Um estudo na Província de Hunan na China mostrou que a região, rica em jazidas de minerais metálicos não ferrosos, possui um histórico de mineração há mais de 2700 anos, como é o exemplo da mina de Pb e Zn Shuikou Mountain, inaugurada em 1896. Esse histórico gera um passivo de contaminação por metais potencialmente tóxicos e metaloides que afeta a saúde da população. A Província de Hunan também é um polo de produção agrícola de arroz, e já foi constatada a presença de As, cádmio (Cd) e Pb em amostras de solo e de arroz integral (FAN et al., 2017). Fan et al. (2017) realizaram um estudo por meio da coleta de amostras de arroz e de solo de três minas em cidades diferentes de Hunan e analisaram as concentrações de As, Cd, manganês (Mn), Pb e antimônio (Sb). Foram calculados os Fatores de Transferência (FT) de metais potencialmente tóxicos e metaloides do solo para o corpo humano por meio de ingestão de vegetais, a média de ingestão diária de arroz proveniente de áreas contaminadas, o risco não-carcinogênico e o risco carcinogênico. Dentre os resultados obtidos, os autores encontraram a concentração média de As três vezes maior do que a concentração máxima aceitável (CMA) determinada pela U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). A concentração média de Pb manteve-se inferior à CMA, porém acima dos valores de *background* do solo da região. A média de consumo diário de arroz integral proveniente dessas áreas sugere que há um risco de efeitos não-carcinogênicos à saúde causados pela combinação da exposição a diferentes elementos potencialmente tóxicos (FAN et al., 2017).

O Pb está presente na natureza, principalmente devido a atividade antrópica. Dentre esta atividade, destaca-se à mineração e fundição, além de usos como aditivo de combustíveis fósseis, tintas de parede e fertilizantes agrícolas (SWARINGEN et al., 2021).

Existem diversos estudos sobre a concentração de Pb no organismo humano relacionado ao meio em que vivem, de acordo com a USEPA (2020 apud SWARINGEN et al., 2021) os níveis de concentração de Pb no sangue de crianças estadunidenses decresceram 95% comparando-se os períodos de 1976 a 1980 e 2015 a 2016, isso se deve às várias medidas tomadas pelos governos estaduais e federal para redução da exposição de crianças ao Pb,

como a regulamentação de fabricação de tintas com Pb. No entanto, áreas em que os indivíduos são expostos continuamente ao Pb, como comunidades próximas a mineração, os níveis desse elemento no sangue costumam ainda ser altos, como é o caso de zonas rurais na China próximas a indústrias de mineração. Bello et al. (2016 apud SWARINGEN et al., 2021) mostraram que 86% das amostras de sangue de 379 crianças residentes nessas áreas apresentaram concentração de Pb acima de $15 \mu\text{g dL}^{-1}$.

4.1.1. Arsênio

O As é um semimetal (metaloide) presente naturalmente na superfície terrestre e liberado para o ambiente por meios naturais ou antropogênicos, devido à ampla utilização em atividades econômicas, como na fabricação de ligas não ferrosas e semicondutores, na produção de vidro, na qual utiliza-se ácido arsênico e trióxido de arsênio, combustão de carvão e madeira e, como já mencionado, na mineração de metais não ferrosos (CETESB, 2021). O As se apresenta de diversas formas, sendo essas divididas em inorgânicas, como é o caso do trióxido de arsênio e o arseniato – As(III) e As(V), respectivamente – e orgânicas, como o íon monometilarsônico (MMA) e o íon dimetilarsínico (DMA), sendo que, de acordo com Wang et al. (2021), as formas inorgânicas são mais prejudiciais aos seres vivos.

O As no solo se complexa com óxidos de ferro (Fe), magnésio (Mg) e alumínio (Al) se apresentando de forma insolúvel. Porém, na água subterrânea, é mais comumente encontrado na forma As(III) que tem mais mobilidade, portanto, pode ser lixiviada da fase sólida para a fase líquida, isso ocorre quando o solo está sob condições de redução; quanto maior o pH do solo, maior a concentração de As dissolvido na água subterrânea (CETESB, 2021).

O As está presente nos alimentos e na água potável em concentrações traço, mas quando ingeridos em concentrações maiores e por vários anos, causa danos irreversíveis à saúde humana. A ingestão de água contaminada com As em concentrações de até $50 \mu\text{g L}^{-1}$, por exemplo, aumenta o risco de câncer de pulmão, bexiga e pele (CETESB, 2021). A Tabela 1 mostra os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 420/2009. Os valores de referência de qualidade para solo devem ser determinados por cada estado.

Tabela 1 – Valores orientadores de qualidade de solo e água subterrânea quanto à presença de substâncias químicas: arsênio (As)

Substância	Solo (mg/kg de peso seco)				Água subterrânea (µg L ⁻¹)
	Prevenção	Investigação			
		Agrícola	Residencial	Industrial	
Arsênio	15	35	55	150	10*

* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde

Fonte: CONAMA (2009), adaptado

Bari et al. (2020) analisaram o fracionamento geoquímico e a mineralogia do As em solos de três minas abandonadas em Nova Gales do Sul, na Austrália, áreas normalmente ricas sem sulfetos e metais, com pH que varia de acordo com o tamanho das partículas, em frações de menor diâmetro, o pH é menor, mas em geral os solos apresentam característica ácida (pH de 4,57 a 5,10), devido a oxidação de metais de sulfeto ou drenagem ácida de mina (DAM).

A capacidade de troca catiônica (CTC) média dos solos é de $2,54 \text{ cmol kg}^{-1}$ e esta aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Determinou-se a distribuição de elementos em baixas concentrações de acordo com o tamanho das partículas do solo, observando-se que a concentração aumenta nas frações mais finas de solo, o que é atribuído à maior área de superfície, cargas negativas e aumento de minerais como Fe, Al, Mn e carbonatos. Ademais, aferiu-se por extração sequencial as frações de As ligadas a óxidos de ferro e alumínio amorfos e cristalinos, frações sorvidas, adsorvidas e residuais no solo, constatando-se que há prevalência de As sorvido nas frações mais finas de solo, na fração residual nas partículas mais grossas, no entanto, a maior ocorrência de As foi observada ligada a óxidos cristalinos e amorfos de Fe e Al. Na análise mineralógica dos solos, foram identificados o mineral de arsenito férrico ($\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), arsenopirita (FeAsS), escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), trióxido de arsênio (As_2O_3) e quartzo (SiO_2).

4.1.2. Chumbo

O Pb é um metal encontrado na crosta terrestre em pequenas quantidades associado a minérios e liberado para a atmosfera por meio de fontes antropogênicas, como emissões de fundições e fábricas de baterias, e disposto sobre o solo, concentrando-se mais nas camadas superficiais, além de haver também a liberação para a água por meio de efluentes de indústrias siderúrgicas, por exemplo. Existem vários usos industriais deste metal, sendo que o

Pb metálico é usado em revestimentos de cabos e de peças automobilísticas, lâminas de proteção de raios X, enquanto os óxidos de Pb são usados na fabricação de baterias elétricas, componentes para borracha, vitrificação, entre outros. Segundo a CETESB (2021), a forma mais comercializada do Pb é a galena (sulfeto de chumbo).

Swaringen et al. (2021) sumarizaram as principais fontes de ingresso do Pb no organismo, dividindo-as em três tipos de fontes: aquelas advindas do meio ambiente em que se vive, como as poeiras industriais que chegam até áreas urbanas, paredes pintadas com tintas à base de Pb, encanamentos com ligas de Pb, gasolina aditivada com Pb, entre outros; fontes ocupacionais, que expõem trabalhadores da construção civil, pintores, mineiros de Pb, encanadores, fabricantes de vidros e cerâmicas etc.; e exposição por hobbies que baseiam-se em trabalhos envolvendo fontes de Pb, como reformas domésticas e de automóveis, fabricação de utensílios de pesca e outras atividades citadas como fontes ocupacionais que podem também serem desenvolvidas como hobbies.

A Tabela 2 mostra os valores orientadores para o Pb em solo e água subterrânea, segundo a Resolução CONAMA 420/2009.

Tabela 2 – Valores orientadores de qualidade de solo e água subterrânea quanto à presença de substâncias químicas: chumbo (Pb)

Substância	Solo (mg/kg de peso seco)				Água subterrânea (µg L ⁻¹)
	Prevenção	Investigação			
		Agrícola	Residencial	Industrial	
Chumbo	72	180	300	900	10*

* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde

Fonte: CONAMA (2009), adaptado

Os meios de acesso do Pb no organismo humano são principalmente via oral e inalatória, sendo que mais de 80% das doses diárias de Pb que entram no organismo são provenientes de alimentos e poeiras presentes na atmosfera. No corpo humano, o Pb ataca cérebro, rins, fígado e ossos causando danos aos sistemas neurológico, hematológico, gastrointestinal, cardiovascular e renal, apresentando sintomas como aumento da pressão sanguínea, anemia, cólicas, em concentrações acima de $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ (CETESB, 2021). De acordo com Moreira et al. (2004), a maior exposição de mulheres grávidas ao Pb está associada ao aumento da frequência de abortos e partos natimortos, no entanto, não existem dados quantitativos consistentes a respeito da dose-efeito na reprodução feminina. Segundo a Agência

Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) (apud CETESB, 2021) os compostos inorgânicos de Pb são prováveis cancerígenos para o ser humano.

Segundo Swaringen et al. (2021), o Pb no organismo de crianças é mais facilmente absorvido do trato intestinal para o sangue, portanto, as medidas de prevenção adotadas nas últimas décadas em países desenvolvidos têm se concentrado na não exposição de crianças.

