

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

RAUL SANTOS ROCHA DE ARAÚJO

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO E DA
FERTILIZAÇÃO MINERAL OU ORGÂNICA NA ACUMULAÇÃO DE
Ni, Cr E Co POR *Berkheya coddii***

RECIFE

2023

Raul Santos Rocha de Araújo
(Bacharel em Química)

**Efeitos da aplicação de ácido cítrico e da fertilização mineral ou orgânica na
acumulação de Ni, Cr e Co por *Berkheya coddii***

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

Orientador: Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

**Recife
2023**

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

A663e

Araújo, Raul Santos Rocha

EFEITOS DA APLICAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO E DA FERTILIZAÇÃO MINERAL OU ORGÂNICA NA
ACUMULAÇÃO DE Ni, Cr E Co POR *Berkheya coddii* / Raul Santos Rocha Araújo. - 2023.
79 f. : il.

Orientador: Clistenes Williams Araujo do Nascimento.
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2023.

1. Fitomineração. 2. Plantas hiperacumuladoras. 3. Metais preciosos. 4. Adubação. 5. Quelantes. I. Nascimento, Clistenes Williams Araujo do, orient. II. Título

CDD 631.4

RAUL SANTOS ROCHA DE ARAÚJO

**Efeitos da aplicação de ácido cítrico e da fertilização mineral ou orgânica na
acumulação de Ni, Cr e Co por *Berkheya coddii***

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

Aprovada em 02 de agosto de 2023

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Dr. Alfredo Alvarez Montero
Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear

Dra. Adriana Alves Batista
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Nós fazemos os planos, mas estes só se concretizam com a permissão de Deus. Portanto, só tenho a agradecer ao maestro celeste por permitir que eu possa realizar este sonho que é me graduar em uma universidade pública, em um curso que sempre almejei.

Registro aqui a minha eterna gratidão ao meu paraquedas ruim (está comigo e não abre), Sr. Whélynton Francisco Rocha de Araújo. Pai, obrigado por confiar em mim e me dar a oportunidade de desbravar o desconhecido. Muito obrigado, Pai.

Registro aqui a minha gratidão eterna à minha Rainha, Sra. Suelly Costas dos Santos. Mãe, só Deus sabe quanto tempo a senhora ficou de joelhos orando por mim. Deus me deu vários livramentos, além de muitas oportunidades.

Registro minha gratidão a minha companheira Ana Luiza, por estar ao meu lado nos altos e baixos dessa montanha-russa, que chamamos de vida.

Registro meus agradecimentos a todos os membros do grupo de Química Ambiental de Solos, a começar pelo Professor Dr. Clístenes Nascimento, meu orientador, pela confiança, oportunidade e guia científico para realização dessa pesquisa.

Meu agradecimento à Dra. Simone Lins, técnica do Laboratório de Química Ambiental de Solos, pelos ensinamentos diários. Agradeço também a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo – UFRPE, pelos ensinamentos e por serem espelhos de pesquisadores.

Aos colegas Luiz Henrique, Jakson Nascimento, Paloma Saraiva, Franklone Silva e Venâncio Veloso pela ajuda desde a coleta do solo até os tratamentos dos dados, e pelo ambiente agradável de trabalho e estudo no laboratório.

Agradeço ao Dr. Fernando Bruno e ao colega Luiz Henrique, pelos momentos de auxílio nas dúvidas quando os solicitei. Aos colegas Venâncio Veloso e Dra. Josângela Araújo, pelo fornecimento do biochar e do esterco bovino. Aos estagiários Rafael Silva e Poliana Ferreira, pela ajuda nas análises laboratoriais.

Aos meus filhos Isaac e Lion, agradeço muito aos dois. Cada noite mal dormida foi encorajada pelo desejo de dar-lhes um futuro confortável e cheio de oportunidade, assim como seus avós me proporcionaram.

Efeitos da aplicação de ácido cítrico e da fertilização mineral ou orgânica na acumulação de Ni, Cr e Co por *Berkheya coddii*

RESUMO GERAL

Solos ultramáficos são formados a partir da decomposição de rochas ricas em minerais ferromagnesianos e com baixa concentração de sílica. Esses solos possuem altos teores de magnésio (Mg), ferro (Fe), manganês (Mn) e de metais pesados, como níquel (Ni), cobalto (Co) e cromo (Cr). Devido à pobreza de nutrientes e aos elevados teores de metais, os solos ultramáficos não são adequados para a agricultura; no entanto, algumas plantas adaptadas a esses solos, chamadas de hiperacumuladoras, conseguem acumular altas concentrações de Ni em seus tecidos. A técnica da agromineração utiliza essas plantas para obter biominérios pela incineração de suas partes aéreas. Um exemplo de planta hiperacumuladora é a espécie sul africana *Berkheya coddii*, que apresenta alta biomassa e alta concentração de níquel. Este estudo teve como objetivos i) investigar os efeitos da aplicação de ácido cítrico sobre a solubilização de Ni em solo ultramáfico e seu acúmulo em *B. coddii* e ii) avaliar a produção de biomassa e acúmulo de Ni nesta espécie em resposta a aplicação de fertilizante mineral (NPK) e orgânicos (esterco bovino e biochar de lodo de esgoto). Os resultados mostraram que aplicação de ácido cítrico afetou a dinâmica biogeoquímica do sistema solo-planta, aumentando a biodisponibilidade de metais no solo e a extração, translocação e acúmulo de Co, Mn e Fe por *B. coddii*. Por outro lado, o ácido cítrico não aumentou significativamente o teor de Ni na parte aérea das plantas. A fertilização mineral e o esterco bovino aumentaram significativamente a biomassa das plantas, mas tiveram efeitos negativos no teor de Ni na parte aérea. A aplicação de biochar não teve efeitos sobre a produção de biomassa das plantas nem sobre teor de Ni acumulado na parte aérea.

Palavras-chave: Fitomineração. Plantas hiperacumuladoras. Metais preciosos. Adubação. Quelantes.

Citric acid and mineral or organic fertilization effects on the Ni, Cr and Co accumulation by *Berkheya coddii*

GENERAL ABSTRACT

Ultramafic soils are formed from weathering rocks rich in ferromagnesian minerals and with a low silica concentration. These soils have high levels of magnesium (Mg), iron (Fe), manganese (Mn), and potentially toxic metals such as nickel (Ni), cobalt (Co), and chromium (Cr). Due to nutrient impoverishment, ultramafic soils are unsuitable for agriculture; however, some plants adapted to these soils, named hyperaccumulators, accumulate high Ni concentrations in their tissues. The agromining technology uses these plants to obtain biominerals by incinerating their aerial parts. An example of a Ni hyperaccumulator plant is the South African species *Berkheya coddii*, which has high biomass and a high Ni concentration in leaves. This study aimed to i) investigate the effects of citric acid application on Ni solubilization in ultramafic soil and its accumulation in *B. coddii* and ii) evaluate the biomass production and Ni accumulation in this species in response to applying mineral (NPK) and organic (cow manure and sewage sludge biochar) fertilizers. The results showed that citric acid application affected the biogeochemical dynamics of the soil-plant system, increasing the metal bioavailability in the soil and the extraction, translocation, and accumulation of Co, Mn, and Fe by *B. coddii*. On the other hand, citric acid did not significantly increase the Ni content in the aerial part of the plants. Mineral fertilization and manure considerably increased plant biomass but negatively affected shoots Ni concentration. Applying biochar did not affect the biomass yield of the plants nor the Ni concentration in the leaves.

Keywords: Phytomining. Hyperaccumulator plants. Precious metals. Fertilizing. Chelating agents.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Seleção (A) e germinação (B) das sementes de <i>Berkheya coddii</i> | 38 |
| Figura 2 - Plantas de <i>Berkheya coddii</i> após o transplante (A) e no fim do experimento (B). 39 | |
| Figura 3 - Influência da dose do ácido cítrico no teor disponível de Ni determinado por DTPA após 4 dias da aplicação | 41 |
| Figura 4 - Teores e alocação de Ni, Co e Mn em diferentes órgãos de <i>B. coddii</i> cultivada em solo ultramáfico com e sem aplicação do ácido cítrico. | 44 |
| Figura 5 - Efeito da adubação mineral (NPK), esterco bovino (EST) e biochar (BIO) no comprimento aéreo, número de folhas, massa seca aérea e massa seca da raiz de <i>B. coddii</i> ... | 68 |
| Figura 6 - Efeito da adubação mineral (NPK), esterco bovino (EST) e biochar do lodo de esgoto (BIO) nos teores de metais nas raízes de <i>B. coddii</i> cultivada em solo ultramáfico. | 70 |
| Figura 7 - Efeito da adubação mineral (NPK), esterco bovino (EST) e biochar do lodo de esgoto (BIO) nos teores de metais na parte aérea de <i>B. coddii</i> cultivada em solo ultramáfico..... | 72 |
| Figura 8 - Efeito da adubação mineral (NPK), esterco bovino (EST) e biochar do lodo de esgoto (BIO) no acúmulo de metais na parte aérea de <i>B. coddii</i> cultivada em solo ultramáfico. | 74 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Caracterização química e física do solo ultramáfico usado no experimento. | 37 |
| Tabela 2 - Teores totais de metais pesados no solo ultramáfico..... | 37 |
| Tabela 3 - - Recuperação dos metais pesados analisados no solo do NIST - 2709a | 38 |
| Tabela 4 - Recuperação dos metais pesados analisados do material <i>Spinach Leaves</i> - SRM 1570a..... | 40 |
| Tabela 5 - Teores disponíveis de metais no solo ultramáfico com e sem aplicação do ácido cítrico..... | 42 |
| Tabela 6 - Caracterização química e granulométrica do solo ultramáfico | 65 |
| Tabela 7 - Recuperação dos metais pesados analisados no solo do NIST - 2709a..... | 65 |
| Tabela 8 - Recuperação dos metais pesados analisados do material <i>Spinach Leaves</i> - SRM 1570a..... | 67 |
| Tabela 9 – Composição elementar do esterco bovino e biochar lodo de esgoto (350°C)..... | 69 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO GERAL | 11 |
| 1.1 | Hipóteses | 12 |
| 1.2 | Objetivos..... | 12 |
| 1.2.1 | Objetivo Geral | 12 |
| 1.2.2 | Objetivos Específicos..... | 13 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 14 |
| 2.1 | Rochas ultramáficas | 14 |
| 2.2 | Geoquímica de solos ultramáficos | 15 |
| 2.3 | Plantas hiperacumuladoras | 16 |
| 2.4 | Agromineração..... | 18 |
| 2.5 | <i>Berkheya coddii</i> | 21 |
| | Referências Bibliográficas | 25 |
| 3 | EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO NO ACÚMULO DE Ni E OUTROS METAIS POR <i>Berkheya coddii</i> CULTIVADA EM SOLO ULTRMÁFICO | 33 |
| | Resumo..... | 33 |
| | Abstract | 34 |
| 3.1 | Introdução..... | 35 |
| 3.2 | Material e Métodos | 36 |
| 3.2.1 | Área de estudo e coleta do solo | 36 |
| 3.2.2 | Caracterização do solo | 36 |
| 3.2.3 | Ensaio de incubação com ácido cítrico | 37 |
| 3.2.4 | Determinação dos metais em solo e controle de qualidade..... | 37 |
| 3.2.5 | Montagem e condução do experimento | 38 |
| 3.2.6 | Análise dos metais em planta | 39 |
| 3.2.7 | Tratamentos dos dados e análise estatística | 40 |
| 3.3 | Resultados e Discussão | 40 |

| | |
|--|----|
| 3.3.1 Efeito do ácido cítrico na disponibilidade dos metais em solo ultramáfico | 40 |
| 3.3.2 Teor de metais e alocação nos órgãos aéreos de <i>B. coddii</i> | 44 |
| 3.3.3 Efeito do ácido cítrico no acúmulo de metais em <i>B. coddii</i> | 49 |
| 3.4 Conclusões..... | 52 |
| Referências Bibliográficas | 53 |
| 4 RESPOSTA DA HIPERACUMULADORA <i>Berkheya coddii</i> à ADUBAÇÃO MINERAL E ORGÂNICA..... | 61 |
| Resumo..... | 61 |
| Abstract | 62 |
| 4.1 Introdução..... | 63 |
| 4.2 Material e Métodos | 64 |
| 4.2.1 Coleta do solo | 64 |
| 4.2.2 Caracterização do Solo: Métodos de Análise Física e Química | 64 |
| 4.2.3 Análise dos metais em solo e controle de qualidade..... | 65 |
| 4.2.4 Montagem e condução do experimento | 65 |
| 4.2.5 Análise dos metais em planta, esterco e biochar | 66 |
| 4.2.6 Análise estatística | 67 |
| 4.3 Resultados e Discussão | 67 |
| 4.3.1 Parâmetros de crescimento..... | 67 |
| 4.3.2 Metais nas raízes da <i>B. coddii</i> sobre efeito da adubação | 69 |
| 4.3.3 Teor de metais em tecidos aéreos de <i>Berkheya coddii</i> | 71 |
| 4.4 Conclusões..... | 75 |
| Referências Bibliográficas | 76 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 79 |

1 INTRODUÇÃO GERAL

Solos ultramáficos são formados a partir do intemperismo de rochas constituídas majoritariamente por minerais ferromagnesianos e com, no máximo, 45 % de sílica (SiO_2), chamadas de ultrabásicas ou ultramáficas. A ocorrência de afloramentos ultramáficos engloba aproximadamente 3 % da superfície terrestre em todos os continentes, em ambientes temperados e tropicais.

Estes solos possuem altos teores de magnésio (Mg), ferro (Fe), manganês (Mn) e, principalmente metais pesados como níquel (Ni), cobalto (Co) e cromo (Cr). Além disso, apresentam baixos teores de macro e micronutrientes, como por exemplo nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), boro (B) e molibdênio (Mo). Estas características geoquímicas tornam os solos ultramáficos um substrato hostil para espécies agrícolas, além de fonte de contaminantes ambientais.

Pesquisadores identificaram plantas adaptadas aos solos ultramáficos capazes de concentrar metais e metaloides na parte aérea em magnitude de dezenas de vezes maiores que outras espécies crescendo no mesmo ambiente. Essas espécies têm potencial uso na fitominação, uma fitotecnologia que tem objetivo de extrair minérios a partir da incineração da biomassa rica em metais.

O sucesso econômico desta técnica depende do teor disponível do metal no solo, da alta translocação do metal na planta, da produção de biomassa vegetal e do valor econômico do metal. A maior parte das espécies hiperacumuladoras são capazes de concentrar Ni nas partes aéreas acima de 1000 mg kg^{-1} . O alto valor econômico de Ni e a relativa abundância de hiperacumuladora deste elemento, torna a fitominação do metal potencialmente viável em solos ultramáficos.

Porém, a maioria das hiperacumuladoras de Ni, em especial as brasileiras, possuem baixa biomassa, resultando em menores remoções líquidas do metal do solo e ineficiência da técnica. Neste cenário, práticas agrícolas foram adicionadas à fitominação para melhorar os rendimentos de biomassa da hiperacumuladora e aumentar os teores disponíveis e foliares de metais alvos. Esta combinação é chamada de agrominação.

Por exemplo, é possível aumentar o teor de metais nos tecidos das plantas ao aplicar quelantes no solo. Estas substâncias são capazes de complexar e aumentar a solubilidade dos metais no solo. Este fenômeno tem o efeito de mobilizar metais dos compartimentos mais recalcitrantes, induzindo quimicamente um aumento na absorção pelas raízes. Devido à natureza química destes compostos, os quelantes naturais, a exemplo dos ácidos orgânicos de

baixo peso molecular, são considerados promissores, tanto ambientalmente quanto economicamente, para serem usados na agromineração.

Outra estratégia para aumentar a extração de metais por hiperacumuladoras é por meio do manejo da adubação. A fertilização mineral e orgânica é comumente utilizada em cultivos agrícolas para melhorar os rendimentos de biomassa. Portanto, a prática de adubação pode ser interessante com plantas hiperacumuladoras. Nesse sentido, estudos sobre níveis nutricionais dessas espécies são necessários na busca da potencialização da fitoextração de metais.

O Brasil é um dos países com maior área coberta por solos ultramáficos e um dos maiores produtores de Ni do mundo, o que propicia o uso da agromineração deste metal. Até o momento, hiperacumuladoras de Ni brasileiras com potencial uso na agromineração comercial são desconhecidas. Contudo, outras espécies tropicais, a exemplo da sul africana *Berkheya coddii*, podem se desenvolver bem no Brasil. Essa espécie é promissora para a agromineração de Ni devido à alta produção de biomassa e elevados teores deste metal na parte aérea.

Informações sobre efeitos das práticas agrônômicas e de quelantes em aumentar a fitoextração de Ni, Co e outros metais pela *B. coddii* são escassos em condições tropicais. Além disso, pouco se sabe sobre o uso da agromineração no Brasil. Assim, o objetivo deste trabalho é preencher lacunas relacionadas aos efeitos de agentes quelantes de baixo peso molecular, como ácido cítrico, e da adubação orgânica e mineral na fitoextração de metais pela *B. coddii*, visando otimizar a agromineração em solos ultramáficos tropicais.