Um exemplo nacional de contaminação por Pb é o caso do Vale do Ribeira na região dos estados de São Paulo e Paraná, local em que durante várias décadas comportou várias minas de Pb e Zn e uma usina de refino próximo ao rio Ribeira do Iguape por cerca de 50 anos, até o ano de 1995, quando a atividade se encerrou completamente (PAOLIELLO et al., 2002). O rejeito do beneficiamento foi lançamento diretamente no rio Ribeira de Iguape até o ano de 1991, quando foram construídas bacias de contenção de rejeito. Esses rejeitos ficaram expostos aos agentes intempéricos até o ano de 2006 (KASEMODEL, 2017). Além da disposição de elementos potencialmente tóxicos no rio e no solo, a partir da disposição inadequada dos rejeitos, durante todo o funcionamento das minas, foram emitidos para a atmosfera materiais particulados provenientes das atividades de mineração, material este que se depositou sobre o solo nas regiões adjacentes (CUNHA, 2003).

Na região do Vale do Ribeira, além da contaminação gerada pela disposição inadequada do rejeito, também ocorreu à contaminação pelo lançamento de escórias de fundição enriquecidas por elementos potencialmente tóxicos no rio Ribeira de Iguape e por sua disposição diretamente no solo (KASEMODEL, 2017).

Apesar do encerramento das atividades industriais, muitas famílias de trabalhadores das minas e da usina seguiram vivendo na região com o passivo ambiental. Paoliello et al. (2002) analisaram amostras de sangue de adultos e crianças residentes da Vila Mota e Capelinha, regiões mais próximas da usina de beneficiamento e fundição do minério de Pb, e do entorno. Para os moradores de Vila Mota e Capelinha, obtiveram mediana de 11,25 µg de Pb para dL de sangue, enquanto para moradores das outras regiões a mediana foi 4,40 µg dL⁻¹. Vale ressaltar que não existe nível seguro de concentração de Pb no sangue, visto que mesmo as concentrações inferiores a 5 µg dL⁻¹, que já foram consideradas seguras, podem causar danos como redução da inteligência em crianças, dificuldade comportamentais e problemas de aprendizado, de acordo com WHO (2021b).

Cunha (2003) também analisou o sangue de crianças com idade entre 7 e 14 anos residentes do Vale do Ribeira a fim de determinar a concentração de Pb, concluindo que todas as populações estudadas foram afetadas, e que as amostras de sangue de crianças residentes da

Vila Mota e Capelinha foram as que apresentaram resultados mais elevados, sendo que 60% apresentou concentração de Pb no sangue superior a $10,00 \mu\text{g dL}^{-1}$, enquanto em outras populações o percentual foi de 8%.

A mesma companhia responsável pelo beneficiamento e fundição do minério de Pb na região do Vale do Ribeira, também atuou em Santo Amaro, na Bahia, operando de 1960 até 2000, de acordo com Guerra et al. (2015). Em 1980 foi realizado um estudo por Silvany-Neto et al. (1989) com crianças residentes num raio de 900 m da área de fundição. O nível de referência utilizado à época indicava que 98% das amostras não deveriam ultrapassar a concentração de $35 \mu\text{g dL}^{-1}$ ($1,68 \mu\text{mol L}^{-1}$), no entanto, este nível de concentração de Pb no sangue foi ultrapassado por 75% das amostras de 555 crianças testadas. A média de concentração no sangue das crianças testadas foi de $2,84 \mu\text{mol L}^{-1}$, variando entre 0,77 e $7,30 \mu\text{mol L}^{-1}$. No ano de 1985 foram testadas 250 crianças residentes na mesma área para concentrações de Zn protoporfirina (ZPP), um metabólito que está normalmente associado à deficiência de ferro no sangue e indicador de anemia, e foi realizado o mesmo teste de nível de Pb no sangue com 20% das crianças testadas. Foram analisadas 53 amostras de sangue de crianças, selecionadas aleatoriamente, e obteve-se que o mesmo valor de referência usado em 1980 ($35 \mu\text{g dL}^{-1}$ ou $1,68 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi ultrapassado por 41,3% das amostras. A média de concentração de Pb no sangue em 1985 foi de $1,77 \mu\text{mol L}^{-1}$, variando entre 0,14 e $7,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ (SILVANY-NETO et al., 1989). Apesar de terem sido tomadas medidas para redução da exposição dos moradores da região às fontes de contaminação, os autores atribuíram os níveis ainda altos de Pb no sangue das crianças à ressuspensão de materiais particulados provenientes da fundição na atmosfera, além de medidas de mitigação do problema aplicadas com pouca eficiência. Guerra et al. (2015) testaram amostras de sangue de crianças da região de Santo Amaro para a concentração de Pb em 2010 e 2011 e obtiveram medianas de $3,4 \mu\text{g dL}^{-1}$ em 2010 e $1,72 \mu\text{g dL}^{-1}$ em 2011, mostrando uma eficiência, em algum nível, nas medidas tomadas a fim de reduzir a exposição das pessoas às fontes de contaminação por Pb, como a pavimentação de solos contaminados e campanhas educacionais de conscientização da população para redução do contato direto com as fontes do contaminante. No entanto, como mencionado anteriormente, não existe nível seguro para concentrações de Pb no sangue.

4.2. Biocarvão

Algumas das características do biocarvão cruciais para que ele seja capaz de imobilizar e/ou remover metais ou metalóides do solo são a porosidade e a área superficial; quanto maiores,

mais elevada será a eficiência na remoção de elementos potencialmente tóxicos do solo. Li et al. (2017) destacam que os poros são formados no biocarvão devido ao processo de pirólise, que causa desidratação na biomassa, podendo ter tamanhos amplamente variáveis, entre nano, micro e macroporos ($<0,9$ nm, <2 nm e >50 nm, respectivamente). Na maior parte dos casos, temperaturas de pirólise mais elevadas formam poros maiores e consequentemente, maiores áreas superficiais, no entanto os autores apontam que o contrário também pode acontecer, pois devido às altas temperaturas, as estruturas dos poros podem ser destruídas. Além disso, a matéria-prima do biocarvão também influencia diretamente nessas duas características, por exemplo, o biocarvão produzido com esterco tem porosidade e área superficial menores do que aquele produzido com biomassa de plantas (JOSEPH et al., 2007 apud LI et al. 2017).

O pH do biocarvão em geral é alcalino, mas pode variar de acordo com a temperatura de pirólise e a matéria-prima. Foi observado que o biocarvão produzido com madeira de carvão, palha de milho, palha de trigo e lodo de esgoto em baixa temperatura de pirólise (350 a 600°C) apresenta pH majoritariamente ácido (NGUYEN et al., 2010; ZHANG et al., 2015 apud LI et al. 2017), enquanto o biocarvão produzido em temperaturas mais altas (por volta de 700°C) apresenta pH mais alcalino. Isso se deve ao maior teor de cinzas, ao aumento de bases catiônicas e carbonáceas no biocarvão e diminuição de grupos funcionais ácidos, como a carboxila (COOH). Al-Wabel et al. (2013 apud LI et al., 2017) mostraram que um aumento de 200 para 800°C na temperatura da pirólise na produção de biocarvão de resíduo de conocarpus – resíduo nativo americano – causou aumento na massa molar de grupos funcionais básicos e redução da massa molar de grupos funcionais ácidos, resultando em um aumento do pH do biocarvão de 7,37 para 12,4.

Outra característica do biocarvão que influencia na eficiência de remoção de contaminantes como os metais, é a concentração de minerais como potássio (K), cálcio (Ca), fósforo (P) e Mg. Os íons desses minerais interagem com os dos metais e podem levar aos processos de troca iônica ou precipitação, o que reduz a disponibilidade dos metais no meio. Essa disponibilidade de elementos é também controlada através da temperatura de pirólise e da matéria-prima de produção do biocarvão (LI et al., 2017).

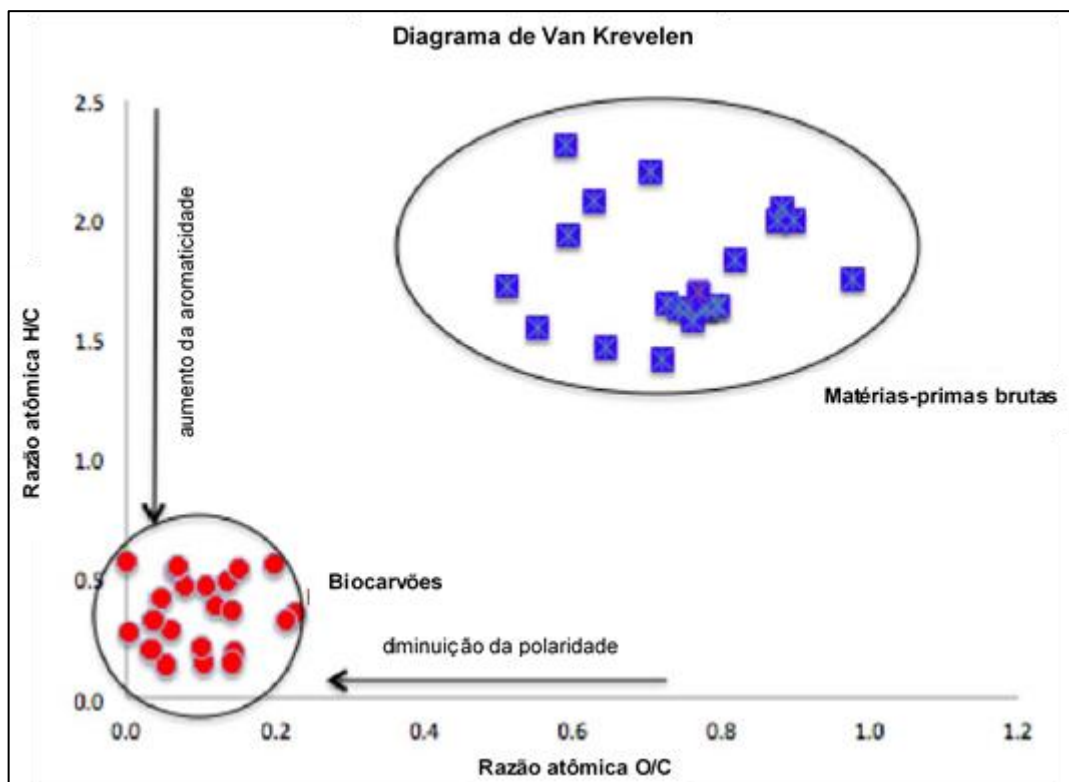
4.2.1. Produção de biocarvão

O biocarvão é um subproduto de conversão termoquímica, em alta temperatura e sob oxigenação controlada, de biomassa carbonácea como resíduo agrícola, resíduos florestais, adubo, lodo ativado, entre outros (LEHMANN et al., 2009 apud OLIVEIRA et al., 2017). As

aplicações do biocarvão são amplas devido às suas características diferenciadas como área de superfície específica ampla, alta capacidade de absorção, microporosidade e capacidade de troca iônica elevadas. Essas características são dadas pela matéria-prima utilizada para produção do biocarvão e pelas condições adotadas nos processos de pirólise, gaseificação ou torrefação (OLIVEIRA et al., 2017).

A produção de biocarvão por meio de pirólise com um tempo mais longo de residência na ausência de O_2 resulta em um rendimento superior (30%) àquele resultante de pirólise rápida (12%) ou gaseificação (10%), referente à taxa de conversão da massa de biomassa em massa de biocarvão. No processo da pirólise, a matéria orgânica é decomposta em basicamente três fases, o biocarvão como a parte sólida, bio-óleo (produto condensado resultante da pirólise) e os gases não condensáveis como CO , CO_2 , CH_4 e H_2 . A temperatura da pirólise influencia na taxa de remoção de carbono, hidrogênio e oxigênio da biomassa, resultando em diferentes razões H/C e O/C no biocarvão. O biocarvão produzido em temperaturas mais elevadas tem essas razões inferiores do que quando produzido em temperaturas mais baixas, resultando em redução da polaridade e aumento na aromaticidade, que juntamente com o aumento de teor de C, eleva a estabilidade potencial do biocarvão (WINDEATT et al., 2014 apud OLIVEIRA et al., 2017). O diagrama de Van Krevelen, apresentado na Figura 3, correlaciona a diminuição das razões H/C e O/C com a mudança na aromaticidade e na polaridade.

Figura 3 – Diagrama de Van Krevelen comparando as razões H/C e O/C da matéria-prima e do biocarvão



Fonte: Oliveira (2017), adaptado

Além de aumentar a aromaticidade e reduzir a polaridade, o aumento da temperatura de pirólise também eleva a área superficial do biocarvão, o que o torna mais passível de remoção de contaminantes. O biocarvão é frequentemente provido de superfície com cargas positivas e negativas; as negativas contribuem com o aumento da CTC do solo, enquanto as cargas positivas fazem com que o solo tenha maior capacidade de troca aniônica (CTA), isto ocorre quando a temperatura de produção do biocarvão é mais baixa, que produz superfícies com mais grupos funcionais de oxigênio, colaborando com a capacidade de remoção de poluentes inorgânicos (WINDEATT et al., 2014 apud OLIVEIRA, 2017). Assim, o biocarvão pode ser empregado tanto na remoção de Pb como na remoção de As.

4.2.2. Biocarvão na remediação

O uso do biocarvão no Brasil foi iniciado, ao que se tem registro, nas Terras Pretas de Índios, conhecidas por apresentarem alta fertilidade e coloração escura quando comparadas aos solos adjacentes. O que faz com que suas características físico-químicas sejam distintas é a aplicação de carvão pirolisado, aumentando o percentual de carbono no solo (NOVOTNY et al., 2009 apud MAIA et al., 2011).

O biocarvão produzido em temperaturas elevadas ($> 500^{\circ}\text{C}$) possui maior área superficial, microporosidade e hidrofobicidade, portanto, é mais susceptível a remover poluentes orgânicos do solo (AHMAD et al., 2014 e KEILUWEIT et al., 2010 apud OLIVEIRA, 2017), enquanto o biocarvão parcialmente carbonizado, produzido em temperaturas menores ($<500^{\circ}\text{C}$), possui maior teor de carbono orgânico dissolvido e é formado por mais grupos hidroxila, baixas porosidade e razão C/N, o que o torna apropriado para a remoção de poluentes inorgânicos. Dentre os principais poluentes inorgânicos no solo, destacam-se os elementos potencialmente tóxicos, que em determinadas doses são tóxicos para o meio ambiente e para a saúde humana. Sorção por meio de troca iônica é o principal mecanismo de remoção dos elementos do solo com o biocarvão, no entanto, suas características físico-químicas, a ele atribuídas devido à temperatura de pirólise adotada no processo produtivo e tipo de matéria-prima, são responsáveis pela adsorção na matriz de seus poros, facilitando a redução dos metais a compostos mais estáveis (XIE et al., 2015 apud OLIVEIRA, 2017).

A matéria-prima de produção do biocarvão é essencial na eficiência de remoção de poluentes inorgânicos, tais como os metais potencialmente tóxicos e metalóides do solo. Beesley et al. (2010) mostraram que são mais eficazes para esta finalidade os biocarvões produzidos com lascas de madeira, lodo de esgoto, casca de coco e de semente de algodão e resíduos verdes em temperaturas inferiores a 550°C . A remoção e mobilização do As, por exemplo, tem um bom desempenho aplicando-se biocarvão derivado da madeira dura (madeira de árvores dicotiledôneas) no solo, o que ocorre devido ao alto teor de carbono orgânico dissolvido e alto pH do biocarvão. Já a remoção de Pb do solo apresentou alta eficiência (64 a 92 %) com a aplicação de biocarvão derivado de casca de coco e de lasca de madeira devido ao elevado valor de pH, sendo os principais mecanismos de remoção, a precipitação de forma de óxido e hidróxidos carbonáceos ou fosfato-silicatos, a complexação de superfície via troca eletrostática K^+/Na^+ e reação de grupos funcionais COOH e hidroxila (OH^-) para formar complexos (PARANAVITHANA et al., 2016).

Jun et al. (2020) experimentaram a aplicação de biocarvão de ramos podados de lichia em solo contaminado por elementos potencialmente tóxicos em área de mineração na província de Hunan, a fim de testar o acúmulo de Pb, Cd, As e Zn em plantas de girassóis. Os autores testaram diferentes taxas de aplicação de biocarvão no solo (2,5, 5,0 e 10,0%) e observaram que para o tratamento com taxa de aplicação de 5% de biocarvão obteve-se o maior acúmulo de As e Cd nas plantas, enquanto a taxa de aplicação que mais aumentou o acúmulo de Pb nas plantas foi a de 2,5%. Para o Zn, a aplicação de biocarvão de lichia em qualquer das

concentrações testadas reduziu seu acúmulo nas plantas. Foi comparado o acúmulo de elementos potencialmente tóxicos em cada parte da planta (raízes, caule, folhas etc.); a concentração acumulada dos elementos tóxicos aumentou nas folhas e nos receptáculos, enquanto nas raízes, caules e sementes ocorreu significativa diminuição.

Em relação à concentração de Pb, Cd, As e Zn presentes da rizosfera, esta diminuiu 40,6, 31,6, 35,4 e 30,8%, respectivamente, sob a aplicação de 10% de biocarvão no solo comparado à unidade de controle, na qual não houve aplicação de biocarvão no solo.

O estudo de Jun et al. (2020) concluiu que a adição de biocarvão no solo estimulou reações como troca iônica, precipitação e adsorção, fazendo com que a fitodisponibilidade de Pb, Cd, As e Zn se elevasse, o que é essencial para tratamentos de fitorremediação. O biocarvão foi importante no crescimento das plantas, aumentando a bioacumulação de Pb, Cd, As e Zn nas folhas e receptáculos, que são órgãos de respiração das plantas, nos quais há maior índice de dissipação de água.

O crescimento acelerado de produções agrícolas baseadas em agroquímicos fez com que houvesse um aumento nos poluentes orgânicos persistentes (POPs) e metais potencialmente tóxicos na cadeia alimentar e no ambiente. É comum a remoção desses poluentes das fases líquida e gasosa por meio de técnicas relativamente caras, como troca iônica, adsorção com carbono ativado, separação por membranas etc., que geram resíduos. Em contrapartida, o biocarvão é um material que vem sendo utilizado em substituição ao carvão ativado para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (OLIVEIRA et al., 2017).

Há estudos, como o de Lin et al. (2017 apud GHOLIZADEH e HU, 2021), que mostram que a produção do biocarvão composto com inorgânicos ou metais potencializa a remoção dos metais potencialmente tóxicos do solo devido ao aumento da superfície e da porosidade do biocarvão. Isso foi demonstrado na produção de biocarvão de palha de milho composto com permanganato de potássio e nitrato de ferro, que elevaram a área de superfície do biocarvão em mais de três vezes, o que possibilitou a remediação de um solo altamente contaminado com As(III) e As(V).

Shen et al. (2019) demonstraram o aumento da eficiência de remoção de Pb (23% para 74%) de um solo contaminado aplicando-se biocarvão de espiga de milho composto com óxido de magnésio, sendo que o tamanho da área de superfície aumentou praticamente 380 vezes.

No âmbito da agricultura, o biocarvão é vantajoso também por ter a capacidade de ligar compostos polares por meio de grupos funcionais de superfície carregados, imobilizando

elementos potencialmente tóxicos e agroquímicos da rizosfera em sua superfície e restringe sua mobilidade nas plantações (OLIVEIRA et al., 2017).

4.2.3. Mecanismos de remoção de elementos potencialmente tóxicos no solo por biocarvão

O tipo de mecanismo de remoção varia muito conforme o elemento a ser tratado (GHOLIZADEH e HU, 2021). Neste item são apresentados alguns dos métodos mais conhecidos e utilizados para tratamento e/ou remoção desses elementos potencialmente tóxicos no solo.

4.2.3.1. Complexação

De acordo com Gholizadeh e Hu (2021), a complexação de elementos potencialmente tóxicos ocorre quando a superfície do biocarvão possui grupos funcionais tais como hidroxila e COOH , portanto, a capacidade de complexação desses elementos pelo biocarvão aumenta proporcionalmente à concentração desses grupos funcionais.