1.1 Hipóteses

- Ácido cítrico aplicado ao solo é capaz de induzir o acúmulo de Ni, Cr, Co, Fe, Mn, Cu e Zn na parte aérea de *B. coddii* cultivada em solo ultramáfico
- A remoção líquida de Ni, Cr, Co, Fe, Mn, Cu e Zn do solo é aumentada após a aplicação de esterco bovino, NPK e biochar de lodo de esgoto em solos ultramáficos cultivados com *B. coddii*, devido ao aumento da biomassa das plantas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos da aplicação de ácido cítrico sobre a solubilização de Ni, Cr, Co, Fe, Mn, Cu e Zn em solo ultramáfico e seu acúmulo em *B. coddii*. Adicionalmente, mensurar a

produção de biomassa e acúmulo de metais nesta espécie em resposta à adubação mineral (NPK) e orgânica (esterco bovino e biochar de lodo de esgoto).

1.2.2 Objetivos Específicos

Determinar os teores disponíveis e totais de Ni, Cr, Co, Fe, Mn, Cu e Zn em solo ultramáfico, bem como o efeito da aplicação de ácido cítrico sobre a disponibilidade desses metais para as plantas;

Avaliar o efeito da aplicação de ácido cítrico no teor e acúmulo de Ni, Cr, Co, Fe, Mn, Cu e Zn em diferentes partes vegetativas de *B. coddii* cultivada em solo ultramáfico;

Verificar o potencial da adubação mineral e orgânica no incremento da biomassa da hiperacumuladora *B. coddii*, e conseqüentemente na remoção líquida de Ni, Cr, Co, Fe, Mn, Cu e Zn.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Rochas ultramáficas

As rochas ultramáficas correspondem a 3 % da superfície terrestre e estão presentes em todos os continentes (GUILLOT; HATTORI, 2013). Este grupo é composto por rochas ígneas que possuem alta quantidade de minerais ferromagnesianos (olivina, piroxênio e hornblenda) correspondendo a 90 % ou mais do volume da rocha, como dunito, harzburgito, lherzolito e piroxenito, (KIERCZAK et al., 2021). A maioria destas rochas estão localizadas no fundo dos oceanos, sendo de 20 a 25 % da litosfera oceânica constituída por material ultramáfico (MCCOLLOM et al., 2016a). Os afloramentos ocorrem principalmente por meio de processo de subducção de placas tectônicas que se movem a uma taxa menor de 40 mm ano⁻¹ (REYNARD, 2012).

Grande parte deste material está exposta ao processo de serpentinização, pelo qual ocorre a hidratação dos minerais máficos, formando minerais argilosos do tipo 1:1, do grupo das serpentinas. Lizardita, crisotilo e antigorita, são os principais representantes (LIU et al., 2023). A serpentinização ocorre em temperaturas relativamente baixas e é caracterizada pela substituição dos minerais primários ricos em Mg, como olivina, ortopiroxeno e clinopiroxênio por minerais silicatados hidratados de Mg do grupo serpentina (MCCOLLON et al., 2016b).

A unidade básica dos minerais serpentinos é uma folha trioctaédrica de Mg ligada fortemente a uma folha de silicato tetraédrico, podendo apresentar estrutura cristalina plana (lizardita), nanotubos de paredes múltiplas (crisotilo) e camadas curvas e onduladas (antigorita) (EVANS et al., 2013). Quando a maior parte das olivinas e piroxênios passaram pelo processo de serpentinização, a rocha passa a ser chamada de serpentinito e é caracterizada pela coloração esverdeada, com superfície irregular e textura parecida com pele de cobra, o que dá origem ao nome (ECHEVARRIA, 2021).

Tanto o peridotito e quanto o serpentinito são rochas ultramáficas e se diferenciam pelo teor de água e composição mineralógica. O serpentinito possui até 13 % de água e composto por minerais do grupo serpentina como brucita, actinolita, magnetita e resquícios de olivina primária e piroxênio (DESCHAMPS et al., 2013). O peridotito, por sua vez, é composto principalmente de olivina, piroxênio com espinélio ou cromita rica em alumínio. Ambos os tipos de rochas contêm no máximo 45 % em peso de SiO₂ e quantidades de MgO acima de 35 % em peso (KIERCZAK et al., 2016).

2.2 Geoquímica de solos ultramáficos

Os solos ultramáficos são resultantes do intemperismo de rochas ultramáficas. Em geral, durante a pedogênese, o Si, Mg e Ni são lixiviados, redistribuindo-se em profundidade (MYAGKIY et al., 2017). De acordo com Echevarria (2021), os solos derivados de peridotito, sob clima temperado tendem a formar Cambissolos ou Luvisolos enriquecidos por Mg e cromo. Em regiões de clima tropical, ocorrem Latossolos com perda predominante de Si, além da formação de goethita, hematita, talco e minerais serpentinos. No caso do serpentinito, há o predomínio de cambissolos magnesianos com leve perda de Si e formação intensa de esmectita, resultando em Vertissolos ou Cambissolos mais desenvolvidos (ECHEVARRIA, 2021). Outras diferenças relacionando cor e composição mineralógica entre os solos derivados de rochas ultramáficas são relatadas por Alexander (2004). Solos derivados de peridotitos são geralmente mais vermelhos devido as maiores concentrações de óxido de ferro do que solos formados de serpentinito.

Os solos ultramáficos possuem propriedades químicas semelhantes em diferentes locais, devido a composição elementar do material de origem ultramáfico (VITHANAGE et al., 2019). A alta concentração de Mg na rocha ultramáfica torna este elemento o principal ocupante nos sítios de troca destes solos (OZE et al., 2007; YANG et al., 2022). Por isso, solos ultramáficos tendem a apresentar desbalanços entre Ca e Mg, principalmente em regiões temperadas (KIERCZAK et al., 2007). Além disso, estes solos possuem baixas quantidades de elementos essenciais, como P e K e altas concentrações de metais pesados como Cr, Co, e Ni (BURT et al., 2001; CHIARUCCI et al., 1999; VITHANAGE et al., 2019).

O Ni é introduzido no ambiente por atividades naturais e antrópicas. Sua disponibilidade em solos pode variar amplamente de 0,2 mg kg⁻¹ a 450 mg kg⁻¹ (SHAHZAD et al., 2018). Contudo, os solos ultramáficos podem superar os teores de Ni e de outros metais pesados na ordem de 100 vezes quando comparado aos “solos normais” (KONER et al., 2023). O enriquecimento de metais nos solos ultramáficos ocorre primordialmente pelo processo de substituição isomórfica, mediado pela similaridade dos raios iônicos de Fe, Ni e Mg, permitindo a presença na estrutura de piroxênios, olivinas, biotita e clorita (ECHEVARRIA et al., 2006).

A biodisponibilidade e mobilidade do Ni e outros metais dependem em grande parte da especiação mineral correspondente às suas formas de ligação química (KELEPERTZIS et al., 2013). Os metais pesados nestes solos podem se alocar em diferentes frações, como na estrutura de minerais, precipitados e íons solúveis (SHAHZAD et al., 2018). Por exemplo, solos ultramáficos da Nova Caledônia apresentam três destinos diferentes para o Ni: na estrutura da

goethita, adsorvido em sítios de sorção e precipitado com óxidos de Fe (MYAGKIY et al., 2017). No Brasil, no município de Niquelândia, Garnier et al. (2009) relataram associação de 14,9 % do Ni à esmectita, podendo ainda o Ni ser incorporado aos óxidos de ferro durante o intemperismo dos minerais.

A relocação de Ni e Cr nas diferentes frações do solo ultramáfico pode variar de acordo com o clima. Hseu et al. (2018) investigaram a distribuição das frações geoquímicas de Ni em oito perfis de solos situados na Áustria, Japão, Taiwan e Indonésia ao longo de um gradiente climático. Os resultados apontam que a fração residual foi a que apresentou a maior quantidade de Cr e Ni, seguida pelos óxidos de Fe/Mn, matéria orgânica e fração trocável. Além disso, os teores de Cr e Ni associados aos óxidos de Fe/Mn em solos tropicais, foram maiores em comparação aos temperados, enquanto em condições temperadas, os teores de Cr e Ni associados à matéria orgânica foram superiores aos dos solos tropicais.

Echevarria et al. (2006) investigaram o efeito da origem, localização e propriedades do solo sobre disponibilidade de Ni, em solos pelo mundo. De acordo com os autores, a concentração total de Ni está fortemente ligada aos teores totais de Al e de ferro. Além disso, a presença de Ni está diretamente relacionada à quantidade de argila no solo e inversamente relacionada às partículas com diâmetro $\geq 20 \mu\text{m}$. Isso implica que o Ni nos solos está principalmente associado aos óxidos de ferro na fração argila. A relação entre a disponibilidade de Ni (DTPA) e o pH do solo apresentou correlação negativa

A ineficiência nutricional e os elevados teores de metais pesados tornam ambientes ultramáficos inadequados para uso agrícola. Contudo, esses solos possuem uma flora especial adaptada a estas condições hostis, denominada de hiperacumuladoras (BROOKS, 1989). Estas plantas possuem extraordinária capacidade de concentrar metais nas partes aéreas e são discutidas no tópico a seguir.

2.3 Plantas hiperacumuladoras

Plantas hiperacumuladoras são espécies capazes de acumular quantidades de metais em suas partes aéreas dezenas ou centenas de vezes mais altas que outras plantas “normais” crescendo no mesmo substrato (VAN DER ENT et al., 2015). Os países que possuem a maior quantidade de espécies hiperacumuladoras são Cuba, Nova Caledônia, Turquia, Brasil e Malásia (NASCIMENTO et al., 2022). Para ser considerada uma planta hiperacumuladora, o teor de metais na matéria seca nos órgãos aéreos, são específicos para cada elemento. Para o Ni, o teor deve ultrapassar 1000 mg kg^{-1} . Para Co e Cr, o limiar é de 300 mg kg^{-1} . Os teores

mínimos para Zn e Mn são de 3000 e 10000 mg kg⁻¹, respectivamente (REEVES et al., 2017). Em relação ao Co, estudos com o objetivo de encontrar plantas hiperacumuladoras deste metal vem sendo realizados desde o século passado. Brooks et al. (1989) lista 15 hiperacumuladoras do metal localizadas no cinturão de cobre da Zâmbia. Este número pode ter sido subestimado pois foi utilizado um limiar de 1000 mg kg⁻¹, valor 70 % maior do que o teor considerado atualmente (300 mg kg⁻¹). As espécies que se destacaram foram os táxons *L. perennis*, *H. robertii* e *A. biformifolus*, que podem conter 1,0 a 1,3 % de Co na massa seca da parte aérea.

A fitoextração de Co também foi descrita pela espécie *A. murale*, que alcançou teor médio do metal de 1320 mg kg⁻¹ quando cultivada por 60 dias em solo com 58,9 mg kg⁻¹ de Co (TISSERAND et al., 2022). O mesmo efeito é vislumbrado pela espécie *Rinorea cf. bengalensis* quando cultivada em substrato contendo 750 mg kg⁻¹ de Co, acumulando 1200 mg kg⁻¹ do metal (PAUL et al., 2020). Mecanismos de tolerância e acumulação de Co ainda são pouco entendidos. Plantas que hiperacumulam Co provavelmente evoluíram ajustes dos mecanismos homeostáticos do Fe, em vista que o excesso de Co no solo inibe a absorção do ferro (PAUL et al., 2020). A tolerância celular ao Co também foi associada ao aumento da síntese de quelantes orgânicos naturais pela planta (LANGE et al., 2016).

Hiperacumuladoras de Cr são escassas no mundo. A espécie chinesa *Leersia hexandra* Swartz é uma das poucas hiperacumuladoras conhecidas de cromo. Zang et al. (2007) relatam que esta espécie pode conter até 2978 mg kg⁻¹ de Cr na parte aérea. Outra potencial hiperacumuladora do metal é a *Nopalea cochenillifera*, que apresenta tolerância de até 100 µmol L⁻¹ de cromato de potássio, e atinge absorção máxima de 706 mg kg⁻¹ do metal na forma hexavalente (ADKI et al., 2013). Os mecanismos de absorção do Cr (III) e Cr (VI) são diferentes. Enquanto o metal trivalente é absorvido passivamente por difusão simples em locais de troca de cátions da parede celular, o hexavalente é transportado fortemente pelos carreadores de sulfato que é convertido em Cr (III) nas raízes pelas enzimas Fe (III)-redutase. Esta afirmativa é comprovada pela eficiência elevada na absorção de Cr em planta com alta afinidade com o Fe (por exemplo, nabo e espinafre), quando comparada por plantas com baixa demanda de Fe (por exemplo, alface e repolho) (SINGH, 2013).

Atualmente, são conhecidas cerca de 720 hiperacumuladoras de metais, e destas, 523 são hiperacumuladoras de Ni e a maioria endêmica de sítios ultramáficos. Exemplos de hiperacumuladoras de Ni podem ser observadas no gênero *Odontarrhena*. Ghafoori et al. (2022) e Bianchi et al. (2023) observaram o fenômeno de hiperacumulação de Ni nas espécies *O. penjwinensis*, *O. inflata* e *O. chalcidica*. Em que acessos destas espécies continham no mínimo 2000 mg kg⁻¹ do metal. Outro exemplar, é a espécie *Phyllanthus rufuschaneyi*, que em Sabah,

Malásia, pode conter naturalmente até 3 % de Ni nas folhas em ambientes ultramáficos. Outros exemplares de hiperacumuladoras são *Geissois pruinosa*, *Homalium francii*, *Hybanthus austrocaledonicus*, *Pycnantra acuminata* e com maior destaque a *Psychotria gabriellae*, que em 12 acessos da espécie teor de Ni nas folhas variaram entre 1-3 %. Em relação ao Ni, as plantas possuem estratégias variadas, incluindo exclusão ou restrição da entrada de metal no citoplasma e quelação pelas fitoquelatinas, metalotioneínas, nicotianamida, ácidos orgânicos e aminoácidos, seguido de sequestro no vacúolo das células impedindo que o metal pesado realize reações bioquímicas intracelulares (PASRICHA et al., 2021).

Além da adaptação as altas concentrações de metais pesados no solo, as linhagens de plantas hiperacumuladoras em solos ultramáficos desenvolveram certa tolerância às condições de baixo teor de nutrientes no solo. Os teores foliares de plantas hiperacumuladoras dos elementos N, P e K são em média de 1,03; 0,034 e 0,81 % (ISNARD et al., 2016). Estratégias para lidar com a baixa relação Ca:Mg também são vistas em plantas que crescem em solos ultramáficos. Algumas hiperacumuladoras têm alta exigência ou tolerância à Mg, enquanto outras têm uma maior capacidade de absorção de Ca ou exclusão de Mg (GHASEMI et al., 2018).

A baixa quantidade de nutrientes nos solos ultramáficos, com proporções desbalanceadas de cátions e elevados níveis de metais tóxicos, tornam estes ambientes hostis para maior parte de espécies de plantas agricultáveis. Portanto, a aplicação de fitotecnologias baseadas no uso de hiperacumuladoras em áreas ultramáficas, como a agromineração, são de suma importância para a exploração comercial de solos ultramáficos.

2.4 Agromineração

O Ni é o 22º elemento mais abundante na crosta terrestre, representando cerca de 10 % da crosta terrestre e possui vários estados de oxidação, sendo o Ni (II) o mais comum em sistemas biológicos. Sua capacidade de formar ligas o torna amplamente utilizado na indústria moderna e sua demanda é impulsionada pela inovação tecnológica e produção do aço (CARVALHO et al., 2015; SHAHZAD et al., 2018). A depender do cenário, a estimativa é de que o valor econômico do Ni em 2025 e 2050 pode aumentar de 175 a 350 %, respectivamente, em relação a 2016.

Os principais países que contêm reservas de Ni são Austrália (19 milhões de toneladas), Nova Caledônia (12 milhões de toneladas) e Brasil (9 milhões de toneladas). Os principais depósitos de origem natural de Ni para uma extração economicamente viável são os

sulfetados e os lateríticos (LI, 1999). Os minerais lateríticos possuem baixo teor de Ni, o que dificulta sua exploração. Majoritariamente, os depósitos sulfetados são provedores de Ni a nível mundial, devido ao alto teor no minério e à relativa facilidade de recuperar o metal. No entanto, alguns fatores vêm convergindo para que os depósitos de minerais lateríticos sejam as fontes industriais deste metal (GUIMARÃES, 2019). No Brasil, há predomínio de reservas lateríticas, sendo Goiás e Pará os estados com maiores reservas no país, representando 36,7 % e 35,1 % do depósito nacional de Ni, respectivamente (CARVALHO et al., 2015).

Estudos que buscam a melhoria dos rendimentos na mineração de metais são de suma importância, tendo em vista os baixos rendimentos dos processos convencionais com altos valores energéticos e baixas recuperações do metal (TAVARES, 2020; BOTELHO JUNIOR, 2018). Nesse sentido, a utilização de plantas hiperacumuladoras para extração de metais se torna uma estratégia promissora (VAN DER ENT et al., 2013).

Plantas hiperacumuladoras têm sido estudadas na fitominação com objetivo de extrair sustentavelmente metais de alta importância econômica, como o níquel. A European Innovation Partnership (EIP) classifica este metal como matéria-prima de alta importância econômica (KIDD et al., 2018), que pode ser beneficiado cultivando plantas hiperacumuladoras em solos contaminados ou enriquecidos naturalmente e posteriormente recuperados para fins industriais (SAAD et al., 2018a; TOGNACCHINI et al., 2020).

A fitominação tem demonstrado potencial desde o início dos anos 2000 e como uma oportunidade de mercado em 2007. O Ni foi recuperado com sucesso de bio-minérios, tanto na forma pura, como em sal mineral e ecocatalisadores (CHANEY et al., 2007). Para fins de comparação, uma safra de arroz premium em solos férteis rende aproximadamente US\$ 850 por ha⁻¹ ano na Indonésia, enquanto a fitominação de Ni em solos ultramáficos locais tem o potencial de gerar US\$ 1.000 ha⁻¹ ano. Ressalta-se que, devido à baixa fertilidade inerente, os solos ultramáficos apresentam baixo retorno econômico se utilizados para a produção de culturas alimentares (VAN DER ENT et al., 2015).

No entanto, o sucesso da fitominação depende da capacidade das plantas hiperacumuladoras de absorver e transportar o metal para as partes aéreas, além de sua capacidade de produzir alta biomassa (ALVES et al., 2020). Ao longo da última década, diversos estudos têm destacado a necessidade de otimizar o processo de fitominação de metais, dando origem a um novo termo, conhecido como agrominação. Esta técnica trata-se do emprego de métodos clássicos de manejo agrícola, visando melhorar a biomassa vegetal da hiperacumuladora e, conseqüentemente, a extração de metais do solo (SAAD et al., 2018b).

A resposta a dosagem de nutrientes em hiperacumuladoras depende da espécie investigada. Respostas significativas foram encontradas para o aumento da biomassa com adição de N e P para *Phyllanthus rufuschaney*, enquanto a adição de K reduziu a biomassa de *Rinorea cf. bengalensis* significativamente. (NKRUMAH et al., 2019).

Kanso et al. (2018) investigaram os efeitos de diferentes níveis de aplicação de N mineral na fitoextração de Ni por plantas hiperacumuladoras. O aumento dos teores de Ni no solo não afetou a massa seca das plantas, mas o uso de fertilizante nitrogenado teve um impacto positivo significativo no crescimento e na fitoextração de Ni. Outro estudo realizado em área ultramáfica ao longo de um ano comparou quatro espécies de plantas hiperacumuladoras de Ni com populações nativas. A produção de biomassa vegetal foi maior nos solos com composto orgânico (lodo de esgoto) em comparação com aqueles adubados com NPK, mostrando que o tipo de adubo pode influenciar na técnica (CERDEIRA-PÉREZ et al., 2019). Em um experimento de campo de dois anos em uma zona ultramáfica, o co-cultivo com leguminosas demonstrou ser uma estratégia eficaz para aumentar a biomassa e a produtividade de Ni das plantas hiperacumuladoras com aumento significativo na biomassa e na fitoextração de Ni (SAAD et al., 2021).

Em um experimento de campo na Albânia, foi avaliado a fitomineração em solos ultramáficos utilizando a hiperacumuladora *Alyssum murale* por um período de 5 anos. Os autores constataram uma melhora progressiva da biomassa produzida de 0,3 para 9,0 t ha⁻¹ e da fitoextração de 1,7 para 105 kg ha⁻¹, e que a distribuição de elementos é afetada pela fenologia vegetal, adubação de solo, controle de ervas daninhas e técnicas de plantio (BANI et al., 2015).

Outra forma de melhorar os rendimentos da fitomineração é manejando a disponibilidade do metal alvo no solo. Os ácidos orgânicos naturais de baixo peso molecular conseguem complexar metais que não estão prontamente disponíveis no solo, aumentando a absorção destes pelas plantas (FREITAS; NASCIMENTO, 2017). Quelantes sintéticos podem ocasionar riscos ambientais por conta da sua baixa degradabilidade em comparação aos ácidos orgânicos, persistindo por mais tempo no ambiente (MERRS, 2005). A utilização de ácido cítrico é uma alternativa viável, tanto ambientalmente, por ter alta degradabilidade, como economicamente, pelo menor valor de aplicação (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2010).

O acúmulo foliar de Ni em plantas de *Noccaea caerulea* cultivadas em solo tratado com ácido cítrico aumentou até 55 %, enquanto as concentrações de Co, Cr, Fe, Mn e Zn foram 4, 14, 6, 7 e 1,3 vezes maiores que o tratamento controle (NASCIMENTO et al., 2020a). A aplicação de ácido cítrico (20 mmol kg⁻¹) ao solo aumentou em 14, 10, 7, 2 e 1,4 vezes a

concentração de Mn, Fe, Co, Ni e Cr, respectivamente, em relação ao controle (NASCIMENTO et al., 2020b). A aplicação de ácido cítrico no solo também aumentou os teores foliares de Ni, Co, Cr, Fe, Mn e Zn em *Odontarrhena muralis*. A concentração de Ni nas folhas aumentaram de 1231 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 1900 $\mu\text{g g}^{-1}$ na dose de 20 mmol kg^{-1} de ácido cítrico.

Portanto, a aplicação de quelantes como o ácido cítrico, juntamente com fertilização orgânica ou mineral, pode melhorar a fitoextração de metais em plantas hiperacumuladoras. No entanto, é importante ressaltar que essas melhorias não são consistentes em todos os casos. Por exemplo, Duarte et al. (2007) e Robinson et al. (1997) observaram uma diminuição na concentração de Ni nos tecidos rizosféricos e aéreos de diferentes plantas hiperacumuladoras quando o ácido cítrico foi aplicado ao substrato. Porém, as doses utilizadas por Robinson foram elevadas e promoveram um maior acúmulo de Co em *Berkheya coddii*, espécie sul africana com recorde global de acúmulo de níquel.

2.5 *Berkheya coddii*

Plantas hiperacumuladoras precisam ter elevada biomassa e alto teor de metal de interesse para viabilizar o seu uso em fitotecnologias baseadas na fitoextração. A espécie *Berkheya coddii* possui ambas as características e é uma forte candidata para ser usada na fitominação de Ni, em solos ultramáficos. Endêmica de afloramento ultramáficos situados em Barberton, na província de Mpumalanga, África do Sul, a espécie *B. coddii* é uma perene, da família Asteraceae, que normalmente alcança uma biomassa foliar seca de até 300 g, 1,5 m de altura e teor de Ni de 17.000 mg kg^{-1} (1,7 %) em folhas secas e na parte aérea em torno de 0,8 % do metal (ROBINSON et al., 1997a).

Robinson et al. (2003a) relatam que maior parte do Ni em *B. coddii* foi encontrada nos brotos, especialmente nas folhas. A concentração foliar de Ni aumentou com a idade da planta, com cortes de caule mais velhos apresentando menores concentrações do metal. As análises por EDXA revelaram que a cutícula da epiderme superior apresentou concentração de Ni significativamente maior que o restante da folha.

A alta concentração de Ni nas folhas, principalmente nas folhas mais velhas, com relação às outras partes vegetativas e nos tecidos da epiderme superior também foram reportados por Gramlich et al. (2010). De acordo com os autores, quando cultivada em solo contendo 250 mg kg^{-1} de Ni, as folhas, caule e raízes de *B. coddii* possuíram teores médios de Ni de 629,4 mg kg^{-1} , 292,9 mg kg^{-1} e 84,3 mg kg^{-1} , respectivamente. Porém, houve uma clara diferença nos teores dos tecidos da raiz e do caule quando as plantas foram cultivadas em solo

contendo 500 mg kg⁻¹ de níquel. A epiderme do caule obteve duas vezes mais Ni (306,8 mg kg⁻¹) do que os tecidos que compõem a medula (148,2 mg kg⁻¹). Nos tecidos da rizosfera, a exoderme teve maior concentração de Ni, 318,0 mg kg⁻¹ e menor concentração do metal nos tecidos que compõem a estela da raiz (75,1 mg kg⁻¹). Maiores concentrações de Ni também são associadas nas margens das folhas, assim como, no mesófilo foliar e epiderme da nervura central (MESJASZ-PRZYBYLOWICZ et al., 2001).

Keeling et al. (2003) investigaram o potencial de *B. coddii* para extrair Co e/ou Ni de substratos metalíferos. Os coeficientes de bioacumulação de Ni e Co para os substratos com os elementos individuais (concentração total de metal de 1000 mg kg⁻¹) foram de 100 e 50, respectivamente. Quando cultivada na presença de Ni e Co, os coeficientes de bioacumulação de cada metal foram reduzidos para 22. A relação de interferência entre a absorção dos metais demonstrada por *B. coddii* sugere uma limitação significativa para a fitoextração quando ambos os metais estão presentes.

Pesquisas relacionadas a fitoextração de outros metais por *B. coddii* também são documentadas na literatura. Amostras aleatórias de plantas e solo na área de Barberton, perto da mina Agnes, na província de Mpumalanga, África do Sul, foram coletadas para verificar o potencial da planta nativa para a fitoextração de Ni, paládio (Pd) e platina (Pt) em locais contaminados (NEMUTANDANI et al., 2014). A razão de concentração média nas folhas em relação ao solo foi de 13,44 para Ni (13980 ± 10.780 mg kg⁻¹); 5,5 para Pt (0,22 ± 0,15 mg kg⁻¹) e 10,1 para Pd (0,71 ± 0,52 mg kg⁻¹).

Devido ao seu potencial uso em agromineração, *B. coddii* foi alvo de algumas pesquisas com objetivo de melhorar seus rendimentos no campo. Por exemplo, quando as plantas foram cortadas ao nível do solo, novos brotos cresceram rapidamente. Essa nova folhagem apresentava uma concentração de Ni cerca de três vezes maior (ROBINSON et al., 1997a).

Angle et al. (2003), na Austrália, estudaram a adaptação de espécimes *B. coddii* a 5 níveis de umidade variando de 30-100 % da capacidade de pote, em solo ultramáfico, solo agrícola e solo agrícola contaminado artificialmente com Ni, cultivadas por 3 meses em casa de vegetação. A umidade afetou a produção de biomassa aérea e teor de Ni, com melhores resultados a 80 % da capacidade de campo. correspondendo a 0,25 g e 20725 mg kg⁻¹.

Robinson (1999) relatou que a adição de quelante sintéticos NTA (25 a 205 mmol kg⁻¹), DTPA (12-101 mmol kg⁻¹) e EDTA (17 a 136 mmol kg⁻¹), surpreendentemente, causou uma diminuição altamente significativa ($P < 0,001$) nas concentrações de Ni nas plantas em todos os tratamentos em relação ao controle, porém, a absorção de Co não foi afetada.

Foi constatado a ineficiência de ácido cítrico (52-104 mmol kg⁻¹) e EDTA (7 mmol kg⁻¹) no aumento da fitoextração de Ni pela *B. coddii*. Os quelantes diminuíram significativamente ($P < 0,001$) o teor de Ni em todas as amostras em relação ao controle. Porém, os teores foliares de Co (68,5-75,5 %) e de Cr (10-88,6%) aumentaram (ROBINSON et al., 1997). Vale salientar que, a dose usada pelo autor de ácido cítrico é considerada por muitos, de alto risco ecológico, tendo em vista a possibilidade de lixiviação dos metais para o lençol freático, acarretando numa menor concentração do metal na superfície. Portanto, concentrações menores deste quelante devem ser estudadas ou o seu uso deve ser evitado.

Outros meios estudados para aumentar a fitoextração de Ni por *B. coddii* é o uso da adubação. Robinson et al. (1997a) relataram que produção de biomassa de 21,4 t ha⁻¹ por ano pode ser alcançada na Nova Zelândia utilizando densidade de plantio de 16 plantas m⁻² pela adição moderada de fertilizantes de liberação lenta, resultando em um rendimento superior a 120 kg ha⁻¹ de Ni. Em condições controladas, o teor médio de Ni aumentou de 2300 g kg⁻¹ de massa seca (controle) para 4200 g kg⁻¹ na maior dose de N (200 mg kg⁻¹). Além disso, foi visto que a adubação fosfatada não influencia significativamente na biomassa seca e no teor do Ni da parte aérea.

A produção de biomassa de *B. coddii* em experimento de campo na Áustria, com densidade de plantio de 4 plantas m⁻², foi de 1,08 t ha⁻¹, com teor de Ni sendo 7,940 mg kg⁻¹, o que confere um rendimento do metal de 8,54 kg ha⁻¹, após cultivo de 7 meses, por meio de uma adubação 77:82:82 kg NPK ha⁻¹ (HIPFINGER et al., 2022). Este rendimento é aproximadamente 13 vezes menor do que o encontrado por Robinson et al. (1997). Esta discrepância pode estar relacionada com os atributos agroambientais específicos de cada localidade, como o tempo de cultivo e as fontes do fertilizante. Rue et al. (2020) estimaram uma produtividade de 77 kg ha⁻¹ Ni e 16,5 kg ha⁻¹ Co em cambissolos ultramáficos na França. Na Austrália, a rentabilidade indicativa é prevista em aproximadamente 11500 AU\$/ha/colheita, usando a hiperacumuladora *B. coddii* em solos ricos em Ni, levando em consideração a geração de energia a partir da biomassa colhida (HARRIS; ORTON, 2009).

A etapa final da agromineração é a obtenção do biominério e seu tratamento na obtenção do metal. Boominathan et al., (2004) estudaram em escala laboratorial a geração de biominério enriquecido com Ni a partir da biomassa seca de *B. coddii*. A hiperacumuladora apresentou níveis de Ni acima do solo de até 0,49 % do peso seco. Após o tratamento em forno a 1200 °C o metal na biomassa foi concentrado por um fator de 17. O resíduo possuía 8,6 % de Ni, substancialmente maior do que o teor de 1 % a 2 % de Ni tipicamente encontrado no minério extraído.

Referências Bibliográficas

- ADKI, V. S.; JADHAV, J. P.; BAPAT, V. A. *Nopalea cochenillifera*, a potential chromium (VI) hyperaccumulator plant. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 1173-1180, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1125-4>
- ANGLE, J. S.; BAKER, A. J. M.; WHITING, S. N.; CHANEY, R. L. Soil moisture effects on uptake of metals by *Thlaspi*, *Alyssum*, and *Berkheya*. **Plant and soil**, v. 256, p. 325-332, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1026137624250>
- ALEXANDER, E. B. Serpentine soil redness, differences among peridotite and serpentinite materials, Klamath Mountains, California. **International Geology Review**, v. 46, n. 8, p. 754-764, 2004. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.8.754>
- ALVES, A. R. A.; SILVA, E. F.; NOVO, L. A. B. Fitomineração de níquel em Portugal: estado atual e perspectivas futuras. **Comunicações Geológicas**, v. 107, n. Special Issue 2, p. 155-159, 2020.
- ARAÚJO, J.D. C. T.; DO NASCIMENTO, C. W. A. Phytoextraction of lead from soil from a battery recycling site: the use of citric acid and NTA. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 211, p. 113-120, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0285-4>
- BANI, A.; ECHEVARRIA, G.; SULÇE, S.; MOREL, J. L. Improving the agronomy of *Alyssum murale* for extensive phytomining: a five-year field study. **International Journal of Phytoremediation**, v. 17, n. 2, p. 117-127, 2015. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.862204>
- BIANCHI, E.; BANI, A.; COLZI, I.; GONNELLI, C.; SELVI, F. Exploring Ni-accumulation in serpentinophytic taxa of Brassicaceae from Albania and Greece, **Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology**, 157:1, 199-209, 2023. <https://doi.org/10.1080/11263504.2022.2098870>
- BOOMINATHAN, R.; SAHA-CHAUDHURY, N. M.; SAHAJWALLA, V.; DORAN, P. M. Production of nickel bio-ore from hyperaccumulator plant biomass: Applications in phytomining. **Biotechnology and bioengineering**, v. 86, n. 3, p. 243-250, 2004. <https://doi.org/10.1002/bit.10795>
- BROOKS, R. R. Serpentine and its vegetation: A multidisciplinary approach. **Quaternary Research**, v. 32, n. 3, p. 346, 1989.
- BOTELHO, A. B.; ESPINOSA, D. C. R.; DRESINGER, D.; TENÓRIO, J. A. S. Effect of pH to recover Cu(II), Ni(II) and Co(II) from nickel laterite leach using chelating resins. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 16, n. 1, p. 135-140, 1 jan. 2019. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20191575>
- BURT, R.; FILLMORE, M.; WILSON, M. A.; GROSS, E. R.; LANGRIDGE, R. W.; LAMMERS, D. A. Soil properties of selected pedons on ultramafic rocks in Klamath Mountains, Oregon, **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32:13-14, p. 2145-2175, 2001. <https://doi.org/10.1081/CSS-120000275>

CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. P. D.; OGANDO, L. D.; OLIVEIRA, R. P.; ARAÚJO, E. D. G. Panorama e tendências do mercado de níquel: estudo realizado em junho de 2015. **BNES** Setorial, Rio de Janeiro, n. 42, p. 245-295, set, 2015.

CERDEIRA-PÉREZ, A.; MONTEROSSO, C.; RODRÍGUEZ-GUARRIDO, B.; MACHINET, G.; ECHEVARRIA, G.; PRIETO-FERNÁNDEZ, A.; KIDD, P. S. Implementing nickel phytomining in a serpentinite quarry in NW Spain. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 197, p. 1-13, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.11.001>

CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S.; BROADHURST, C. L.; PETERS, C. A.; TAPPERO, R. V.; SPARKS, D. L. Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. **Journal of Environmental Quality**, v. 36, n. 5, p. 1429-1443, 2007. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0514>

CHIARUCCI, A.; MACCHERINI, S.; BONINI, I.; DOMINICIS, V. Effects of Nutrient Addition on Community Productivity and Structure of Serpentine Vegetation, **Plant biology**, v. 1, n. 01, p. 121–126, jan. 1999.