É mostrado por Yang (2019 apud GHOLIZADEH e HU, 2021) que o biocarvão composto com ferro manganês e enxofre possibilita a interação de Pb com grupos carboxila e hidroxila formando um sólido complexo na superfície do biocarvão. De forma semelhante, o biocarvão produzido com óxido de manganês tende a remover As(III) e As(V) devido à alta afinidade do metaloide com os grupos funcionais do biocarvão composto (YU et al., 2017).

4.2.3.2. Interação eletrostática

Os cátions e ânions podem ser adsorvidos na superfície do biocarvão, devido à força de sorção entre eles e as cargas presentes na superfície do biocarvão, possibilitando a imobilização dos elementos no solo. Os sítios de cargas presentes no biocarvão variam de acordo com o pH, a temperatura de pirólise e adição ou não de aditivos na produção deste (DONG et al., 2011 apud GHOLIZADEH e HU, 2021).

Ahmad et al. (2016) pontuaram que a imobilização de contaminantes como o Pb no solo através da aplicação de biocarvão é possível devido à atração eletrostática que existe entre a superfície negativamente carregada do biocarvão e os íons de Pb carregados positivamente, deficientes em elétrons. Keiluweit et al. (2003 apud GHOLIZADEH e HU 2021) comentam

que o pH mais baixo leva à formação de sítios positivos, enquanto pH mais alto leva à formação de sítios negativos na superfície do biocarvão, além disso a produção do biocarvão em temperaturas superiores a 400°C gera mais sítios de carga, devido à formação de estruturas de grafeno e grupos funcionais contendo oxigênio.

4.2.3.3. Troca iônica

A presença de íons tais como Na^+ , Ca^{2+} e Fe^{2+} na estrutura da superfície do biocarvão é o que permite que haja a troca entre estes e os íons dos elementos potencialmente tóxicos. Para que ocorra a troca iônica, os íons presentes na superfície do biocarvão e presentes no solo devem ter raios iônicos semelhantes, assim ocorre uma reação química em que o íon presente no solo, mais prejudicial à saúde e ao meio ambiente, fica retido nos poros do biocarvão, enquanto o íon presente na superfície do biocarvão é liberado para o solo (GHOLIZADEH e HU, 2021). Mansoor et al. (2020) destacam que os biocarvões liberam Ca^{2+} e Mg^{2+} devido à alta CTC de sua superfície, trocando esses íons pelos íons metálicos dos contaminantes presentes no solo.

Um exemplo comum de reação de troca iônica é mostrado por Chen et al. (2020) ao aplicar biocarvão composto com silicato de cálcio hidratado em um solo contaminado com Pb. Os íons de Pb^{2+} ficam imobilizados nos poros do biocarvão enquanto os íons de Ca^{2+} , de raio iônico semelhante, presentes na superfície do biocarvão são liberados para o solo.

4.2.3.4. Precipitação

Chen et al. (2020) concluíram que a precipitação foi o principal mecanismo de remoção de Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II) de um solo com biocarvão de madeira de choupo composto com silicato de cálcio hidratado. Isso ocorre porque os íons fosfato na estrutura do aditivo reagem com os metais potencialmente tóxicos, fazendo com que precipitem na superfície do biocarvão composto.

Cao e Harris (2010) atribuíram a alta remoção de Pb de uma solução aquosa com biocarvões produzidos a diferentes temperaturas (100, 200 e 350°C) à precipitação devido à presença de P no biocarvão utilizado, que reage com o Pb formando minerais de fosfato estáveis. Os autores também apresentam resultados de precipitação de minerais resultantes da interação de calcita, presente no biocarvão, e Pb em ambiente alcalino.

4.2.3.5. Adsorção

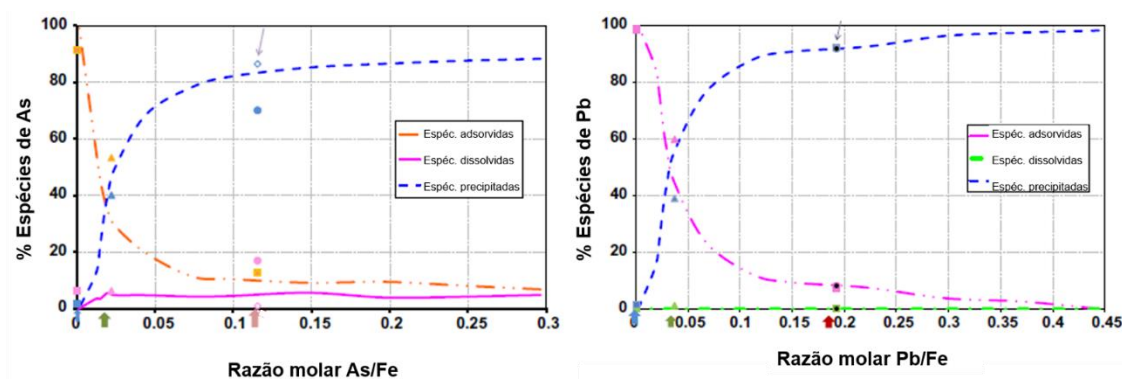
A adsorção pode ocorrer na superfície do biocarvão em uma ou múltiplas camadas, dependendo das características da superfície e da temperatura. O aumento da temperatura possibilita que os elementos potencialmente tóxicos adentrem às camadas mais profundas da superfície do biocarvão e, ao mesmo tempo, que ocorram mais reações químicas entre os elementos e os grupos funcionais existentes na superfície. Em geral, a adsorção física é monocamada, representada pela isoterma de Langmuir, enquanto a adsorção que envolve reações químicas é multicamada, descrita pelo modelo de isoterma de Freundlich (CAMPOS e ROSA, 2020 apud GHOLIZADEH e HU, 2021).

No caso da adsorção física, o elemento é preso nos poros do biocarvão e fica armazenado, sendo imobilizado no solo (PARANAVITHANA et al., 2016).

Um experimento realizado por Vaca-Escobar et al. (2012) comparou o desempenho da adsorção e da precipitação do As(V) na presença de Fe (goethita), Pb(II) e carbonato em solução. Verificou-se que minerais sólidos de Pb são preferencialmente formados quando comparados aos de As, devido as altas concentrações de Pb total nos solos contaminados por As. Neste trabalho foram usadas diferentes razões molares de As/Fe a fim de comparar o processo dominante em cada taxa de As/Fe.

Como pode-se observar no gráfico da esquerda da Figura 4, em razões As/Fe muito baixas ($<0,02$), o processo dominante é a adsorção do As à goethita, quando essa razão encontra-se por volta de 0,02, ambos os processos contribuem similarmente, mas à medida em que ela aumenta, tem-se uma contribuição muito superior do processo de precipitação. Nota-se pelo gráfico da direita da Figura 4 que o comportamento do Pb na presença de Fe acontece similarmente ao As, por isso, estes dois elementos são concorrentes quando se trata de processos de adsorção e precipitação (VACA-ESCOBAR et al., 2012).

Figura 4 – Gráficos de percentual de espécies de As e Pb em solução na presença de goethita de acordo com as razões molares As/Fe e Pb/Fe, respectivamente



Fonte: Vaca-Escobar et al. (2012)

4.2.3.6. Redução

A redução é a reação química na qual um íon deficiente em elétrons, ou seja, um cátion, recebe elétrons de outro elemento oxidante, o ânion, que possui cargas negativas para serem doadas. Um exemplo de redução de metal através do uso de biocarvão é dado por Li et al. (2017), que constata a redução de cromo (Cr) de Cr(VI) para Cr(III), em um meio com biocarvão de casca de carvalho, neste caso, após submetido à pirólise, o biocarvão apresentou percentual de oxigênio entre 8 e 12%, o que corrobora para a eficácia da redução.

Também há registros de redução de metais anteriormente à precipitação, como é o caso da redução de Hg^{2+} a Hg_2Cl_2 na presença de Cl^- e posterior precipitação na superfície do biocarvão (LI et al., 2017).

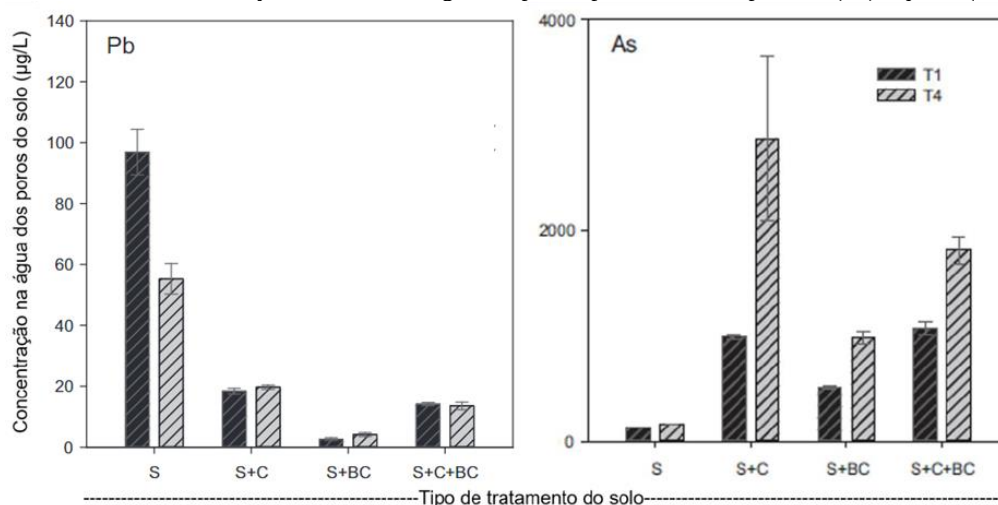
4.3. Remediação de solos contaminados com As e Pb: Estudos de caso

Lu et al. (2017) usaram biocarvões de palha de arroz e de bambu de duas granulometrias diferentes em um experimento de incubação para avaliar o efeito na mobilidade e distribuição dos metais Cd, Cu, Pb e Zn em um solo franco-arenoso proveniente de uma área de fundição de Cu. O processo de pirólise da produção de biocarvão de bambu consistiu em um tempo de retenção de 3 horas e temperatura máxima de 750°C, enquanto na produção do biocarvão de palha de arroz, o processo levou 30 minutos e a temperatura chegou a 500°C. Observou-se que a aplicação de biocarvão de palha de arroz no solo em uma taxa de 5% foi a mais eficaz na redução da concentração de elementos potencialmente tóxicos no solo, removendo 93% de Pb da água dos poros.

Em termos gerais, Lu et al. (2017) concluíram que o biocarvão de palha de arroz, que possui maiores teores de SiO_2 (dióxido de silício) e KCl (cloreto de potássio) e menor teor de lignina do que o biocarvão de bambu, teve resultados mais eficientes na imobilização e redistribuição dos elementos. Além disso, a maior taxa de aplicação de biocarvão (5%) e o menor tamanho das partículas ($<0,25$ mm) apresentaram melhores resultados na imobilização dos elementos potencialmente tóxicos do que a menor taxa de aplicação (1%) e maior tamanho de partículas (<1 mm). Os biocarvões de ambos os tipos de matéria-prima utilizados nesse estudo levaram a um aumento do pH do solo e consequente aumento de adsorção e complexação de cátions metálicos no biocarvão, reduzindo a mobilidade destes.

Beesley et al. (2014) realizaram um experimento laboratorial utilizando biocavão de resíduos de poda de pomares pirolisado a 500°C e resíduo do processo de produção de azeite de oliva, conhecido como “alperujo”, para imobilizar Cd, Cu, Pb e As de um solo coletado superficialmente no entorno de uma antiga mina de Ag em Madrid, Espanha. Neste estudo foram analisados quatro tipos de experimentos: solo de controle, sem adição de nenhum composto (S), solo com adição de 10% de biocarvão (S+BC), solo com adição de 10% do composto de alperujo (S+C) e solo com 5% de biocarvão e 5% de alperujo (S+C+BC). Analisou-se a água dos poros do solo para os parâmetros As, Cd, Cu, Pb, pH e carbono orgânico dissolvido (COD) em uma e em quatro semanas de tratamento. Observou-se, no geral, o aumento de pH e COD, o que ficou ainda mais evidente nos tratamentos de quatro semanas, e para As e Pb, objetos do presente trabalho, os resultados são mostrados na Figura 5.

Figura 5 – Gráficos de concentração de Pb e As na água dos poros após tratamentos por uma (T1) e quatro (T4) semanas



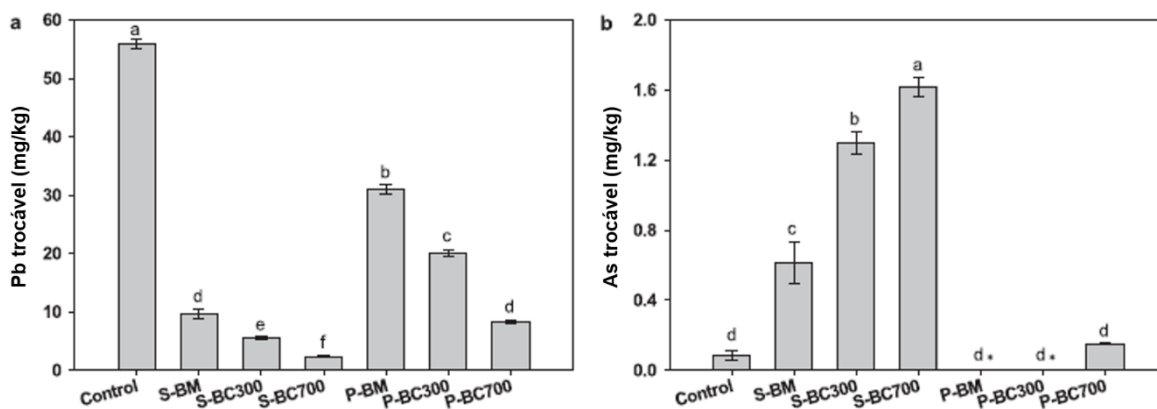
Fonte: Beesley et al. (2014), adaptado

Nota-se que houve uma redução muito significativa na concentração de Pb na água dos poros, assim como ocorreu para o Cd e Cu, o que significa que os compostos utilizados nos tratamentos, principalmente a combinação S+C+BC, foram eficazes na imobilização destes elementos. No entanto, o efeito reverso aconteceu com o As, especialmente quando na presença de alperujo, este foi liberado para a água do solo. Isso se explica devido às condições geoquímicas do solo na presença de P, que foi provido pelos compostos adicionados; o fosfato é quimicamente análogo ao As(V), portanto, o As foi liberado da superfície do solo devido à maior disponibilidade do P, sendo assim lixiviado para a água (BEESLEY et al., 2014).

A lixiviação do metaloide As para a água subterrânea pode ser controlada por meio do plantio de espécies vegetais que retêm os contaminantes da água dos poros, como a *Lolium perenne* L. usada no estudo de Beesley et al. (2014), cujo desenvolvimento, desde a germinação das sementes, foi expressivamente mais eficaz com os tratamentos envolvendo S+C+BC. Apesar dos resultados positivos nos casos dos elementos analisados, deve-se atentar às características geoquímicas do solo e realizar estudos de campo antes de se aplicar tratamento semelhante quando se envolve As.

Um comportamento parecido da mobilidade do As no solo com biocarvão foi observado por Ahmad et al. (2016), que trataram um solo agrícola contaminado com As e Pb utilizando biocarvão de palha de soja e de agulha de pinheiro. Os autores constataram o aumento do pH, da CTC e da condutividade elétrica do solo, com isso a eficiência de imobilização do Pb chegou a 95% com o biocarvão produzido a 700°C, porque os íons mais móveis do Pb precipitaram como hidróxido de Pb ou sofreram reações de troca iônica na superfície do biocarvão com Ca^{2+} e Mg^{2+} . O contrário ocorreu com o As, como pode ser observado nos gráficos da Figura 6, a mobilidade do As aumentou na presença de biocarvão.

Figura 6 – Níveis de Pb e As trocáveis no solo tratado com biocarvão de palha de soja (S-BM) e agulha de pinheiro (P-BM)



Legenda: S-BM: biomassa de palha de soja; P-BM: biomassa de agulha de pinheiro; X-BC-xxx: biocarvão da matéria prima X produzido à temperatura xxx°C; * concentração abaixo do limite de detecção (0,01 mg L⁻¹)

Fonte: Ahmad et al. (2016), adaptado

Os autores atribuem esta reação à relação proporcional que existe entre os íons mais móveis (trocáveis) do As com o pH e a CTC do solo; além disso, destacam o que já foi mencionado por outros autores aqui citados, que o As é quimicamente semelhante ao P e compete pelos sítios de adsorção do solo, neste caso, também ocorreu aumento da concentração de fosfatos no solo com a adição do biocarvão.

Dang et al. (2019) realizaram um experimento de aplicação de biocarvão de palha de arroz em um solo contaminado proveniente de um antigo depósito de resíduos próximo a uma mina de Pb e Zn na província de Thai Nguyen, no Vietnam. Também foi realizado o experimento misturando o biocarvão com apatita, um mineral do grupo fosfato, a fim de avaliar a diferença na imobilização de Cd, Pb e Zn. O biocarvão foi produzido a uma temperatura máxima que variou entre 340 e 550°C e triturado até um diâmetro inferior a 1 mm antes de ser misturado ao solo. Utilizou-se cinco combinações para realização das análises, apresentadas na Tabela 3 a seguir. Cada um dos tratamentos foi realizado por 30, 60 e 90 dias.

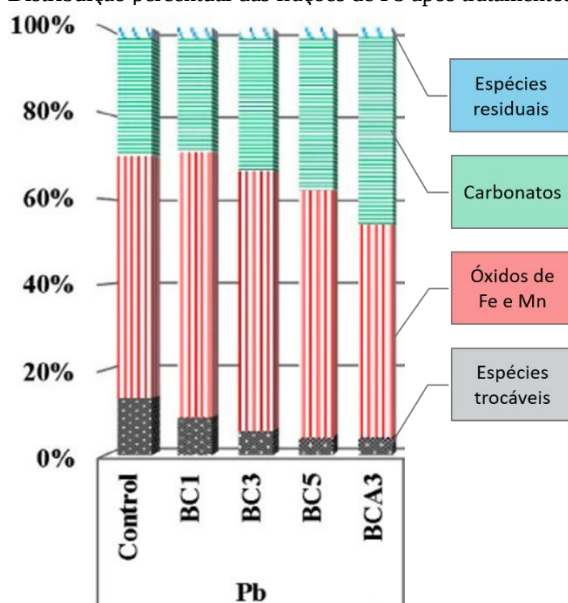
Tabela 3 – Especificação de cada tratamento realizado por Dang et al. (2019)

Identificação	Tratamento
Controle	solo sem alteração
BC1	solo + 1% de biocarvão
BC3	solo + 3% de biocarvão
BC5	solo + 5% de biocarvão
BCA3	solo + 3% de biocarvão + 3% de apatita

Após realizados os experimentos, notou-se que a adição de biocarvão e apatita elevaram tanto o pH quanto a condutividade elétrica no solo, além do aumento de carbono orgânico, o que é

esperado devido à adição de biocarvão. Outro importante resultado obtido foi a diminuição das formas mais instáveis de Pb, Cd e Zn; o tratamento sem alteração do solo apresentou as maiores concentrações, enquanto as menores foram no BC5 e BCA3 (DANG et al., 2019). A Figura 7 é um recorte dos resultados das análises de Pb, foco do presente trabalho, após 90 dias de experimentos, e apresenta o aumento dos percentuais das frações de óxidos de Fe e Mn e, principalmente, carbonatos após a aplicação de biocarvão e apatita no solo.