DESCHAMPS, F.; GODARD, M. GUILLOT, S.; HATTORI, K. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. **Lithos**, v. 178, p. 96-127, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.05.019>

DUARTE, B.; DELGADO, M.; CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. **Chemosphere**, v. 69, n. 5, p. 836-840, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.007>

ECHEVARRIA, G.; MASSOURA, S. T.; STERCKEMAN, T. Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 643–651, 2006.

ECHEVARRIA, G. Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry. **Agromining: farming for metals: extracting unconventional resources using plants**, p. 215-238, 2021.

EVANS, B.W.; HATTORI, K.; BARONETT, A. Serpentine: What, Why, Where?. **Elements**, v. 9, n. 2, p. 99-106, 2013. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.99>

FREITAS, E. V.; NASCIMENTO, C. Degradability of natural and synthetic chelating agents applied to a lead-contaminated soil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, p. 1272-1278, 2017.

GARNIER, J.; QUANTIN, C.; GUIMARÃES, E.; GARG, V. K.; MARTINS, E. S.; BECQUER, T. Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil. **Geoderma**, v. 151, n. 3-4, p. 204-214, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.04.020>

GHAFOORI, M.; SHARIATI, M.; VAN DER ENT, A.; BAKER, A. J. B. Interpopulation variation in nickel hyperaccumulation and potential for phytomining by *Odontarrhena penjwinensis* from Western Iran. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 237, p. 106985, 1 jun. 2022.

GHASEMI, R.; SHARE, H.; SHARIFI, R.; BOYD, R. S.; RAJAKARUNA, N. Inducing Ni sensitivity in the Ni hyperaccumulator plant *Alyssum inflatum* Nyárády (Brassicaceae) by transforming with CAX₁, a vacuolar membrane calcium transporter. **Ecological research**, v. 33, p. 737-747, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11284-018-1560-x>

GRAMLICH, A.; MORADI, A. B.; ROBINSON, B. H.; KAESTNER, A.; SCHULIN, R. Dimethylglyoxime (DMG) staining for semi-quantitative mapping of Ni in plant tissue. **Environmental and Experimental Botany**, v. 71, n. 2, p. 232-240, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2010.12.008>

GUILLOT, S.; HATTORI, K. Serpentinites: Essential Roles in Geodynamics, Arc Volcanism, Sustainable Development, and the Origin of Life. **Elements**, v. 9, n. 2, p. 95–98, 2013.

GUIMARÃES, C. D. **Caracterização tecnológica de minério de níquel laterítico**. 2019. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica, materiais e de minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

HARRIS, A. T.; NAIDOO, K.; NOKES, J.; WALKER, T.; ORTON, F. Indicative assessment of the feasibility of Ni and Au phytomining in Australia. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 2, p. 194-200, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.04.011>

HIPFINGER, C.; LAUX, M.; PUSCHENREITER, M. Comparison of four nickel hyperaccumulator species in the temperate climate zone of Central Europe. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 234, p. 106933, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106933>

HSEU, Z. Y.; ZEHETNER, F.; FUJII, K.; WATANABE, T.; NAKAO, A. Fracionamento geoquímico de cromo e níquel em perfis serpentinos de solos ao longo de um gradiente climático temperado a tropical. **Geoderma**, v. 327, p. 97-106, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.04.030>

ISNARD, S.; L'HUILLIER, L.; RIGAULT, F. How did the ultramafic soils shape the flora of the New Caledonian hotspot?. **Plant Soil**, v. 403, p. 53–76, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11104-016-2910-5>

KANSO, A.; AZOURY, S.; BENIZRI, E.; KOBALISSI, A.; ECHEVARRIA, G.; SIRGUEY, C. Improvement of Ni phytoextraction by *Alyssum murale* and its rhizosphere microbial activities by applying nitrogen fertilizer. **Ecological research**, v. 33, p. 811-821, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11284-018-1630-0>

KEELING, S. M.; STEWART, R. B.; ANDERSON, C. W. N.; ROBINSON, B. H. Nickel and cobalt phytoextraction by the hyperaccumulator *Berkheya coddii*: implications for polymetallic phytomining and phytoremediation. **International Journal of Phytoremediation**, v. 5, n. 3, p. 235-244, 2003. <https://doi.org/10.1080/713779223>

KELEPERTZIS, E.; GALANOS, E.; MITSIS, I. Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece).

Journal of Geochemical Exploration, v. 125, p. 56–68, fev. 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.11.007>

KIDD, P. S.; BANI, A.; BANI, A.; BENIZRI, E.; GONNELLI, C.; HAZOTTE, C.; KISSER, J.; KONSTANTINOPOULOS, M.; KUPPENS, T.; KYRKAS, D.; LAUBIE, B.; MALINA, R.; MOREL, J.-L.; OLÇAY, H.; PARDO, T.; PONS, M.-N.; PRIETO-FERNÁNDEZ, Á.; PUSCHENREITER, M.; QUINTELA-SABARÍS, C.; RIDARD, C.; RODRÍGUEZ-GARRIDO, B.; ROSENKRANZ, T.; ROZPADEK, P.; SAAD, R.; SELVI, F.; SIMONNOT, M.-O.; TOGNACCHINI, A.; TURNAU, K.; WAŻNY, R.; WITTERS, N.; ECHEVARRIA, G. Developing sustainable agromining systems in agricultural ultramafic soils for nickel recovery. **Frontiers in Environmental Science**, v. 6, p. 44, 2018.

KIERCZAK, J.; PEDZIWIATR, A.; WAROSZEWSKI, J.; MODELSKA, M. Mobility of Ni, Cr and Co in serpentine soils derived on various ultrabasic bedrocks under temperate climate. **Geoderma**, v. 268, p. 78-91, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.01.025>

KIERCZAK, J.; NEEL, C.; BRIL, H.; PUZIEWICZ, J. Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. **Geoderma**, v. 142, n. 1-2, p. 165–177, 2007.

KIERCZAK, J.; PIETRANIK, A.; PEDZIWIATR, A. Ultramafic geoecosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 142620, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142620>

KONER, S.; CHEN, J. S.; RATHOD, J.; HUSSAIN, B.; HSU, B. M. Unravelling the ultramafic rock-driven serpentine soil formation leading to the geo-accumulation of heavy metals: An impact on the resident microbiome, biogeochemical cycling and acclimatized eco-physiological profiles. **Environmental Research**, v. 216, p. 114664, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114664>

LANGE, B.; POURRET, O.; MEERTS, P.; JITARU, P.; CANCEÈS, B.; GRISON, C. FAUCON, M. P. Copper and cobalt mobility in soil and accumulation in a metallophyte as influenced by experimental manipulation of soil chemical factors. **Chemosphere**, v. 146, p. 75-84, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.105>

LI, Y. D.; LI, L. Q.; LIAO, H. W.; WANG, H. R. Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 2675–2677, 1999. <https://doi.org/10.1039/A904686K>

LIU, Z.; PEREZ-GUSSINYE, M.; GARCÍA-PINTADO, J.; MEZRI, L.; BACH, W. Mantle serpentinization and associated hydrogen flux at North Atlantic magma-poor rifted margins. **Geology**, v. 51, n. 3, 2023. <https://doi.org/10.1130/G50722.1>

McCullom, T. M.; Klein, F.; Robbins, M.; Moskowitz, B.; Berquó, T. S.; Jöns, N.; Bach, W.; Templeton, A. Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 181, p. 175–200, 2016.

MEERS, E.; RUTTENS, A.; HOPGOOD, M. J.; SAMSON, D.; TACK, F. M. G. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1011-1022, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.047>

MYAGKIY, A. **Mineralization of Nickel in saprolitic ore of New Caledonia: Dynamics of metal transfer and modeling of coupled geochemical and hydrodynamic processes**. 2017. Tese (Doutorado em Geosciences) - Université de Lorraine, 2017.

NASCIMENTO, C. W. A.; HESTERBERG, D.; TAPPERO, R. Effects of exogenous citric acid on the concentration and spatial distribution of Ni, Zn, Co, Cr, Mn and Fe in leaves of *Noccaea caerulea* grown on a serpentine soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, p. 122992, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122992>

NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, L. H. V.; SILVA, J. A. B.; BLONDI, C. M. Solos ultramáficos e oportunidades de fitomineração de níquel: uma revisão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 46, p. e0210099, 2022. <https://doi.org/10.36783/18069657rbc20210099>

NASCIMENTO, J. S. **Fitomineração induzida e fracionamento de níquel, cromo e cobalto em solo ultramáfico tratado com ácido cítrico**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2022.

NEMUTANDANI, T.; DUTERTRE, D.; CHIMUKA, L. The potential of Berkheya coddii for phytoextraction of nickel, platinum, and palladium contaminated sites. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 175-185, 2006. <https://doi.org/10.1080/02772240600585842>

NKRUMAH, P. N.; TISSERAND, R.; CHANEY, R. L.; BAKER, A. J. M.; MOREL, J. L.; GOUDON, R.; ERSKINE, P. D.; ECHEVARRIA, G.; VAN DER ENT, A. The first tropical ‘metal farm’: Some perspectives from field and pot experiments. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 198, p. 114-122, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.12.003>

OZE, C.; BIRD, D. K.; FENDORF, S. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 16, p. 6544-6549, 2007. <https://doi.org/10.1073/pnas.0701085104>

PASRICHA, S.; MATHUR, V.; GARG, A.; LENKA, S.; VERMA, K.; AGARWAL, S. Molecular mechanisms underlying heavy metal uptake, translocation and tolerance in hyperaccumulators-an analysis: Heavy metal tolerance in hyperaccumulators. **Environmental Challenges**, v. 4, p. 100197, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100197>

PAUL, A. L. D.; NKRUMAH, P. N. N.; ECHEVARRIA, G.; ERSKINE, P. D.; CHANEY, R. L.; SPIERS, K. M.; SUMAIL, S.; VAN DER ENT, A. Cobalt hyperaccumulation in *Rinorea cf. bengalensis* (Violaceae) from Sabah: accumulation potential and tissue and cellular-level distribution of cobalt. **Plant and Soil**, v. 455, n. 1-2, p. 289–303, 2020.

REEVES, R. D.; BAKER, A. J. M.; JAFFRÉ, T.; ERSKINE, P. D.; ECHEVARRIA, G.; VAN DER ENT, A. A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements. **New Phytologist**, v. 218, n. 2, p. 407–411, 2017.

- REYNARD, B. Serpentine in active subduction zones. **Lithos**, v. 178, p. 171-185, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.10.012>
- ROBINSON, B. H.; BROOKS, R. R.; HOWERS, A. W.; KIRKMAN, J. H.; GREGG, P. E. H. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 60, n. 2, p. 115-126, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00036-8](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00036-8)
- ROBINSON, B. H.; LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P. Uptake and distribution of nickel and other metals in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*. **New Phytologist**, v. 158, n. 2, p. 279-285, 2003. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00743.x>
- ROBINSON, B. H.; BROOKS, R. R.; CLOTHIER, B. E. Soil amendments affecting nickel and cobalt uptake by *Berkheya coddii*: potential use for phytomining and phytoremediation. **Annals of Botany**, v. 84, n. 6, p. 689-694, 1999. <https://doi.org/10.1006/anbo.1999.0970>
- RUE, M.; PAUL, A. L. D.; ECHEVARRIA, G.; VAN DER ENT, A.; SIMONNOT, M. O.; MOREL, J. L. Uptake, translocation and accumulation of nickel and cobalt in *Berkheya coddii*, a 'metal crop' from South Africa. **Metallomics**, v. 12, n. 8, p. 1278-1289, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0mt00099j>
- SAAD, R. F.; ECHEVARRIA, G.; GARRIDO, B. R.; KIDD, P.; BENIZIRI, E. A two-year field study of nickel-agromining using *Odontarrhena chalcidica* co-cropped with a legume on an ultramafic soil: temporal variation in plant biomass, nickel yields and taxonomic and bacterial functional diversity. **Plant and Soil**, v. 461, p. 471-488, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-04834-y>
- SAAD, R. F.; KOBALSI, A.; GOUX, X.; CALUSINSKA, M. ECHEVARRIA, G.; KIDD, P.; BENIZIRI, E. Soil microbial and Ni-agronomic responses to *Alyssum murale* interplanted with a legume. **Applied Soil Ecology**, v. 132, p. 60-73, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2018.08.019>
- SHAHZAD, B.; TANYEER, M.; REHMAN, A.; CHEEMA, S. A.; FAHAD, S.; SHARMA, A. Nickel; whether toxic essential for plants and environment – A review. **Plant physiology and biochemistry**, v. 132, p. 641-651, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.10.014>
- SINGH, H. P.; MAHAJAN, P.; KAUR, S.; BATISH, D. R.; KOHLI, R. K. Chromium toxicity and tolerance in plants. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, p. 229-254, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0407-5>
- TAVARES, M. A. A. **Preliminary Chemical Processing Of Lateritic Nickel Ores By Sulphation Roasting**. 2020. Dissertação – Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2020.
- TISSERAND, R.; NKRUMAH, P.N.; VAN DER ENT, A. Biogeochemical cycling of nickel and nutrients in a natural high-density stand of the hyperaccumulator *Phyllanthus rufuschaneyi* in Sabah, Malaysia. **Chemoecology**, v. 32, 15–29, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00049-021-00363-3>

TOGNACCHINI, A.; ROSENKRANZ, T.; VAN DER ENT, A.; MACHINET, G. E.; ECHEVARRIA, G.; PUSCHENREITER, M. Nickel phytomining from industrial wastes: Growing nickel hyperaccumulator plants on galvanic sludges. **Journal of environmental management**, v. 254, p. 109798, 2020.

VAN DER ENT, A.; BAKER, A. J. M.; REEVES, R. D.; POLLARD, A. J.; SCHAT, H. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. **Plant and soil**, v. 362, p. 319-334, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1287-3>

VITHANAGE, M.; KUMARATHILAKA, P.; OZE, C.; KARUNATILAKE, S.; SENEVIRATNE, M.; HSEU, Z. Y.; GUNARATHNE, V.; DASSANAY, M. Occurrence and cycling of trace elements in ultramafic soils and their impacts on human health: A critical review. **Environment International**, v. 131, p. 104974, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104974>

YANG, C. Y.; NGUYEN, D. Q.; NGO, H. T. T.; NAVARRETE, I. A.; NAKAO, A.; HUANG, S. T.; HSEU, Z. Y. As relações Ca/Mg causaram aumentos nas frações móveis de Cr e Ni em solos derivados de serpentinita na Ásia úmida. **Catena**, v. 216, p. 106418, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106418>

ZHANG, X. H.; LIU, J.; HUANG, H. T.; CHEN, J.; ZHU, Y. N.; WANG, D. Q. Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant *Leersia hexandra* Swartz. **Chemosphere**, v. 67, n. 6, p. 1138-1143, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.014>

3 EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO NO ACÚMULO DE Ni E OUTROS METAIS POR *Berkheya coddii* CULTIVADA EM SOLO ULTRAMÁFICO

Resumo

Os depósitos de minérios são formados ao longo de milhões de anos e estão se esgotando. Para enfrentar essa questão, a agromineração emerge como uma técnica promissora para beneficiar Ni em solos ultramáficos, oferecendo uma alternativa ambientalmente sustentável para o fornecimento do metal. A agromineração se baseia na capacidade de plantas hiperacumuladoras concentrarem quantidades excepcionais de metais pesados em seus órgãos aéreos. A *Berkheya coddii* é endêmica das áreas ultramáficas da África do Sul e se desponta como uma candidata ideal para a técnica, devido à alta biomassa que pode conter até 7,6 % de Ni. Neste estudo, investigou-se o potencial do ácido cítrico em induzir um aumento na disponibilidade de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em solos ultramáficos, bem como no acúmulo destes metais em diferentes partes da *B. coddii*. O efeito do ácido cítrico sobre os teores biodisponíveis destes metais foi avaliado após a incubação de diferentes doses (0, 20, 40 e 60 mmol kg⁻¹) do quelante em solo ultramáfico. O teor disponível de Ni no solo sem aplicação do quelante foi de 8,9 mg kg⁻¹. Foram observados aumentos de aproximadamente 10, 15 e 18 vezes no teor disponível de Ni no solo ultramáfico com o incremento das doses. A dose de 20 mmol kg⁻¹ foi escolhida para investigar o efeito do quelante na indução do acúmulo de metais por *B. coddii*. Foram testados dois níveis de ácido cítrico (0 e 20 mmol kg⁻¹) com seis repetições. As unidades experimentais constaram com um acesso de *B. coddii* cultivado em vaso com 5 kg de solo ultramáfico. Antes da aplicação do ácido cítrico, a ordem dos metais em relação ao teor disponível foi Fe > Ni > Mn > Cu > Cr > Co > Zn. O quelante foi eficaz em aumentar a disponibilidade Mn, Co, Ni e Fe e a sequência dos metais foi alterada para Mn > Ni > Fe > Co > Cu > Cr > Zn. As disponibilidades mais afetadas pelo quelante foram para Mn e Co, seguidos do Ni, Fe e Cu com incrementos de 46, 45, 11, 4 e 2 vezes, respectivamente. Em relação à alocação dos metais nos órgãos de *B. coddii* foi visto que naturalmente o Ni, Co e Mn estão mais concentrados nas folhas do que no caule e na raiz, enquanto Cr, Zn e Cu encontram-se primordialmente nas raízes. A ordem decrescente dos metais nas folhas da hiperacumuladora foi Ni > Mn > Co > Zn > Cu > Cr. O teor médio de Ni entre as plantas cultivadas sem efeito do ácido cítrico foi de 13073 mg kg⁻¹. O quelante foi ineficiente em aumentar o teor de Ni nas folhas de *B. coddii*. Aumentos significativos nos teores Mn, Co, Zn, Cr e Cu nas folhas de *B. coddii* foram observados após a aplicação do ácido cítrico. Destes metais, o Co se destaca com um aumento de 4,5 vezes, atribuindo um teor de aproximadamente 300 mg kg⁻¹, que corresponde ao limiar para hiperacumulação do metal. Os resultados apontam um potencial na fitoextração de Ni em solos ultramáficos brasileiros cultivados com *B. coddii* e de Co se induzido quimicamente com o ácido cítrico.