Figura 7 – Distribuição percentual das frações de Pb após tratamentos de 90 dias

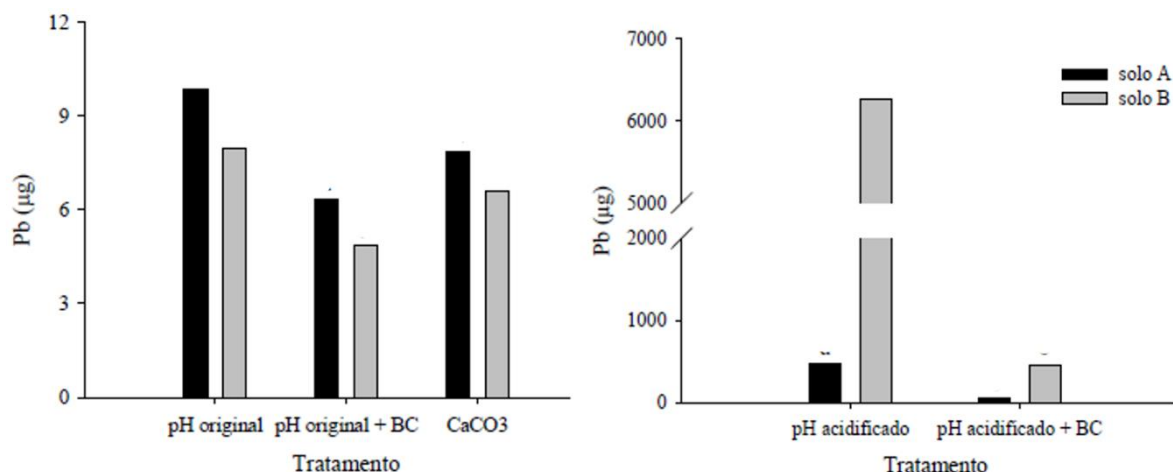


Fonte: Dang et al. (2019), adaptado

Portanto, concluiu-se que a adição de biocarvão de palha de arroz pura ou juntamente com apatita reduz a concentração de Pb em sua forma instável em mais de 50%, isso acontece devido ao ambiente alcalino criado, que favorece as ligações dos íons de Pb com Fe, Mn e carbonatos presentes no biocarvão.

Um trabalho nacional utilizando biocarvão em solo de área de mineração foi feito por PUGA (2015). A autora usou biocarvão produzido com palha de cana-de-açúcar para avaliar o efeito no pH, no fracionamento dos metais Pb, Cd e Zn e no crescimento de duas espécies vegetais (feijão de porco e mucuna preta) em um experimento em escala laboratorial utilizando dois solos, ambos de uma área de mineração de Zn localizada no município de Vazante (MG). Como resultado, o Pb foi o metal que apresentou menor mobilidade, se mostrando majoritariamente ligado a óxidos de Mn e a matéria orgânica, além disso, o biocarvão promoveu menos disponibilidade dos metais no experimento de lixiviação na presença de acidificação do solo, como mostrado na Figura 8, focada no Pb.

Figura 8 – Total de Pb lixiviado no experimento de Puga (2015) em função de cada tratamento



Fonte: PUGA, 2015, modificado

Foram realizados testes em cinco colunas de lixiviação: com o pH original dos solos A e B, adicionando-se biocarvão (BC), adicionando-se carbonato de cálcio (CaCO₃), acidificando-se o solo e com acidificação e adição de BC. Observa-se que nos três primeiros tratamentos mencionados (no gráfico da esquerda da Figura 8) há uma diminuição sutil do quantitativo total de Pb lixiviado do solo, no entanto, com o solo acidificado (gráfico da direita da Figura 8) o efeito do BC é muito expressivo, principalmente no solo B.

Dentre os tipos de remediação de solo com biocarvão, há uma variedade de estudos com biocarvão composto com aditivos que melhoram a imobilização de elementos potencialmente tóxicos. Uma referência neste âmbito, além de outras já mencionadas neste trabalho, é Shen et al. (2019), que usou óxido de magnésio (MgO) como aditivo em um biocarvão de espiga de milho e obteve resultados melhores na imobilização de Pb tratando com esse composto um solo contaminado do que no tratamento usando apenas o biocarvão. Observou-se aumento da área de superfície do biocarvão com adição de MgO e interação com os íons de Mg, levando à precipitação dos compostos formados na superfície do biocarvão. Houve aumento da imobilização do Pb no tratamento aplicando-se composto de biocarvão com MgO no solo, no entanto, o mesmo não foi observado no tratamento utilizando-se apenas o biocarvão de espiga de milho. Constatou-se a redução de 50% de Pb no lixiviado do solo quando da aplicação do composto.

Um estudo recente foi realizado por Lima et al. (2021) com o objetivo de avaliar a eficiência de sorção de As por um biocarvão produzido a partir da fração orgânica de resíduos sólidos municipais. Foram realizados experimentos utilizando soluções com diferentes concentrações de As e de biocarvão e posteriormente filtradas para determinação da concentração de As

adsorvida na superfície do biocarvão. Produziu-se dois tipos de biocarvão, a 500 e a 700°C, e os resultados mostraram uma maior capacidade de retenção de As pelo biocarvão produzido a 700°C, variando de 100 a 93,5% de remoção nas soluções com concentração de 0,5 a 100 mg de As por L, enquanto esse percentual ficou abaixo de 15% no caso do biocarvão produzido a uma temperatura de 500°C. Uma das razões para esse resultado é o aumento do pH do biocarvão que é elevado quando aumenta-se a temperatura de pirólise, o que é favorável para maior concentração de grupos funcionais na superfície do carvão, que auxiliam nos processos de imobilização do As. Os autores também concluíram que as condições apresentadas favoreceram a predominância da ocorrência dos mecanismos complexação e precipitação.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do presente estudo baseia-se na busca em diferentes bases acadêmicas tais como Web of Science, Scopus e Science Direct por artigos científicos voltados para os temas:

- remediação de solos contaminados por elementos potencialmente tóxicos com uso de biocarvão;
- contaminação do solo por As e Pb em áreas de mineração de minerais metálicos não ferrosos; e
- características geoquímicas do Pb e As no solo.

As buscas por materiais científicos para a elaboração da revisão bibliográfica se concentraram em resultados publicados a partir do ano de 2015, a fim de compilar o que há de mais atual dentro do tema.

As palavras-chaves mais utilizadas nas buscas foram em inglês, sendo elas:

contamination, soil, arsenic/As, lead/Pb, mining, biochar, remediation, mechanisms of metal removal soil biochar.

Os resultados foram classificados por relevância e, no caso de assuntos mais abrangentes, como o comportamento dos elementos no solo, não foi feita especificação de data para os resultados na busca por se tratarem de buscas por referências consolidadas, sendo selecionados títulos mais amplos ou que se relacionassem a contaminações por atividade de mineração.

A exibição de resultados quando inseridas até quatro palavras-chave na busca do Science Direct, base mais utilizada, foi na casa de milhares de artigos, destes milhares, a primeira triagem realizava-se pelos títulos exibidos na primeira página, sendo selecionados aqueles que apresentassem pelo menos duas das palavras-chave pesquisadas e/ou mais se aproximava do

tema pesquisado. Como uma terceira triagem, foram lidos os resumos dos artigos selecionados a fim de entender a dinâmica do trabalho. Deu-se preferência para utilização neste trabalho aquelas referências que apresentavam algum experimento de campo, e, em segundo lugar, experimentos laboratoriais.

Também foram usados resultados de buscas que não necessariamente se tratavam do tema da busca para encontrar outras fontes, por exemplo: artigo com foco no comportamento de antimônio comparado ao arsênio foi utilizado para encontrar fontes tratando de arsênio.

Ademais, os artigos resultados das buscas apresentam vastas referências bibliográficas no tema de remediação por biocarvão, por tanto, alguns autores e títulos citados também foram usados como direcionamento das pesquisas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presente pesquisa evidenciou a recorrência de contaminação do solo devido a atividades de mineração de minerais não ferrosos, como são os casos de Fan et al. (2017) que mostraram minas de Pb e Zn que deixaram passivos de solo contaminado com As, Cd e Pb, da contaminação de águas superficiais e subterrâneas e do solo na região de Vale do Ribeira em SP devido à mineração de Pb (KASEMODEL, 2017) ou de uma antiga área de mineração de Ag em Madrid, Espanha (BEESLEY et al., 2014).

Foi possível observar que o biocarvão pode ser empregado na retenção de elementos potencialmente tóxicos em antigas áreas de mineração. Foram encontrados estudos contendo diferentes tipos de emprego e de produção do biocarvão com a finalidade de remediar solos contaminados com esses elementos.

Observou-se uma lacuna no que se refere às pesquisas voltadas para o tratamento do As, algumas das fontes que foram acessadas evidenciaram uma maior dificuldade de se obter resultados satisfatórios em tratamento de solo contaminado com As utilizando o biocarvão, como é o caso do experimento de Beesley et al. (2014) ou de Ahmad et al. (2016), que detectou um efeito inverso do que seria esperado. O contrário é válido para o Pb, para o qual existem inúmeras pesquisas e no geral com resultados de altas eficiências na imobilização e remoção do metal, por exemplo, remoção de 74% de Pb no trabalho de Shen et al., (2019) de 95% no trabalho dos autores de Beesley et al. (2014) e redução de 50% nas formas mais instáveis do Pb no estudo de DANG et al. (2019).

Na elaboração do presente trabalho foram utilizadas cinquenta e duas referências no total. Analisando-se os principais assuntos abordados em todas elas – biocarvão, As, Pb e

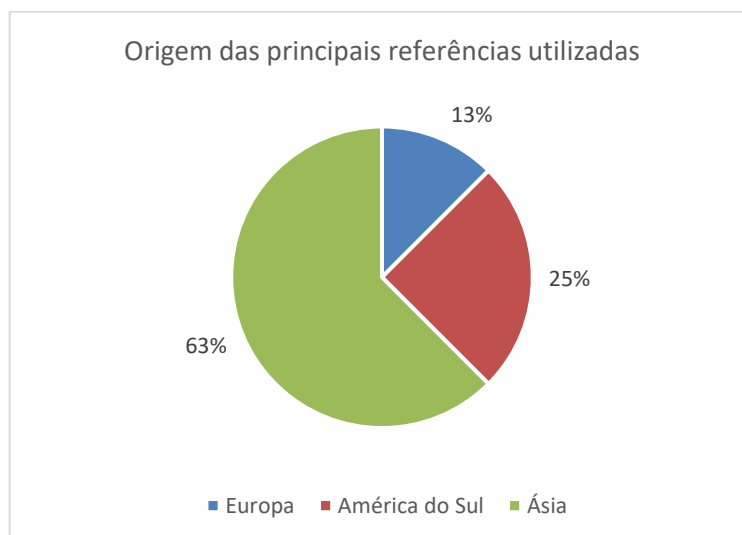
mineração – além de considerar à parte dados obtidos de fontes oficiais de órgãos governamentais, obteve-se a relação mostrada na matriz da Figura 9. Ressalta-se que a matriz relaciona um tema com outro, no entanto, há casos em que três ou mais assuntos são abordados em uma mesma referência bibliográfica.

Figura 9 – Matriz de assuntos abordados nas referências bibliográficas

	BC	As	Pb	Mineração	Oficial
BC	6	6	9	3	0
As	7	4	4	6	2
Pb	9	4	3	7	4
Mineração	3	6	7	8	4
Oficial	0	2	4	4	1

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta um resumo das referências bibliográficas utilizadas no presente estudo que mais apresentam relação entre os assuntos mencionados. Nota-se que todas foram publicadas entre 2014 e 2021, o que mostra que o tema está sendo amplamente explorado há menos de 10 anos. Percebe-se também muitos trabalhos realizados no continente asiático, como pode ser observado no gráfico da Figura 10.

Figura 10 - Gráfico de percentual de artigos usados na pesquisa por continente



Ademais, é possível notar através do gráfico da Figura 11 que os trabalhos que avaliam contaminação por Pb são expressivamente mais presentes do que aqueles que avaliam a contaminação por As, relacionado às atividades de mineração. A maior parte dos trabalhos que analisa o As, analisa concomitantemente o Pb, o contrário não ocorre com tanta frequência.

Figura 11 - número de referências utilizadas que avaliam As e Pb

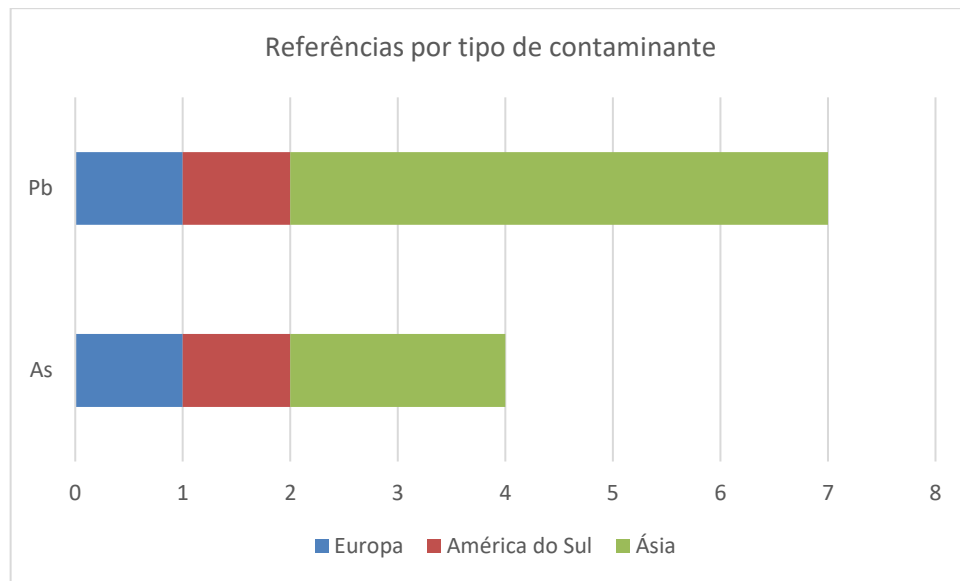


Tabela 4 – Tabela resumo com as principais referências utilizadas

Autor	Ano	Foco	Matéria prima biocarvão	Área de estudo	Contaminantes	Resultados
BEESEY et al.	2014	Estudo da imobilização de metais de um solo coletado superficialmente no entorno de uma antiga mina de Ag com o uso de biocarvão com alperujo.	Resíduos de poda de pomares	Madrid, Espanha	Cd, Cu, Pb e As	Aumento do pH, da CTC e da condutividade elétrica do solo; imobilização do Pb; aumento da mobilidade do As; aumento da eficiência de imobilização de Pb para 95% usando biocarvão produzido a 700°C.
PUGA	2015	Avaliação do efeito no pH, no fracionamento dos metais e no crescimento de duas espécies vegetais em um experimento em escala laboratorial em solos de mineração.	Palha de cana de açúcar	Vazante, Brasil	Cd, Pb e Zn	Redução de lixiviação dos elementos potencialmente tóxicos; redução da mobilidade, principalmente do Pb; redução da disponibilidade desses elementos; e melhor crescimento das plantas.
AHMAD et al.	2016	Caracterização do efeito do biocarvão na mobilidade de metais em solo agrícola contaminado adjacente a uma mina abandonada.	Palha de soja e agulha de pinheiro	Gangwon-do, Coreia do Sul	As e Pb	Aumento da área superficial do biocarvão produzido em altas temperaturas (700°C); elevação de CTC, condutividade elétrica e pH com a aplicação do biocarvão no solo; e aumento de 95% na imobilização do Pb.
LU et al.	2017	Análise do efeito na mobilidade e distribuição dos metais em um solo franco-arenoso proveniente de uma área de fundição de Cu.	Palha de arroz e de bambu	Zhejiang, China	Cd, Cu, Pb e Zn	Redução da concentração de elementos potencialmente tóxicos no solo sob aplicação de biocarvão de palha de arroz em uma taxa de 5%; e remoção de 93% de chumbo da água dos poros.
DANG et al.	2019	Avaliação dos efeitos da aplicação de biocarvão e biocarvão + apatita em um solo contaminado proveniente de um antigo depósito de resíduos próximo a uma mina de Pb e Zn.	Palha de arroz	Thai Nguyen, Vietnam	Cd, Pb e Zn	Diminuição das formas mais instáveis dos metais; aumento dos percentuais das frações de óxidos de Fe e Mn e carbonatos de Pb.

Autor	Ano	Foco	Matéria prima biocarvão	Área de estudo	Contaminantes	Resultados
SHEN et al.	2019	Avaliação imobilização de Pb pela aplicação de biocarvão. Biocarvão composto com óxido de magnésio em um solo contaminado.	Espiga de milho	Henan, China	Pb	Aumento da área de superfície do biocarvão e interação com os íons de Mg; precipitação dos compostos formados na superfície do biocarvão; aumento da imobilização do Pb no solo, que não foi obtida com o tratamento aplicando-se biocarvão de espiga de milho sozinho; redução de 50% de Pb no lixiviado do solo com aplicação do composto; e aumento da eficiência de remoção de Pb (23% para 74%).
JUN et al.	2020	Teste do acúmulo de metais em plantas de girassóis utilizando biocarvão em um solo de área de mineração.	Ramos podados de lichia	Hunan, China	Pb, Cd, As e Zn	Aumento do acúmulo de As e Cd nos girassóis sob taxa intermediária de aplicação de biocarvão (5%); aumento do acúmulo de Pb sob taxa menor (2,5%) de aplicação; e diminuição em cerca de 40% da concentração dos metais na rizosfera.
LIMA et al.	2021	Avaliar a capacidade de adsorção de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de As em solução	Fração orgânica de resíduos sólidos municipais	São Carlos, Brasil	As	Imobilização de As pelo biocarvão produzido a 700°C acima de 93% tendo complexação e precipitação como mecanismos predominantes.

7. CONSIDERAÇÃO FINAL

A remediação de áreas impactadas negativamente pelas indústrias de mineração de minerais não ferrosos utilizando-se biocarvão produzido a partir de matéria orgânica provenientes de diversas fontes tais como resíduos agrícolas, resíduos de limpeza urbana, lodo de estação de tratamento de esgoto e resíduos de produção madeireira, tem se mostrado uma técnica promissora. Além de tratar o passivo ambiental de áreas contaminadas com Pb e As, torna-se uma destinação sustentável para os resíduos de outras atividades econômicas.

Há muito o que se estudar no sentido de embasar e aperfeiçoar as técnicas para aplicação do biocarvão no solo contaminado, especialmente no que se refere a experimentos de aplicação prática. Notou-se que o Pb é mais abordado nas referências consultadas na elaboração deste trabalho do que o As, ao mesmo tempo que os resultados obtidos para tratamento do Pb em solo são mais satisfatórios do que os resultados obtidos para As.

Entende-se que o assunto vem se desenvolvendo cada vez mais nos últimos dez anos e que há uma tendência de aprimoramento e aplicação da técnica de remediação de solos contaminados com elementos potencialmente tóxicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M., OK, Y. S., KIM, B. Y., AHN, J. H., LEE, Y. H., ZHANG, M., MOON, D. H., AL-WABEL, M. I., LEE, S. S. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. *J Environ Manage*. 2016.

BARI, A. S. M. F., LAMB, D., CHOPPALA, G., BOLAN, N., SESHADRI, B., RAHMAN, M. A., RAHMAN, M. M. Geochemical fractionation and mineralogy of metal(loid)s in abandoned mine soils: Insights into arsenic behaviour and implications to remediation. *J Hazard Mater*. 2020.

BEESELEY, L., INNEH, O. S., NORTON, G. J., MORENO-JIMENEZ, E., PARDO, T., CLEMENTE, R., DAWSON, J. J. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environ Pollut*. 2014.

BEESELEY, Luke, MORENO-JIMÉNEZ, Eduardo, GOMEZ-EYLES, Jose L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, Volume 158, Issue 6, Pages 2282-2287, 2010.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Comex Stat – Portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil. 2022. Disponível em: < <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>>. Acesso em: 17 jan. 2022.

CAO, X., HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour Technol.* 2010.

CEPAL – Comissão Econômica para a América Latina. Recursos naturais na União das Nações Sul-americanas (UNASUL): Situação e tendências para uma agenda de desenvolvimento regional. Santiago, 2013. 112 p.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Séries Históricas do Setor Mineral Brasileiro – Mineral Data. 2021.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Fichas de Informação Toxicológica: Arsênio e Chumbo. Disponível em:
<<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/#1530560619206-640e6b94-c2ae>> Acesso em: 01 de nov. de 2021.