Palavras-chave: Agromineração. Fitoextração induzida. Hiperacumuladoras. Metais pesados.

EFFECT OF CITRIC ACID ON THE ACCUMULATION OF Ni AND OTHER METALS BY *Berkheya coddii* CULTIVATED IN ULTRAMAFIC SOIL

Abstract

Ore deposits are formed over millions of years and are becoming depleted. To address this issue, agromining is emerging as a promising technique for beneficiating Ni in ultramafic soils, offering an environmentally sustainable alternative to supply the metal. Agromining is based on the ability of hyperaccumulator plants to concentrate exceptional amounts of heavy metals in their shoots. *Berkheya coddii* is endemic to the ultramafic areas of South Africa and stands out as an ideal candidate for the technique due to its high biomass, which can contain up to 7.6 % Ni. In this study, we investigated the potential of citric acid to induce an increase in the availability of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn in ultramafic soils, as well as the accumulation of these metals in different parts of *B. coddii*. The effect of citric acid on the bioavailable levels of these metals was evaluated after incubating different doses (0, 20, 40 and 60 mmol kg⁻¹) of the chelating agent in ultramafic soil. The available Ni content in the soil without application of the chelator was 8.9 mg kg⁻¹. Increases of approximately 10, 15 and 18 times were observed in the available Ni content in the ultramafic soil as the doses increased. The dose of 20 mmol kg⁻¹ was chosen to investigate the effect of the chelator on the induction of metal accumulation by *B. coddii*. Two levels of citric acid were tested (0 and 20 mmol kg⁻¹) with six replicates. The experimental units consisted of a *B. coddii* accessory grown in a pot with 5 kg of ultramafic soil. Before the application of citric acid, the order of the metals in relation to the available content was Fe > Ni > Mn > Cu > Cr > Co > Zn. The chelating agent was effective in increasing the availability of Mn, Co, Ni and Fe and the sequence of metals changed to Mn > Ni > Fe > Co > Cu > Cr > Zn. The availability most affected by the chelating agent was for Mn and Co, followed by Ni, Fe and Cu with increases of 46, 45, 11, 4 and 2 times, respectively. Regarding the allocation of metals in the organs of *B. coddii*, it was found that Ni, Co and Mn are naturally more concentrated in the leaves than in the stem and root, while Cr, Zn and Cu are found primarily in the roots. The decreasing order of metals in the leaves of the hyperaccumulator was Ni > Mn > Co > Zn > Cu > Cr. The average Ni content of the plants grown without citric acid was 13073 mg kg⁻¹. The chelating agent was inefficient in increasing the Ni content in the leaves of *B. coddii*. Significant increases in the levels of Mn, Co, Zn, Cr and Cu in the leaves of *B. coddii* were observed after the application of citric acid. Of these metals, Co stands out with a 4.5-fold increase, giving a content of approximately 300 mg kg⁻¹, which corresponds to the threshold for metal hyperaccumulation. The results indicate a potential for phytoextraction of Ni in Brazilian ultramafic soils cultivated with *B. coddii* and of Co if chemically induced with citric acid.

Keywords: Agromining. Induced phytoextraction. Hyperaccumulators. Heavy metals.

3.1 Introdução

Rochas ricas em olivina, piroxênio e anfibólio, e pobres em sílica, são denominadas ultramáficas (LIGNA et al., 2018). Os solos resultantes destes materiais são pobres em nutrientes e ricos em metais como Fe, Ni, Cr e Co (MARESCOTI et al., 2019). Afloramentos ultramáficos compreendem cerca de 3 % da superfície terrestre (GUILLO; HATTORI, 2013) e são considerados alternativas para desenvolver tecnologias sustentáveis para exploração econômica de metais pela agromineração, devido suas propriedades desfavoráveis para a agricultura (PEDZIWIATR et al., 2018).

A agromineração de Ni em solos ultramáficos desperta interesse da comunidade científica e pode se tornar economicamente viável em larga escala (NASCIMENTO et al., 2020; GONZALES et al., 2023). Para o sucesso desta técnica, é importante que a espécie hiperacumuladora de Ni possua alto rendimento de biomassa, ciclo curto e que seja cultivada em substratos com alto teor biodisponível do metal (NASCIMENTO et al., 2021). Países com áreas ultramáficas extensas podem ser ambientes adequados para a agromineração. Esta fitotecnologia é uma alternativa econômica e ambientalmente sustentável, mas requer pesquisas e otimização dos seus processos (VAN DER ENT et al., 2013; SHI et al., 2021; NASCIMENTO et al., 2022; WANG et al., 2023). As plantas hiperacumuladoras de Ni contém, no mínimo, 1000 mg kg⁻¹ do metal na parte aérea, a exemplo da espécie sul-africana *Berkheya coddii* (MESJASZ-PRZYBYŁOWICZ et al., 2014; RUE et al., 2020). Diferentes estudos relatam variações nos teores de Ni em *B. coddii*, podendo atingir valores de até 76000 mg kg⁻¹ (MESJASZ-PRZYBYŁOWICZ et al., 2004). Estes estudos evidenciam o potencial da *B. coddii* na agromineração, pela elevada biomassa rica em Ni quando cultivada em solos enriquecidos pelo metal (BOYD et al., 2006; ORLOWSKA et al., 2011; HIFING et al., 2022).

Estudos têm investigados agentes quelantes de baixo peso molecular, como ácidos orgânicos, para aumentar a biodisponibilidade do Ni e outros metais (HARMON et al., 2022; NASCIMENTO et al., 2021; WANG et al., 2023). O ácido cítrico se destaca como uma opção promissora devido à capacidade de solubilizar metais ligados às partículas sólidas do solo, ser facilmente degradável e, conseqüentemente, menos persistente no solo (SHI et al., 2021). Nawaz et al. (2023) e Nascimento et al. (2006) relataram aumentos de 28 % e 61 % na fitoextração de Ni por espécies do gênero Brassicaceae cultivada em solo contaminado artificialmente por Ni, após aplicação de 10 mmol L⁻¹ do quelante ao substrato. No entanto, o aumento da fitoextração de Ni após a aplicação de ácido cítrico não é um padrão o que torna seu uso complexo. Duarte et al. (2007) observaram um decréscimo na concentração de Ni em

tecidos rizosféricos e aéreos de *Halimione portulacoides*, cultivado em solo artificialmente contaminado após a aplicação do quelante (25 - 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Considerando as importantes áreas de solos ultramáficos no Brasil e o desconhecimento atual de espécies promissoras para a agromineração comercial no país, a *B. coddii* se torna uma candidata potencial para as condições brasileiras. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da acumulação de Ni por *B. coddii* cultivada em solo ultramáfico, antes e após a aplicação de ácido cítrico, além de investigar o efeito do quelante na biodisponibilidade de metais no solo e na concentração de Ni e outros metais na planta.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Área de estudo e coleta do solo

A jazida de Limoeiro, localizada na Província Borborema, nordeste do Brasil, consiste em uma intrusão de ortopiroxenita-harzburgita. As rochas ultramáficas são predominantemente encontradas na porção leste da intrusão, estendendo-se por aproximadamente 4 km (SILVA et al., 2013). O solo utilizado neste experimento foi coletado na porção da jazida localizada no território de Buenos Aires, município situado na região setentrional da Mata Pernambucana (S 07°45'39.4'', W 035°24'45.1'', altitude de 149 m). A região possui uma extensão territorial de 111 km², com vegetação original composta por floresta subcaducifólia. De acordo com a classificação de Köppen, o clima predominante é do tipo As' caracterizadas como tropical chuvoso. As chuvas são concentradas entre os meses de abril e julho, com uma média anual de precipitação de 1175 mm (IPA, 2022).

A coleta do solo foi realizada na camada de 0 a 20 cm. Em seguida, o solo foi seco ao ar, peneirado em uma malha de 4 mm e armazenado para a montagem do experimento. Aproximadamente 2 kg de solo foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira com malha de 2 mm, obtendo-se assim a terra fina seca ao ar (TFSA), que foi utilizada para a caracterização química e física.

3.2.2 Caracterização do solo

A TFSA foi caracterizada física e quimicamente conforme Almeida (2008) e Teixeira (2017), sendo determinado: frações granulométricas (areia, silte, argila), pH, matéria orgânica, cátions trocáveis (Na, K, Ca e Mg, Al) acidez potencial (H + Al), P_(Disponível) (Tabela 1). A extração dos teores disponíveis de metais foi realizada utilizando uma solução extratora

composta por DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de trietanolamina e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 , com pH de 7,3, conforme proposto por Lindsay & Norvell (1978). Os teores totais de Ni, Cr, Co, Fe, Zn, Mn e Cu foram determinados usando método de Alvarez et al. (2001) (Tabela 2).

Tabela 1 - Caracterização química e física do solo ultramáfico usado no experimento.

| pH (H₂O) | Ca | Mg | Na | K | Al | H + Al | CTC |
|---|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|--------------|---------------|------------|
| -----cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | | | | |
| 5,64 | 6,13 | 7,03 | 0,17 | 0,38 | 0,05 | 6,94 | 13,17 |
| P | N | CO | MO | Areia | Silte | Argila | |
| ----mg dm ⁻³ ---- | | -----g kg ⁻¹ ----- | | -----g kg ⁻¹ ----- | | | |
| 2,66 | 2,07 | 9,54 | 16,44 | 291,10 | 426,20 | 282,37 | |

CTC =Capacidade de troca de Cátions efetiva; CO = Carbono orgânico; MO = Matéria orgânica.

Tabela 2 - Teores totais de metais pesados no solo ultramáfico.

| Co | Cr | Cu | Mn | Ni | Zn |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ----- mg kg ----- | | | | | |
| 166,53 | 5465,00 | 314,53 | 2106,00 | 1944,00 | 200,53 |

3.2.3 Ensaio de incubação com ácido cítrico

A dose de ácido cítrico utilizada no experimento para testar o efeito do quelante no teor dos metais em *B. coddii* foi selecionada a partir de um ensaio de incubação testando as doses de 0, 20, 40 e 60 mmol kg⁻¹ em triplicatas com 200 g de solo ultramáfico não vegetado. As doses foram aplicadas em volume correspondente a 80 % da capacidade de pote. Com 4 dias após a aplicação do quelante foi determinada a fração disponível de Ni, Cr, Co, Fe, Zn, Mn e Cu pelo método de Lindsay & Norvell (1978).

3.2.4 Determinação dos metais em solo e controle de qualidade

Os teores de metais disponíveis e totais foram realizados por espectroscopia de emissão ótica com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. O controle de qualidade da análise dos teores totais dos metais no solo foi realizado utilizando-se amostras em branco e de solo certificado do *National Institute of Standards and 60 Technology (NIST) – 2709a*. As recuperações entre os metais variaram entre 94 e 103 % e foram consideradas satisfatórias (Tabela 3).

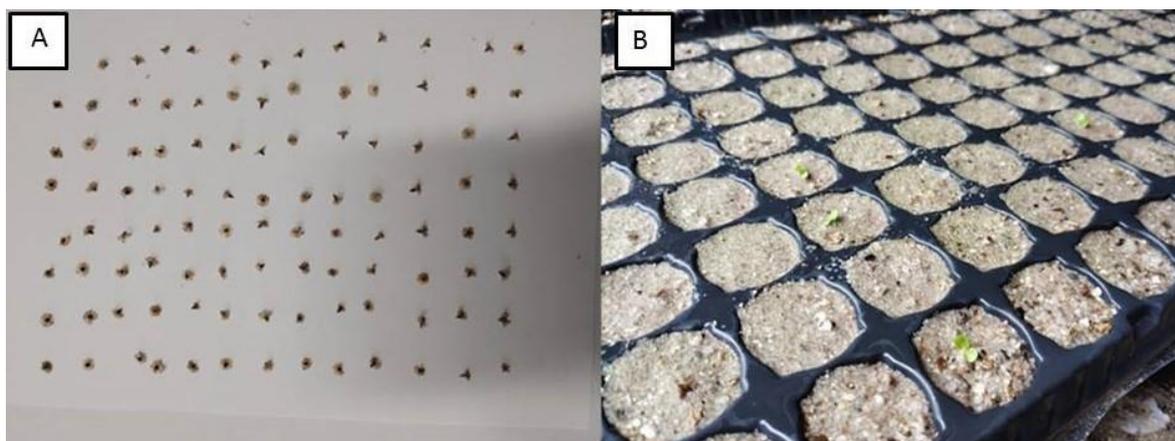
Tabela 3 - - Recuperação dos metais pesados analisados no solo do NIST - 2709a

| Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---------------|-----|----|-----|----|----|----|
| ----- % ----- | | | | | | |
| 94 | 101 | 97 | 103 | 95 | 97 | 96 |

3.2.5 Montagem e condução do experimento

As sementes de *B. coddii* foram doadas por colaboradores da *Universidade de Lorraine* – França. As sementes foram selecionadas visualmente escolhendo aquelas com aspectos saudáveis (Figura 1A). As sementes foram germinadas no Laboratório de Química Ambiental de Solos da UFRPE, em substrato formado por areia + vermiculita, na proporção de 1:1, utilizando bandejas de germinação com 120 células (Figura 1B).

Figura 1 - Seleção (A) e germinação (B) das sementes de *Berkheya coddii*.

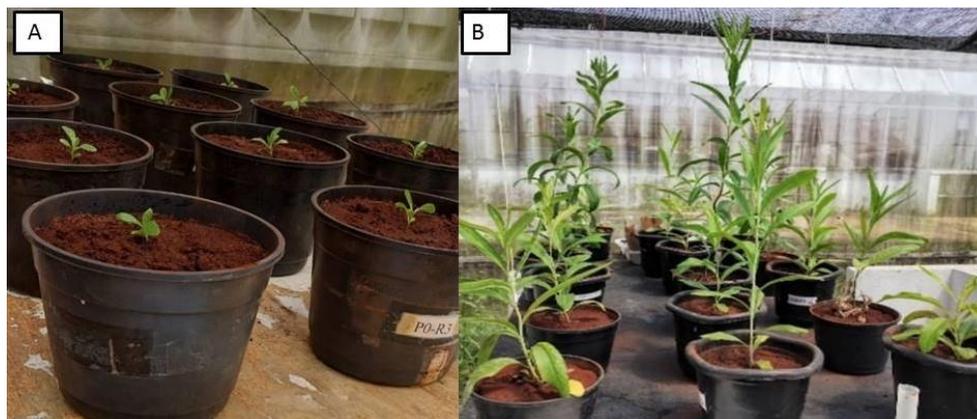


Fonte: Arquivo pessoal.

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, onde a unidade experimental constou de 1 acesso da espécie estudada. O transplante ocorreu após 45 dias da germinação, quando as plantas apresentavam em média 5 pares de folhas. As plantas foram cultivadas em vasos plásticos de 6 L, contendo 5 kg do solo (figura 2A). Durante o tempo de germinação e do transplante, as células com as plântulas germinadas foram irrigadas com solução diluída de Hoagland & Arnon (1950). Os tratamentos utilizados foram dois níveis de ácido cítrico nas concentrações de 0 e 20 mmol kg⁻¹, com 6 repetições, totalizando 12 unidades experimentais. Os vasos foram irrigados com água destilada diariamente, e a cada 15 dias com solução nutritiva a 50 % da força iônica, mantendo os solos a aproximadamente 80 % da capacidade de retenção

de água, por meio de pesagens e reposição da água perdida por evapotranspiração. A aplicação do ácido cítrico foi realizada após 83 dias do transplante e a colheita no 90º dia após o transplante (figura 2B). As variáveis analisadas foram teores de Ni, Cr, Co, Zn, Mn e Cu nas folhas, caule e raízes da *B. coddii*.

Figura 2 - Plantas de *Berkheya coddii* após o transplante (A) e no fim do experimento (B).



Fonte: Arquivo pessoal.

3.2.6 *Análise dos metais em planta*

Após a coleta, as plantas foram separadas em raiz, caule e folhas, lavadas com água destilada, e secas em estufa a 65 °C. Posteriormente, 0,5 g do material foi digerido em bloco utilizando ácido nítrico e perclórico até a completa solubilização dos sólidos. Todos os extratos de planta tiveram o volume ajustado para 25 mL em balões volumétricos certificados (conforme NBR ISSO/IEC) com água ultrapura. Em seguida, os extratos foram filtrados e armazenados a 4,0 °C para posterior análise.

A determinação dos teores de metais na planta foi realizada pela técnica de espectroscopia de emissão ótica, utilizando um modo de observação dupla (axial e radial) e um detector de estado sólido. A introdução das amostras foi feita por um sistema de amostragem automática AS 90 plus. Para garantir a qualidade da análise dos metais, foram utilizadas amostras em branco e amostras do material SRM 1570a Spinach Leaves que possuem os teores dos metais certificados pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Tabela 4 - Recuperação dos metais pesados analisados do material *Spinach Leaves* - SRM 1570a

| Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ----- % ----- | | | | | | |
| 93 | 98 | 106 | 101 | 99 | 102 | 96 |

3.2.7 *Tratamentos dos dados e análise estatística*

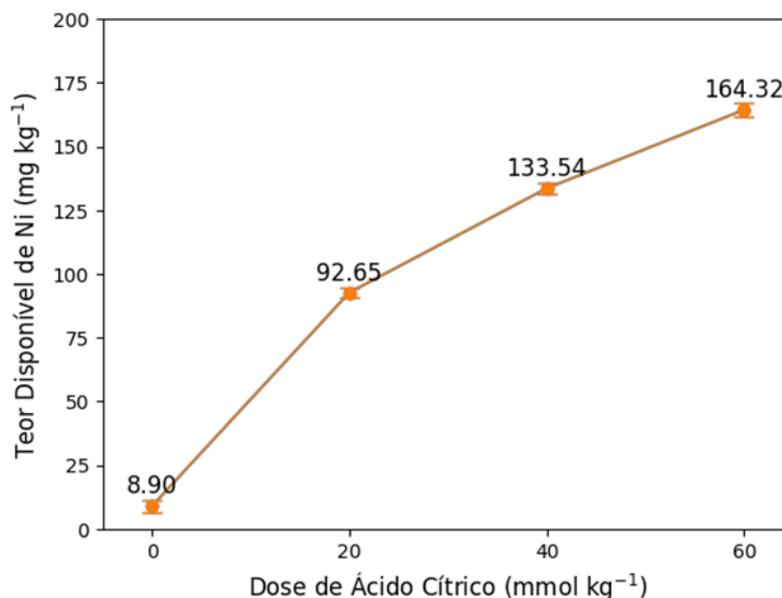
A normalidade dos dados foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk ($p < 0,05$). Os dados que não apresentaram distribuição normal foram transformados (Log). A homoscedasticidade dos dados, foi verificada pelo teste de Levene ($p < 0,05$). Posteriormente, a análise de variância dos dados (ANOVA) foi realizada para comparar os efeitos dos tratamentos de 0 e 20 mmol kg⁻¹ de ácido cítrico nos teores dos metais alvos.

3.3 **Resultados e Discussão**

3.3.1 *Efeito do ácido cítrico na disponibilidade dos metais em solo ultramáfico*

É possível observar uma relação clara entre as doses de ácido cítrico e os teores disponíveis de Ni no solo ultramáfico (Figura 3). No solo controle, observou-se uma concentração média de Ni disponível de 8,9 mg kg⁻¹. À medida que as doses de ácido cítrico aumentaram para 20, 40 e 60 mmol kg⁻¹, houve um aumento significativo nos teores disponíveis do metal. Os teores disponíveis médios de Ni foram de 93,98; 135,87 e 166,32 mg kg⁻¹, respectivamente.

Figura 3 - Influência da dose do ácido cítrico no teor disponível de Ni determinado por DTPA após 4 dias da aplicação



O Ni na forma catiônica divalente pode interagir com a matéria orgânica e com os sólidos do solo de forma fraca, por ligação eletrostática, ou forte, por ligação coordenativa como nos óxidos de ferro, por exemplo, (BORGGAARD et al., 2019). O ácido cítrico compete com os sólidos do solo pela ligação do metal, formando complexos solúveis mais estáveis que os formados pelos óxidos de ferro, devido proximidade dos grupos carboxílicos e fenólicos (MONTARGÈS-PELLETIER et al., 2008; TIBERG et al., 2018). A interação entre os grupos funcionais -COOH e -OH com metais foi observada por Khare et al. (2023). Os grupos orgânicos carboxílicos e fenólicos se ligam de forma coordenada aos metais, aumentando a solubilidade e a disponibilidade destes (ZABISZAK et al., 2018). Assim, o ácido cítrico pode quelar o Ni não disponível do solo, solubilizando-o, e aumentando o teor do elemento na fração biodisponível (NAWAZ et al., 2023).

É importante destacar que, embora o aumento das doses de ácido cítrico tenha incrementado a disponibilidade de Ni, é necessário encontrar um equilíbrio na aplicação do quelante, pois doses excessivas podem levar à acidificação do solo, lixiviação de outros nutrientes e aumento da biodisponibilidade de metais pesados indesejáveis para a técnica (JEAN-SORO et al., 2012; ZHANG et al., 2007). Por isso, os dados sugerem que a escolha da dose 20 mmol kg⁻¹ de ácido cítrico é uma alternativa viável para induzir quimicamente a fitominação de Ni, tendo em vista o aumento no teor disponível para as plantas de aproximadamente de 10 vezes em relação ao controle e que a dose de 40 e 60 mmol kg⁻¹

apresentaram incrementos de apenas 1,4 e 1,7 vezes respectivamente, em relação a menor dose testada do quelante (Figura 3).

A ordem decrescente dos metais em relação aos teores disponíveis no solo sem efeito do ácido cítrico foi $Fe > Ni > Mn > Cu > Cr > Co > Zn$. Após a aplicação do ácido cítrico (20 mmol kg^{-1}) a ordem foi modificada para $Mn > Ni > Fe > Co > Cu > Cr > Zn$. O ácido cítrico influenciou na ordem e apresentou incremento mais acentuado no teor de Mn e Co (Tabela 4). Vários estudos relacionam o Co e Mn em solos ultramáficos (VITHANAGE et al., 2019; VAN DER ENT et al., 2018). Em afloramentos ultramáficos no Sri Lanka, a principal fração do Mn nos solos foi óxidos (RAJAPAKSHA et al., 2012). Tashakor et al. (2018) e Nascimento et al. (2022) relatam a associação majoritária de Co em solos ultramáfico nos óxidos de Mn.

Nascimento et al. (2022) estudaram o efeito do ácido cítrico na distribuição de Ni, Co e Cr em solo ultramáfico e verificou que o quelante tem efeitos diferentes para cada um destes metais. O Ni estava majoritariamente ligado a óxidos de Fe, enquanto o Co estava predominantemente associado a fração de óxido de Mn. Após a aplicação do quelante, houve uma diminuição dos teores destes elementos nestas frações, enquanto o Ni e Co têm seus teores trocáveis aumentados 1,7 e 10 vezes na dose de 20 mmol kg^{-1} do quelante. Isto indica que o ácido cítrico tem a capacidade de influenciar na transferência de metais entre estes compartimentos.

Tabela 5 - Teores disponíveis de metais no solo ultramáfico com e sem aplicação do ácido cítrico.

| Tratamentos | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Zn |
|-------------|---------------------------------|--------|--------|---------|----------|---------|--------|
| | ----- mg kg ⁻¹ ----- | | | | | | |
| 0 mmol/kg | 0,56 b | 1,26 a | 3,74 b | 11,64 b | 7,77 b | 8,23 b | 0,54 a |
| 20 mmol/kg | 25,42 a | 1,30 a | 7,26 a | 48,06 a | 360,60 a | 94,54 a | 0,55 a |

Letras iguais não apresentam diferenças significativas na mesma coluna

Em condições normais do solo, o principal receptor de elétrons é o gás oxigênio (O_2), e quando a concentração de O_2 diminui, a ordem dos principais receptores é: $N > Mn > Fe > S > C$ (PIERZYNSKI, 2006). Isso acontece pelo fato de que o potencial de oxirredução (E^0) de MnO_2 ($E^0 = +1,51$) é mais eletropositivo do que o do $Fe(OH)_3$ ($E^0 = +0,77$) e SO_4^{2-} ($E^0 = +0,17$), por exemplo (ATIKINS, 2018). Portanto, o Mn^{+3} é um dos principais receptores de elétrons do solo, principalmente em solos ultramáficos que possuem baixo teor de N (ECHEVARRIA, 2021).

Devido a capacidade redutora do ácido cítrico, ocorre a dissolução da estrutura do óxido de Mn, liberando o cátion na forma solúvel e Co associado com esta fração. Este fato pode explicar por que ambos os elementos tiveram o mesmo fator de aumento em relação ao controle (46 vezes). Quantin et al. (2002) sugere que o óxido de Mn pode ser fonte de Co em condições redutoras em solos ultramáfico bem desenvolvidos na Nova Caledônia.

Incrementos de 76 % do Fe disponível são observados após a aplicação do ácido cítrico ao solo ultramáfico do presente estudo. A dissolução do Fe também foi vista em outros trabalhos após a aplicação do ácido cítrico no solo (CHATTERJEE et al., 2015; JIANG et al., 2014; SEN et al., 2022). Richardson & Zuñiga (2018) verificaram incrementos na liberação e taxa de dissolução de Fe em aluminossilicatos com diferentes ligantes orgânicos, em seis tipos de rochas. A dissolução do óxido de ferro pode ser explicada pelo fato de que a constante de estabilidade do complexo Fe^{3+} - citrato (11,5) é maior do que a do Fe^{2+} - citrato (4,4) (KOTRLY; SUCHA, 1985).

Muitos trabalhos que avaliaram o fracionamento de Cu concluíram que a principal fração deste elemento está associada a matéria orgânica do solo (CHEN et al., 2019). Em solos de Taiwan, o Cu está, em média, 80 % nesta fração (SUN et al., 2019). A matéria orgânica do solo possui composição complexa, mas é sabido que é constituída por ácidos naturais de peso molecular variado que possuem grupos carboxílicos que interagem de forma coordenada com o Cu (LI et al., 2023). Como os grupos carboxílicos do citrato estão mais próximos disso dá um maior caráter polar, potencializando a interação com o Cu em comparação com os ácidos orgânicos que compõem matéria orgânica do solo (TIBERG et al., 2018). Porém, o ácido cítrico foi o menos eficiente na solubilização de Cu em comparação a outros ácidos orgânicos o que converge com o menor aumento relativo do presente trabalho Xiao et al. (2019). Portanto, o quelante natural não é eficiente da mobilidade de Cr e Zn na dose citada.

De acordo com Hseu et al. (2018), o Cr está associado principalmente com a fração residual do solo. Nascimento et al. (2022) também relataram a predominância do metal nesta fração em sítios ultramáficos da América do Sul, Central e do Norte. Na fração residual de solos ultramáficos, o Cr predomina na estrutura de minerais com alta estabilidade associada ao caráter covalente do elemento com seus ligantes, como por exemplo, a cromita (TASHAKOR et al., 2017; VAN DER ENT et al., 2018).

Shi et al. (2020) também verificaram maiores eficiências de remoção de Cr e Zn do solo utilizando o ácido cítrico. Em solos não ultramáficos, o Zn está associado em até 40 % com carbonatos (WOJTKOWSKA; BOGACKI, 2022). A aplicação do ácido cítrico aumenta substancialmente na fração trocável deste metal no solo, concomitantemente a total eliminação

do Zn em carbonatos (AYYANAR; THATIKONDA, 2021). Resultados de procedimento de extração mostraram que maiores concentrações de ácidos orgânicos aumentaram a dessorção de Zn e o ácido cítrico foi mais eficiente em facilitar a dessorção do metal do que o ácido tartárico (PÉREZ-ESTEBAN et al., 2013). Por tanto, a baixa dose de ácido cítrico (20 mmol kg⁻¹) utilizada no presente estudo possa ter sido o fator responsável pelo não aumento da disponibilidade do metal.

3.3.2 Teor de metais e alocação nos órgãos aéreos de *B. coddii*

A eficiência da planta em acumular metais nas folhas seguiu a seguinte ordem Ni > Mn > Co > Zn > Cu > Cromo. O Ni, Mn e Co apresentaram em média teores nas folhas maiores que das raízes e do solo ultramáfico, indicando a alta capacidade de translocação destes metais. O acúmulo de Ni por *B. coddii* foi classificado em intenso (FB = 1,0 – 10,0); Co, Mn e Zn foram mediamente acumulados (FB = 0,1 – 1,0); Cu levemente acumulado (FB = 0,01 - 0,1) e Cr não acumulado (FB < 0,01), sendo FB a razão entre: teor de metal nas folhas/teor de metal no solo (KABATA-PENDIAS, 1992).

Destes metais, a *B. coddii* hiperacumulou apenas o Ni, alcançando 1,3 % do metal nas folhas e 0,8 % no caule (Figura 4). Os teores foliares em espécimes nativas de *B. coddii* na África do Sul variaram de 1,3 e 1,7 % (NEMUTANDANI et al., 2006; ROBINSON et al., 1997). A alta concentração de Ni nas folhas em relação as outras partes vegetativas foi reportado por Gramlich et al. (2011). De acordo com os autores, quando cultivada em solo contendo 250 mg kg⁻¹ de Ni, as folhas, caule e raízes de *B. coddii* possuíam teores médios do metal de 629,4 mg kg⁻¹, 292,9 mg kg⁻¹ e 84,3 mg kg⁻¹, respectivamente.

Tentativas de elucidar mecanismos de absorção e translocação de Ni em *B. coddii* foram realizadas em trabalhos recentes. O citrato e malato, são principais ligantes orgânicos que desempenham funções importante na tolerância e transporte de Ni em mesófilo e nervuras das folhas de *B. coddii* (MONTARGES-PELLETIER et al., 2020). Naicker et al. (2016) relatam que o ácido quelidônico foi identificado como o ligante que desempenha um papel significativo na absorção de Ni em *B. coddii*. Adição de Ni solúvel ao solo aumentaram razão entre as concentrações de ácido quelidônico e teor de Ni de 3:1 para 6:1, enquanto aminoácidos e ácidos orgânicos presentes na planta se mantiveram constantes.

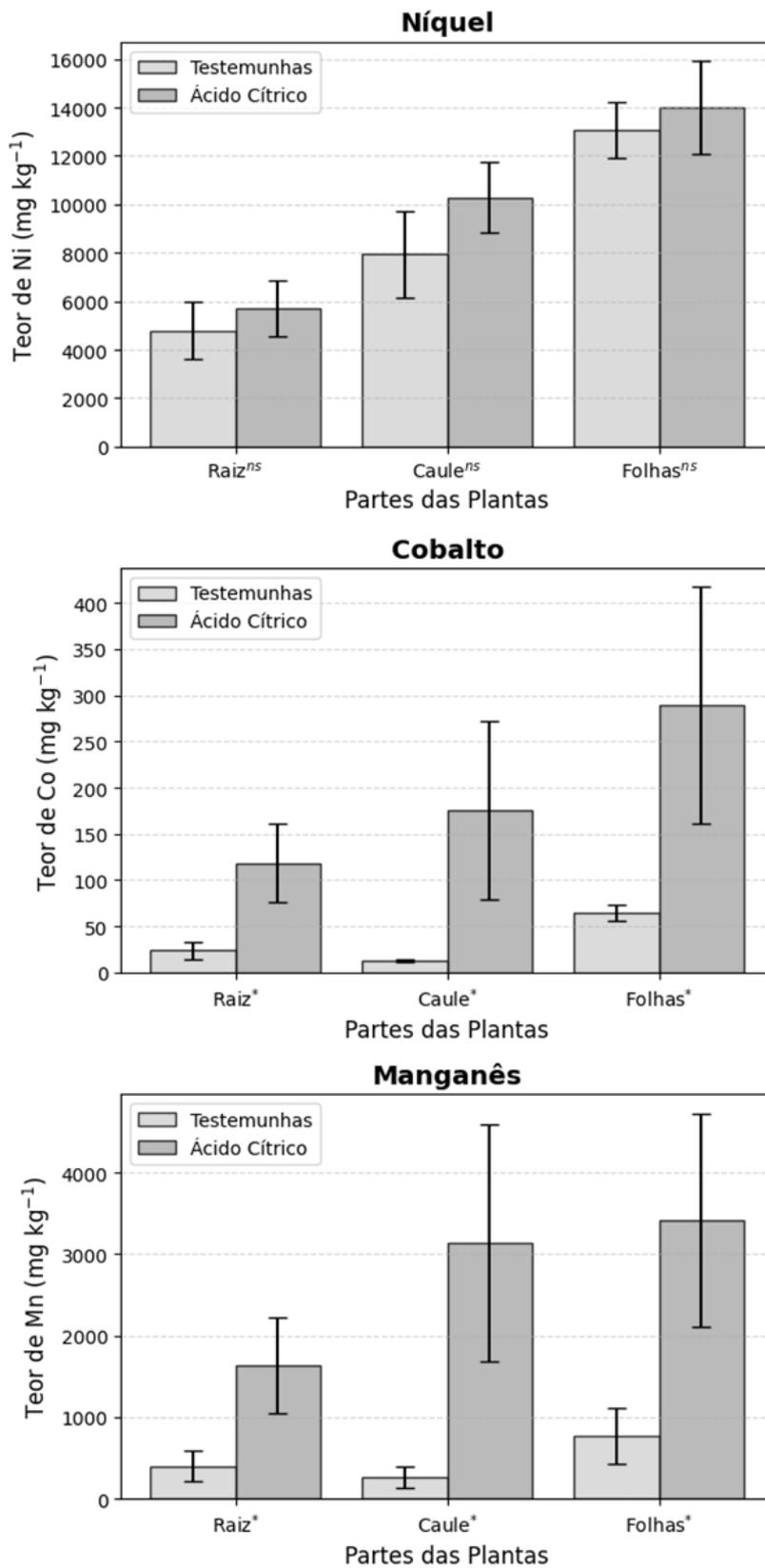
A distribuição do Ni nos tecidos de *B. coddii* se diferencia com o órgão avaliado. No caule, a epiderme é mais concentrada com o metal do que nos tecidos mais internos (GRAMLICH et al., 2011). A alocação em tecidos fisiologicamente inativos, como a epiderme

foliar, é comum em hiperacumuladoras, entretanto, a *B. coddii* apresenta maior concentração no mesófilo das folhas (MESJASZ-PRZYBYLOWICZ et al., 2020). O Mn obteve a segunda maior concentração em folhas de *B. coddii* dentre os metais avaliados, alcançando teor médio de 770 mg kg⁻¹, 7,7 % do teor necessário para considerar uma planta hiperacumuladora do metal. Atualmente, são escassos trabalhos que investigaram a absorção de Mn em *B. coddii* cultivada em solos ultramáficos. A alta capacidade de translocação e bioacumulação do metal possibilita o uso da *B. coddii* na fitoextração de Mn e estudos devem ser realizados.