CHEN, H., YUAN, X., XIONG, T. et al. Biochar Facilitated Hydroxyapatite/Calcium Silicate Hydrate for Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils. *Water Air Soil Pollut* 231, 66. 2020.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasil, 2009.

CUNHA, F.G. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil. Tese (doutorado). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

DANG, V. M., JOSEPH, S., VAN, H. T., MAI, T. L. A., DUONG, T. M. H., WELDON, S., MUNROE, P., MITCHELL, D., TAHERYMOOSAVI, S. Immobilization of heavy metals in contaminated soil after mining activity by using biochar and other industrial by-products: the significant role of minerals on the biochar surfaces. *Environmental Technology*. 2019.

FAN, Y., ZHU, T., LI, M., HE, J., HUANG, R. Heavy Metal Contamination in Soil and Brown Rice and Human Health Risk Assessment near Three Mining Areas in Central China. *J Healthc Eng.* 2017.

FERNANDES, F. R. C., ARAUJO, E. R. Mineração no Brasil: crescimento econômico e conflitos ambientais. In: *Conflitos ambientais na indústria mineira e metalúrgica*. Rio de Janeiro: CETEM/CICP, 2016, p.65-88.

FRANK, J. J., POULAKOS, A. G., TORNERO-VELEZ, R., XUE, J. Systematic review and meta-analyses of lead (Pb) concentrations in environmental media (soil, dust, water, food, and air) reported in the United States from 1996 to 2016. *Sci Total Environ.* 2019.

GHOLIZADEH, Mortaza e HU, Xun. Removal of heavy metals from soil with biochar composite: A critical review of the mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021.

GUERRA, C. S., MAGNA, G. A., MACHADO, S. L., DE CAPITANI, E. M., RAMOS, J., PEIXOTO, I. T., PEIXOTO, A. A., MORENO, M. L., ALVA, J. C., NAKADI, F. V., DA VEIGA, M. A., BARBOSA, F. Jr, GERLACH, R. F., CARVALHO, M de F. Lead concentrations in whole blood, serum, saliva and house dust in samples collected at two time points (12 months apart) in Santo Amaro, BA, Brazil. *Environmental Research*. 2015.

GUILHEN, Sabine Neusatz. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. 2018. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B.; Detection of contaminantes in a bioindicator species (*Corbicula fluminea*) – Ribeira de Iguape river, São Paulo state. *Química Nova*, v.31, n.7, p.1696-1698, 2008.

JUN, L., WEI, H., AILI, M., JUAN, N., HONGYAN, X., JINGSONG, H., YUNHUA, Z., CUIYING, P. Effect of lychee biochar on the remediation of heavy metal-contaminated soil using sunflower: A field experiment. *Environmental Research*. 2020.

KASEMODEL, M. C.; Avaliação integrada da contaminação por metais potencialmente tóxicos em área de disposição de resíduo de mineração de chumbo-Adrianópolis (PR). 2017. 225p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

KASEMODEL, M. C.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; RODRIGUES, V. G. S.; Potentially toxic metal contamination and microbial community analysis in an abandoned Pb and Zn mining waste deposit. *Science of The Total Environment*, v.675, n.367-379, 2019.

KASEMODEL, M. C.; LIMA, J. Z.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; TROFINO, J. C.; RODRIGUES, V. G. S.; Soil contamination assessment for Pb, Zn and Cd in a slag disposal area using the integration of geochemical and microbiological data. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.188, n.12, 2016.

KUMMER, L.; Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis – PR. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná (UFPR), 77p, 2008.

LEHMANN, J. A handful of carbon. *Nature* 447, 143–144. 2007.

LI, H., DONG, X., DA SILVA, E. B., DE OLIVEIRA, L. M., CHEN, Y., MA, L.Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*. 2017.

LIMA, J. Z., DA SILVA, E. F., PATINHA, C., DURÃES, N., VIEIRA, E. M., RODRIGUES, V. G. S. Sorption of arsenic by composts and biochars derived from the organic fraction of municipal solid wastes: Kinetic, isotherm and oral bioaccessibility study. *Environmental Research*, Volume 204, Part A, 2021.

- LU, K., YANG, X., GIELEN, G. et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of Environmental Management*. 2017.
- MAHIQUES, M. M. D., BURONE, L., FIGUEIRA, R. C. L., LAVENÉREWANDERLEY, A. A. D. O., CAPELLARI, B., ROGACHESKI, C. E., BARROSO, C.P., DOS SANTOS, L.A.S., CORDEIRO, L.M., & Cussioli, M. C. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia-Iguape system (SE Brazil). *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 57, n. 4, p. 325-337, 2009.
- MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in biochar research in Brazil. *Dynamic Soil, Dynamic Plant*, v. 5, n. 1, p. 53-58, 6 p. 2011.
- MANSOOR, Sheikh, KOUR, Navneet, MANHAS, Sweeta, ZAHID, Sheikh, WANI, Owais, SHARMA, Vikas, WIJAYA, Leonard, ALYEMENI, Mohammed, ALSAHLI, Abdulaziz, EL-SEREHY, Hamed, PARAY, Bilal, AHMAD, Parvaiz. Biochar as a Tool for Effective Management of Drought and Heavy Metal Toxicity. *Chemosphere*. 2020.
- MOREIRA, F. R., MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev Panam Salud Publica*. 2004; 15(2):119-29.
- OLIVEIRA, F.R., PATEL, A. K., JAISI, D. P., ADHIKARI, S., LU, H., KHANAL, S. K. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresour Technol*. 2017.
- PAOLIELLO, M. M., DE CAPITANI, E. M., DA CUNHA, F. G., MATSUO, T., CARVALHO, F., SAKUMA, A., FIGUEIREDO, B. R. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil. *Environmental Research*. 2002.
- PARANAVITHANA, Ganila, KAWAMOTO, Ken, INOUE, Y., SAITO, T., VITHANAGE, Meththika, KALPAGE, Senajith, HERATH, Gemunu. Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ onto coconut shell biochar and biochar-mixed soil. *Environmental Earth Sciences*. 2016.
- PUGA, A. P. Biocarvão na mitigação da toxicidade de metais pesados em solos de área de mineração. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônômico, Campinas, SP, 2015.
- RAHAMAN, M. S., RAHMAN, M. M., MISE, N., SIKDER, M. T., ICHIHARA, G., UDDIN, M. K., KURASAKI, M., ICHIHARA, S. Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. *Environ Pollut*. 2021.
- RODRIGUES, V. G. S., FUJIKAWA, A., ABESSA, D. M. S., HORTELLANI, M. A., SARKIS, J. E. S., SÍGOLO, J. B. Using the freshwater bivalve *Anodonta tenebrosus* (LEA, 1834) as a biomonitor of metals in the Ribeira de Iguape River. *Quim Nova*, 35, pp. 454-459. 2012.
- SAKUMA, Alice Momoyo. Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil. 196p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Médicas, Campinas, SP. 2004.

SHEN, Zhengtao, ZHANG, Jingzhuo, HOU, Deyi, TSANG, Daniel C.W., OK, Yong Sik, ALESSI, Daniel S. Synthesis of MgO-coated corncob biochar and its application in lead stabilization in a soil washing residue. *Environment International*, Volume 122, Pages 357-362. 2019.

SILVANY-NETO, A. M., CARVALHO, F. M., CHAVES, M. E., BRANDÃO, A.M., TAVARES, T. M. Repeated surveillance of lead poisoning among children. *Sci Total Environ*. 1989.

SWARINGEN, B. F., GAWLIK, E., KAMENOV, G. D., MCTIGUE, N. E., CORNWELL, D. A., BONZONGO, J. J. Children's exposure to environmental lead: A review of potential sources, blood levels, and methods used to reduce exposure. *Environmental Research*. 2021.

TAVARES, S. R. de L. Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos. Joinville: Clube de Autores. cap. 2, p. 61-90, 2013.

TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. C.; FERNANDES, C. S.; NG, J. C.; Arsenic contamination assessment in Brazil– Past, present and future concerns: A historical and critical review. *Science of The Total Environment*, p.138217, 2020.

TRAMONTE, K. M., FIGUEIRA, R. C. L., DE LIMA FERREIRA, P. A., RIBEIRO, A. P., BATISTA, M. F., DE MAHIQUES, M. M. Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, s.l, v. 103, n.1-2, p.260-269, 2016.

TRAMONTE, K. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAJER, A. P.; DE LIMA FERREIRA, P. A.; BATISTA, M. F.; RIBEIRO, A. P.; DE MAHIQUES, M. M.; Geochemical behavior, environmental availability, and reconstruction of historical trends of Cu, Pb, and Zn in sediment cores of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v.127, p.1-9, 2018.

UNDP – United Nations Development Programme. Managing Mining for Sustainable Development: A sourcebook. Bangkok, 2018.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Integrated Science Assessment (ISA) for Lead (Final Report, Jul 2013). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-10/075F, 2013.

VACA-ESCOBAR, K., VILLALOBOS, M., CENICEROS-GÓMEZ, A. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: III. Adsorption versus precipitation in clean As(V)/goethite/Pb(II)/carbonate systems. *Applied Geochemistry*. 2012.

WANG, H., CUI, S., MA, L., WANG, Z., WANG, H. Variations of arsenic forms and the role of arsenate reductase in three hydrophytes exposed to different arsenic species. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2021.

WHO – World Health Organization. What are noncommunicable diseases? 2021a. <<https://www.euro.who.int/en/health-topics/noncommunicable-diseases/ncd-background-information/what-are-noncommunicable-diseases>> Acesso em: 09 set 2021.

WHO – World Health Organization. Lead poisoning. 2021b. <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>> Acesso em: 03 set 2022.

YU, Z., QIU, W., WANG, F., LEI, M., WANG, D., SONG, Z. Effects of manganese oxidemodified biochar composites on arsenic speciation and accumulation in an indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar, Chemosphere 168, 341–349. 2017.