Através de imagens de micro-fluorescência de raios X baseado em luz síncrotron, foi possível visualizar a localização do Mn em vários pequenos pontos com concentrações superiores a 0,04 %, distribuídos principalmente ao longo da margem da folha (PAUL et al., 2020). É sugerido por Nascimento et al. (2020) que a distribuição de metais nas margens das folhas em hiperacumuladoras de Ni tem o objetivo de diminuir o efeito da toxicidade na planta.

O Co obteve a maior relação entre o teor nas folhas (64,5 mg kg⁻¹) em relação à raiz (22,5 mg kg⁻¹), dentre os metais analisados (Figura 4). Estes dados são coerentes com relatos de hiperacumulação de Co em folhas de *B. coddii*. Robinson et al. (1999) relatam um teor médio de Co na parte aérea de *B. coddii* acima de 400 mg kg⁻¹, quando cultivada em substrato ultramáfico. Devido a semelhança, entre os raios atômicos e propriedades químicas entre Ni e Co, além da relativa abundância de Co em solos ultramáficos africanos, é de se esperar que a *B. coddii* compartilhe o mecanismo de absorção e translocação entre estes metais. De fato, o teor de Co foi o metal que mais se aproximou do usado para limiar a hiperacumulação em plantas (21 %).

Figura 4 - Teores e alocação de Ni, Co e Mn em diferentes órgãos de *B. coddii* cultivada em solo ultramáfico com e sem aplicação do ácido cítrico.

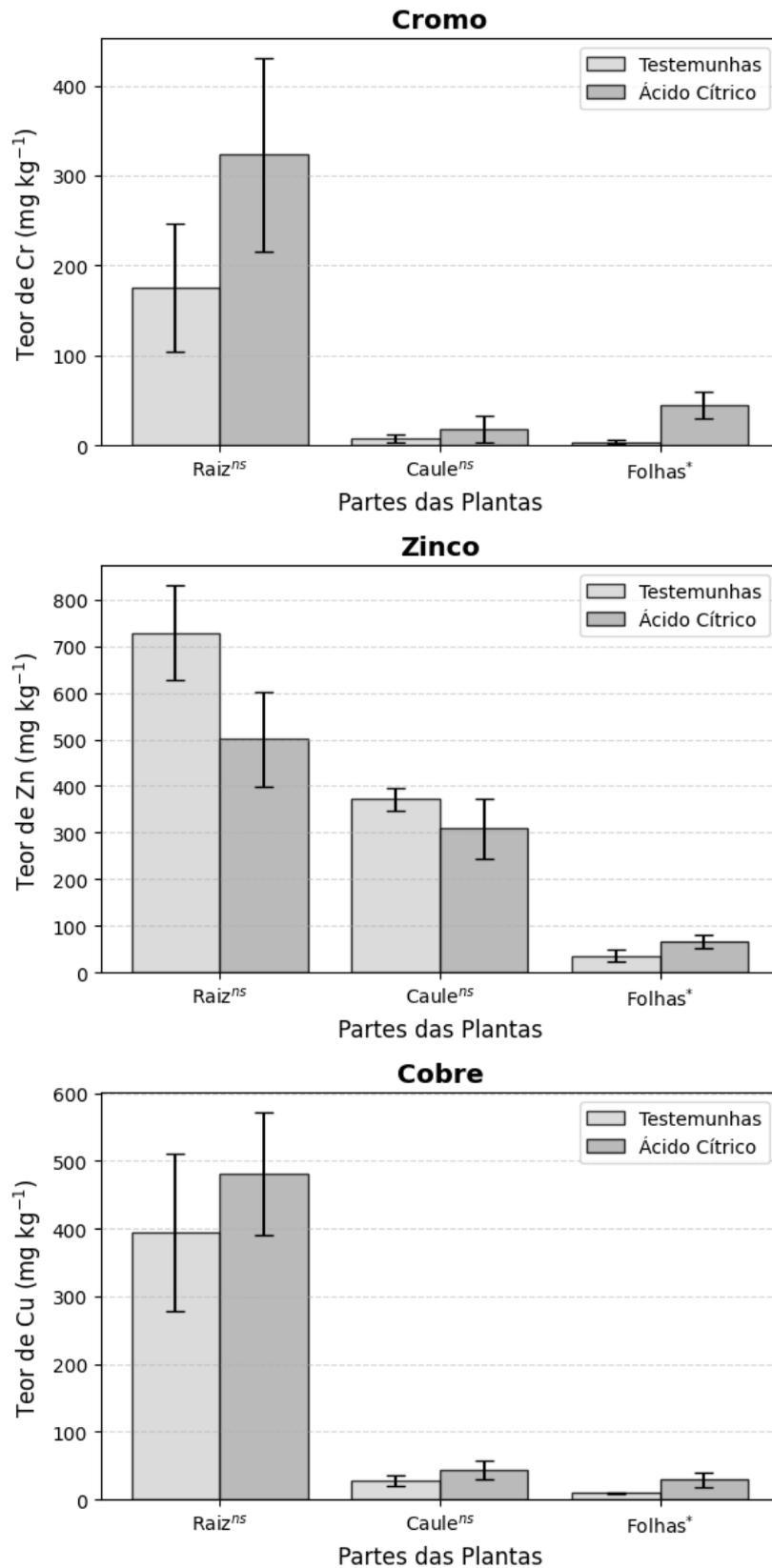


* = Há diferença significativa; ns = Não há diferença significativa pelo teste de ANOVA ($p < 0,05$).

O Zn foi concentrado nas raízes 20 vezes mais do que nas folhas de *B. coddii*. O Zn alcançou teor médio nas raízes de 728 mg kg⁻¹, valor 3,6 vezes maior, quando comparado com o teor do solo. Os teores médios de Zn nas folhas de *B. coddii* foram 39,53 mg kg⁻¹ (Figura 5). Dentre os metais analisados, apenas o Zn que na parte aérea se concentrou no caule. O teor do metal neste órgão foi aproximadamente 10 vezes maior em relação ao teor foliar e um fator de 2 em relação ao solo (figura 5). Estes fatos indicam que o metal é intensamente acumulado pelo caule de *B. coddii* (KABATA-PENDIAS, 1992). Entretanto, o teor do metal no caule é apenas 12 % do mínimo para considerar uma espécie hiperacumuladora de Zn (REEVES et al., 2017).

O Cr e Cu tiveram seus teores concentrados nas raízes 50 e 43 vezes maiores do que as folhas. O Cu obteve teor médio nas raízes 25% maior, quando comparado com os teores do solo. O teor médio de Cr nas folhas de *B. coddii* foram 3,5 mg kg⁻¹ (Figura 5). Isto mostra a capacidade das raízes de estabilizar estes metais e a inviabilização da fitoextração destes metais pela *B. coddii*. Concentrações de Cr de 2,98 mg kg⁻¹ de em folhas desta hiperacumuladora na África do Sul, foram reportadas por Mesjasz-Przybyłowicz et al. (2004). O teor de Cu encontrado pelos autores foi abaixo do limite de detecção. Mas em nosso trabalho o teor de Cu foi superior ao de Cr aproximadamente 3 vezes.

Figura 5 - Influência do ácido cítrico (20 mmol kg⁻¹) nos teores de Cr, Zn Cu em diferentes órgãos de *B. coddii*.



* = Há diferença significativa; ns = Não há diferença significativa por ANOVA (p<0,05).

3.3.3 Efeito do ácido cítrico no acúmulo de metais em *B. coddii*

O ácido cítrico (20 mmol kg^{-1}) apresentou efeitos variados nos teores dos metais em *B. coddii* cultivada em solo ultramáfico. O Cr se apresenta 11 vezes mais concentrado nas folhas de *B. coddii* sobre influência do quelante. O Co, Mn e Cu nas folhas da hiperacumuladora foram concentrados num fator de 5, 4 e 3, respectivamente. O Zn foliar foi aproximadamente 2 vezes maior nas plantas sobre efeito do ácido cítrico (20 mmol kg^{-1}), enquanto o Ni, foi o único elemento que não teve incrementos em nenhum órgão da *B. coddii*.

O fenômeno do ácido cítrico observado no teor de Cr e Zn nas folhas não era esperado, pois o quelante não influenciou na disponibilidade do metal no não vegetado. Alguns relatórios têm demonstrado a capacidade do ácido cítrico em influenciar positivamente na mobilidade destes metais em solos. Por exemplo: **A)** solos ultramáficos possuem naturalmente alta concentração de Fe devido aos processos intempéricos dos minerais ferro-magnesianos que compõe o material de origem (ECHEVARRIA, 2021). É comentado na literatura que o ácido cítrico combinado com o Fe consegue reduzir a fração insolúvel de Cr^{+6} e aumentar sua mobilidade (ZHANG et al., 2020; WHANG et al., 2023). **B)** Em solos não ultramáficos, o Zn está associado em até 40 % com carbonatos (WOJTKOWSKA; BOGACKI, 2022). A aplicação do ácido cítrico aumenta a presença do metal na fração trocável do solo, devido a reação ácida do quelante com carbonato (AYYANAR; THATIKONDA, 2021).

Estas evidencias explicam parcialmente os aumentos inesperados nas concentrações de Cr e Zn nas folhas de *B. coddii*. Estudos focados na disponibilidade destes metais para as plantas em solos ultramáficos são escassos e devem ser realizados para melhor entender o efeito complexo do quelante. Devido à natureza essencial do Zn para plantas e $\text{FB} > 1$, do metal no caule é esperado que *B. coddii* tenha desenvolvido transportadores com alta afinidade deste metal devido ao seu baixo teor em solos ultramáficos (NASCIMENTO et al., 2020a). Por isso, a possível presença da planta pode ter influenciado na disponibilidade destes metais no solo a partir dos exsudatos de ácidos orgânicos e outros compostos com afinidade como Zn e outros micronutrientes, afetando indiretamente as propriedades do solo e a mobilidade do metal (DUCIC; POLLE, 2005).

O teor médio de Mn no caule e nas folhas das plantas tratadas com ácido cítrico alcançaram o limiar de 3000 mg kg^{-1} e o Cu $29,17 \pm 9,36 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes dois metais são essenciais para as plantas em pequenas quantidades realizando reações de oxirreduções importantes para os metabolismos das plantas (MARSCHNER, 1995). Devido ao elevado teor de Mn em solo ultramáfico e o alto teor relativo na parte aérea de *B. coddii* obtido neste trabalho,

é provável que a hiperacumuladora tenha desenvolvidos mecanismos mais eficientes de captação e translocação de Mn em relação ao Cu (PAUL et al., 2020). Entretanto, existe uma família de transportadores específicos de Cu, sendo o COPT1 o principal transportador responsável pela acumulação do metal pelas raízes das plantas (FESTA; THIELE, 2011). Ambos os mecanismos podem ter potencializado a captação e translocação destes metais devido ao aumento na disponibilidade do metal ocasionada pelo ácido cítrico.

Houve incrementos significativos nos teores de Co em todas as partes da planta, após a aplicação do quelante, com maior destaque observado no caule (14 vezes). O teor médio de Co nas folhas das plantas tratadas com ácido cítrico foi de 289,16 mg kg⁻¹, sendo que metade das plantas do tratamento apresentaram teores acima de 300 mg kg⁻¹, o que caracteriza a hiperacumulação desse elemento. Esses dados indicam que o ácido cítrico é eficaz no aumento da capacidade de *B. coddii* em extrair e acumular Co do solo ultramáfico (VAN DER ENT, 2021). O uso de plantas em tecnologias baseadas na fitoextração se torna viável à medida que os teores dos metais excedem os valores das concentrações de hiperacumulação (REEVES et al., 2017). Neste contexto, o uso da *B. coddii* na fitomineração pode ser potencializada com o uso de ácido cítrico (20 mmol kg⁻¹).

Alguns trabalhos têm relatado o potencial da *B. coddii* em hiperacumular Co em seus tecidos aéreos em até 600 mg kg⁻¹ (LANGE et al., 2016). Robinson et al. (2003) e Rue et al. (2020) estudaram fitoextração de Ni e Co em *B. coddii* e encontraram hiperacúmulos destes metais quando presente individualmente no substrato. No entanto, quando cultivado em substratos com ambos os metais o fator de bioacumulação de Ni e Co nas plantas diminuiu significativamente. Ambos os metais são comuns em solos ultramáficos e possuem raio atômico iguais, o que pode facilitar o compartilhamento do mecanismo de captação e translocação em *B. coddii*.

Mesjasz-Przybyłowicz et al. (2004), avaliando o a influência de metais em substrato em cultivado com *B. coddii*, relataram a capacidade do Zn em diminuir significativamente a eficiência na extração de Ni pela hiperacumuladora. Isto indica competição por sítios de ligação da raiz entre estes metais e uma limitação na fitoextração de Ni quando Co e Zn estão presentes em grandes quantidades. As formas mais prevalentes e biologicamente críticas de todos esses metais competem por transportadores universais de metal divalentes, pelas proteínas de ligação com especificidades sobrepostas de cofatores metálicos e pelos pools de transportes e armazenamentos compartilhados dentro das plantas (AGRIOS, 2005; GROTZ; GUERINOT, 2006; RAI et al., 2021). Estes fatos podem explicar o maior acúmulo de Co e Zn, ao invés do Ni nas folhas de *B. coddii*.

Testes com NTA (25 a 205 mmol kg⁻¹), DTPA (12 a 101 mmol kg⁻¹), EDTA (17 a 136 mmol kg⁻¹), bem como com ácido cítrico (52 a 104 mmol kg⁻¹) e EDTA (7 mmol kg⁻¹), mostraram reduções significativas nos teores de Ni, enquanto o Co foi significativamente mais concentrado nas folhas de *B. coddii* após a aplicação dos quelantes (ROBINSON et al., 1997; ROBINSON et al., 2003).

As reduções no teor de Ni em *B. coddii* encontradas por Robinson et al. (1997; 2003) são intrigantes, pois refletem que o ácido cítrico (52 a 104 mmol kg⁻¹) tem a capacidade de diminuir a concentração do Ni nas folhas da hiperacumuladora. Os autores sugerem que isto ocorre devido ao elevado gradiente de concentração do Ni no sistema solo-planta. Reduções significativas no teor de Ni em *Halimione portulacoides* cultivado em solo artificialmente contaminado são relatadas por Duarte et al. (2007), após a aplicação do quelante (25 - 50 μmol L⁻¹). Entretanto estas observações não foram constatadas no presente estudo utilizando uma dose menor (20 mmol kg⁻¹). Pelo contrário, avaliando cada tratamento, as unidades experimentais sob efeito do quelante obtiveram o maior teor observado com 1,7 % de Ni nas folhas.

Em plantas hiperacumuladoras de *O. muralis* e *N. caerulescens* obtiveram incrementos no teor foliar de Ni utilizando o ácido cítrico com dose de 10 mmol kg⁻¹ (NASCIMENTO et al., 2020a; NASCIMENTO et al., 2020b). Yang et al. (2018) e Duque (2022) observaram aumento na atividade de enzimas antioxidantes. Isso indica que o ácido cítrico em pequenas quantidades (3 a 5 mmol kg⁻¹) não apenas facilita a absorção do Ni, mas também pode mitigar os efeitos negativos desse metal nas plantas (SCHWABE et al., 2021). Estudos sobre aumentar o teor de Ni em *B. coddii* por indução química com doses menores são inexistentes e devem ser realizados.

3.4 Conclusões

Níquel, Mn e Co foram mais concentrados nas folhas de *B. coddii*, enquanto Zn, Cu e Cr apresentaram maiores concentrações nas raízes. O Ni foi o único metal hiperacumulado na parte aérea de *B. coddii*. O ácido cítrico foi eficaz em aumentar a disponibilidade de todos os metais analisados, com exceção de Cr e zinco. O Mn e Co foram relativamente mais disponibilizados no solo do que Ni, Fe e Cobre. O ácido cítrico pode aumentar a capacidade de acumulação de Mn, Co, Zn, Cu e Cr em folhas de *B. coddii*. Portanto, o uso do quelante pode ser viável para incrementar a fitoextração de Ni e outros metais.

Referências Bibliográficas

AGRIOS N. G. (2005) **Plant Pathology**, 5th ed., Elsevier-Academic Press, p. 635.

ALMEIDA, B. G. **Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.

ALVAREZ, J. R.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUÑIZ, U. O.; PADILLA, A. R.; MOLINA, R. J.; VERA, S. Q. Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 247, p. 479-486, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1010640009301>

ÁLVAREZ-LÓPEZ, V.; PRIETO-FERNÁNDEZ, Á.; CABELLO-CONEJO, M. I.; KIDD, P. S. Organic amendments for improving biomass production and metal yield of Ni-hyperaccumulating plants. **Science of the total environment**, v. 548, p. 370-379, 2016.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7 ed. São Paulo. Bookman, 2018.

AYYANAR, A.; THATIKONDA, S. Enhanced electrokinetic remediation (EKR) for heavy metal contaminated sediments focusing on treatment of generated effluents from EKR and recovery of EDTA. **Water Environment Research**, v. 93, n. 1, p. 136-147, 2021. <https://doi.org/10.1002/wer.1369>

BORGGARD, O. K.; HOLM, P. E.; STROBEL, B. J. Potential of dissolved organic matter (DOM) to extract As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from polluted soils: A review. **Geoderma**. v. 343, p. 235-246, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.041>

BOYD, R. S.; DAVIS, M. A.; WALL, M. A.; BALKWILL, K. Metal concentrations of insects associated with the South African Ni hyperaccumulator *Berkheya coddii* (Asteraceae). **Insect Science**, v. 13, n. 2, p. 85-102, 2006.

CHATTERJEE, D.; DATTA, S. C.; MANJAIHAH, K. M. Effect of citric acid treatment on release of phosphorus, aluminium and iron from three dissimilar soils of India. **Archives of Agronomy and Soil Science**, Oxford, v. 61, n. 1, p. 105-117, May 2015

CHEN, X.; ACHAL, V. Biostimulation of carbonate precipitation process in soil for copper immobilization. **Journal of hazardous materials**, v. 368, p. 705-713, 2019.

DUARTE, B.; DELGADO, M.; CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. **Chemosphere**, v. 69, n. 5, p. 836-840, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.007>

DUCIC, T.; POLLE, A. Transport and detoxification of manganese and copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, p. 103-112, 2005. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202005000100009>

DUQUE, A. C. **La aplicación exógena de ácidos orgánicos aumenta la tolerancia a metales pesados en plantas.** Tese (doutorado em Ciências Biológicas) - Universidad de Chile, 2022.

ECHEVARRIA, G. Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry. **Agromining: farming for metals: extracting unconventional resources using plants**, p. 215-238, 2021.

FESTA, R. A.; THIELE, D. J. C.: an essential metal in biology. **Current Biology**, v. 21, n. 21, p. R877-R883, 2011.

GONZALES, L. G. V.; CASTAÑEDA-OLIVEIRA, C. A.; CABELLO-TORRES, R. J.; ÁVILA, F. F. G.; CERRÓN, R. V. M.; PAREDES, E. A. A. Valdiviezo et al. Scientometric study of treatment technologies of soil pollution: Present and future challenges. **Applied Soil Ecology**, v. 182, p. 104695, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2022.104695>

GUILLOT, S.; HATTOR, K. Serpentinites: Essential roles in geodynamics, arc volcanism, sustainable development, and the origin of life. **Elements**, v. 9, n. 2, p. 95-98, 2013. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.95>

GRAMLICH, A.; MORADI, A. B.; ROBINSON, B. H.; KAESTNER, A.; SCHULIN, R. Dimethylglyoxime (DMG) staining for semi-quantitative mapping of Ni in plant tissue. **Environmental and Experimental Botany**, v. 71, n. 2, p. 232-240, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2010.12.008>

GROTZ, N.; GUERINOT, M. L. Molecular aspects of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research**, v. 1763, n. 7, p. 595-608, 2006.

HARMON, S. M. Biodegradable chelate-assisted phytoextraction of metals from soils and sediments. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100677, 2022.

HIPFINGER, C.; LAUX, M.; PUSCHENREITER, M. Comparison of four nickel hyperaccumulator species in the temperate climate zone of Central Europe. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 234, p. 106933, 2022.

HOGLAND, D. R.; ARNON, D. I. The water culture method of growing plants without soil. California Agricultural Experimental Station Circular 374. **University of California, Berkeley**, 1950.

HSEU, Z. Y.; ZEHETNER, F.; FUJII, K.; WATANABE, T.; NAKAO, A. Geochemical fractionation of chromium and nickel in serpentine soil profiles along a temperate to tropical climate gradient. **Geoderma**, v. 327, p. 97-106, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.04.030>

IPA - PROMATA. Zoneamento Agroecológico dos municípios da Zona da Mata de Pernambuco. v. 1. 2022. Recife, IPA. 2022. 91p. (Relatório Técnico Descritivo).

JEAN-SORO, L.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J. C. Column leaching of chromium and nickel from a contaminated soil using EDTA and citric acid. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 175-181, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.022>

JIANG, N.; JIN, L. F.; SILVA, J. A. T.; ISLAM, M. Z.; GAO, H. W.; LIU, Y. Z.; PENG, S. A. Activities of enzymes directly related with sucrose and citric acid metabolism in citrus fruit in response to soil plastic film mulch. **Scientia Horticulturae**, v. 168, p. 73-80, 2014.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1992). **Trace elements in soils and plants** (2nd ed., p. 365). Boca Raton: CRC Press Inc.

KHARE, S.; SINGHAL, A.; RAI, S.; RALLAPALLI, S. Heavy metal remediation using chelator-enhanced washing of municipal solid waste compost based on spectroscopic characterization. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-22, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26970-x>

KOTRLÝ, S.; ŠŮCHA, L. **Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry**. 1985.

LANGE, B.; POURRET, O.; MEERTS, P.; JITARU, P.; CANCÈS, B.; GRISON, C. FAUCON, M. P. Copper and cobalt mobility in soil and accumulation in a metallophyte as influenced by experimental manipulation of soil chemical factors. **Chemosphere**, v. 146, p. 75-84, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.105>

LI, G.; LI, X.; JIANG, X.; ZHANG, Y.; LI, H.; ZHANG, J.; CAI, G.; LUO, K.; XIE, F. Occurrence and source analysis of heavy metals and dissolved organic matter in Nanyi Lake, Anhui Province. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 6, p. 660, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11226-5>

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, n. 3, p. 421-428, 1978. <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x>

LIGNA, C.; MOUSSAVOU, M.; BAKAKAS, K.; MBINA, M.; SATO, T. Petrology, geochemistry and geodynamic significance of the mafic and ultramafic rocks of the akou. **European Scientific Journal**, v. 14, n. 12, 2018. <http://dx.doi.org/10.19044/esj.2018.v14n12p347>

MARESCOTTI, P.; COMODI, P.; CRISPINI, L.; GIGLI, L.; ZUCCHINI, A.; FORNASARO, S. Potentially toxic elements in ultramafic soils: a study from metamorphic ophiolites of the Voltri Massif (Western Alps, Italy). **Minerals**, v. 9, n. 8, p. 502, 2019. <https://doi.org/10.3390/min9080502>

MARSCHNER, H. Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press, San Diego, CA, 1995.

MCCOLLON, T. M. Abiotic methane formation during experimental serpentization of olivine. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 49, p. 13965-13970, 2016.

MESJASZ-PRZYBYŁOWICZ, J.; NAKONIECZNY, M.; MIGULA, P.; AUGUSTYNIAK, M.; TARNAWSKA, M.; REIMOLD, W. U.; KOEBERL, C.; TARNAWSKA, M.; REIMOLD, W. U.; KOEBERL, C.; PRZYBYŁOWICZ, W.; GLOWACKA, E. Uptake of cadmium, lead nickel and zinc from soil and water solutions by the nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii*. **Acta Biol. Cracoviensia Ser. Bot.**, v. 46, p. 75-85, 2004.

MESJASZ-PRZYBYŁOWICZ, J.; ORŁOWSKA, E.; AUGUSTYNIAK, M.; NAKONIECZNY, M.; TARNAWSKA, M.; PRZYBYŁOWICZ, M.; MIGULA, P. Elemental Distribution in Reproductive and Neural Organs of the *Epilachna nylanderii* (Coleoptera: Coccinellidae), a Phytophage of Nickel Hyperaccumulator *Berkheya coddii* (Asterales: Asteraceae) by micro-PIXE, **Journal of Insect Science**, Volume 14, Issue 1, 2014, 152. <https://doi.org/10.1093/jisesa/ieu014>

MESJASZ-PRZYBYŁOWICZ, J. & PRZYBYŁOWICZ, W. J. Ecophysiology of nickel hyperaccumulating plants from South Africa – from ultramafic soil and mycorrhiza to plants and insects, *Metallomics*. v. 12, n. 7, p. 1018–1035, July 2020 <https://doi.org/10.1039/c9mt00282k>

MONTARGES-PELLETIER, E.; CHARDOT, V.; ECHEVARRIA, G.; MICHOT, L. J.; BAUER, A.; MOREL, J. L. Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: an X-ray spectroscopic study. **Phytochemistry**, v. 69, n. 8, p. 1695-1709, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2008.02.009>

NAICKER, C.; KINDNESS, A.; PILLAY, L. Identification of chelidonic acid as the predominant ligand involved in ni uptake in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*. **South African Journal of Chemistry**, v. 69, p. 201-207, 2016. <http://dx.doi.org/10.17159/0379-4350/2016/v69a25>

NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, L. H. V.; SILVA, J. A. B.; BLONDI, C. M. Ultramafic soils and nickel phytomining opportunities: A review. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 46, 2022. <https://doi.org/10.36783/18069657rbc20210099>

NASCIMENTO, J. S. **Fitomineração induzida e fracionamento de níquel, cromo e cobalto em solo ultramáfico tratado com ácido cítrico**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2022.

NASCIMENTO, C. W. A.; HESTERBERG, D.; TAPPERO, R.; NICHOLAS, S.; SILVA, F. B. V. Citric acid-assisted accumulation of Ni and other metals by *Odontarrhena muralis*: Implications for phytoextraction and metal foliar distribution assessed by μ -SXRF. **Environmental Pollution**, v. 260, p. 114025, 2020.

NASCIMENTO, C. W. A.; HESTERBERG, D.; TAPPERO, R. Effects of exogenous citric acid on the concentration and spatial distribution of Ni, Zn, Co, Cr, Mn and Fe in leaves of *Noccaea caerulescens* grown on a serpentine soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, p. 122992, 2020.

NASCIMENTO, C. W. A.; AMARASIRIWARDENA, D.; XING, B. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 140, n. 1, p. 114-123, 2006.

NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SILVA, F. B. V.; LIMA, L. H. V. Using plants to remediate or manage metal-polluted soils: An overview on the current state of phytotechnologies. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 43, 2021.

NAWAZ, H.; ASGHAR, N.; ALI, A.; AMEER, A.; SHEHZAD, M. A.; NAWAZ, F.; MEHMOOD, S. L.; LQBAL, U.; KALEEM, M.; KHAN, A.; AHMAD, K. S. Optimization of Citric Acid and EDTA Levels Under Ni Stress Using Rapeseed *Brassica napus* L. for Phytoremediation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 4, p. 244, 2023.
<https://doi.org/10.1007/s11270-023-06229-4>

NEMUTANDANI, T.; DUTERTRE, D.; CHIMUKA, L. The potential of *Berkheya coddii* for phytoextraction of nickel, platinum, and palladium contaminated sites. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 175-185, 2006.
<https://doi.org/10.1080/02772240600585842>

ORLOWSKA, E.; PRZYBYLOWICZ, W.; ORLOWSKI, D.; TURNAU, K.; PRZYBYLOWICZ, J. M. The effect of mycorrhiza on the growth and elemental composition of Ni-hyperaccumulating plant *Berkheya coddii* Roessler. v. 159, p. 3730-3738, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.008>

PAUL, A. L. D.; NKRUMAH, P. N.; ECHEVARRIA, G. Cobalt hyperaccumulation in *Rinorea cf. bengalensis* (Violaceae) from Sabah: accumulation potential and tissue and cellular-level distribution of cobalt. **Plant and Soil**, v. 455, n. 1-2, p. 289–303, 2020.

PĘDZIWIATR, A.; KIERCZAK, J.; WAROSZEWSKI, J.; RATIÉ, G.; QUANTIN, C.; PONZEVERA, E. Rock-type control of Ni, Cr, and Co phytoavailability in ultramafic soils. **Plant and Soil**, v. 423, p. 339-362, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11104-017-3523-3>

PÉREZ-ESTEBAN, J.; ESCOLÁSTICO, C.; MOLINER, A.; MASAGUER, A. Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 276-283, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.065>

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Taylor & Francis, 2005.

QUANTIN, C.; BECQUER, T.; BERTHELIN, J. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 334, n. 4, p. 273-278, 2002.

RAI, S.; SINGH, P. K.; MANKOTIA, S.; SWAIN, J.; SATBHAI, S. B. Iron homeostasis in plants and its crosstalk with copper, zinc, and manganese. **Plant Stress**, v. 1, p. 100008, 2021.

RAJAPAKSHA, A. U.; VITHANAGE, M.; OZE, C.; BANDARA, W. M. A. T.; WEERASOORIYA, R. Nickel and manganese release in serpentinite soil from the Ussangoda Ultramafic Complex, Sri Lanka. **Geoderma**, v. 189-190, p. 1-9, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.04.019>

REEVES, R. D.; BAKER, A. J. M.; JAFFRÉ, T.; ERSKINE, P. D.; ECHEVARRIA, G.; . VAN DER ENT, A. A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloids trace elements. **New Phytologist**, v. 218, n. 2, p. 407–411, 2017.

ROBINSON, B. H.; LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P. Uptake and distribution of nickel and other metals in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*. **New Phytologist**, v. 158, n. 2, p. 279-285, 2003. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00743.x>

ROBINSON, B. H.; BROOKS, R. R.; CLOTHIER, B. E. Soil amendments affecting nickel and cobalt uptake by *Berkheya coddii*: potential use for phytomining and phytoremediation. **Annals of Botany**, v. 84, n. 6, p. 689-694, 1999. <https://doi.org/10.1006/anbo.1999.0970>

ROBINSON, B. H.; BROOKS, R. R.; HOWERS, A. W.; KIRKMAN, J. H.; GREGG, P. E. H. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 60, n. 2, p. 115-126, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00036-8](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00036-8)

RUE, M.; PAUL, A. L. D.; ECHEVARRIA, G.; VAN DER ENT, A.; SIMONNOT, M. O.; MOREL, J. L. Uptake, translocation and accumulation of nickel and cobalt in *Berkheya coddii*, a 'metal crop' from South Africa. **Metallomics**, v. 12, n. 8, p. 1278-1289, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0mt00099j>

SCHWABE, R.; DITTRICH, C.; KADNER, J.; SENEGES, C. H. R.; BANDOW, J. E.; TISCHLER, D.; SCHLOMANN, M.; LEVICÁN, G.; WICHE, O. Secondary metabolites released by the rhizosphere bacteria *Arthrobacter oxydans* and *Kocuria rosea* enhance plant availability and soil–plant transfer of germanium (Ge) and rare earth elements (REEs). **Chemosphere**, v. 285, p. 131466, 2021.

SEN, A.; BANERJEE, S.; PODDAR, R.; BALO, S. Effectiveness of Three Organic Acids on Phosphorus Solubilization in Some Acid Soils of Eastern India. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 54, n. 7, p. 992-1004, 2023. <https://doi.org/10.1080/00103624.2022.2137186>

SHI, R.; LI, T.; LI, M.; MUNKH-AMGALAN, G.; QAYUM, A.; BILAWAL, A.; JIANG, Z. Consequences of dynamic high-pressure homogenization pretreatment on the SILVA physicochemical and functional characteristics of citric acid-treated whey protein isolate. **Lwt**, v. 136, p. 110303, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110303>

SUN, Q.; LI, T.; ALVA, A. K.; LI, Y. C. Mobility and fractionation of copper in sandy soils. **Environmental Pollutants and Bioavailability**, v. 31, n. 1, p. 18-23, 2019.

TASHAKOR, M.; MODABBERI, S.; VAN DER ENT, A.; ECHEVARRIA, G. Impacts of ultramafic outcrops in Peninsular Malaysia and Sabah on soil and water quality. **Environmental Monitoring and assessment**, v. 190, n. 333, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6668-5>

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 2017.

TIBERG, C.; SJÖSTEDT, C.; GUSTAFSSON, J. P. Metal sorption to Spodosol Bs horizons: Organic matter complexes predominate. **Chemosphere**, v. 196, p. 556-565, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.004>

VAN DER ENT, A.; CARDACE, D.; TIBBETT, M.; ECHEVARRIA, G. Ecological implications of pedogenesis and geochemistry of ultramafic soils in Kinabalu Park (Malaysia). **Catena**, v. 160, p. 154-169, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.08.015>

VAN DER ENT, A.; POLLARD, A. J.; ECHEVARRIA, G.; ABUBAKARI, F.; ERSKINE, P. D.; BAKER, A. J. M.; REEVES, R. D. Exceptional uptake and accumulation of chemical elements in plants: extending the hyperaccumulation paradigm. **Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants**, p. 99-131, 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-58904-2_6

VAN DER ENT, A.; BAKER, A. J. M.; REEVES, R. D.; POLLARD, A. J.; SCHAT, H. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. **Plant and soil**, v. 362, p. 319-334, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1287-3>

VITHANAGE, M.; KUMARATHILAKA, P.; OZE, C.; KARUNATILAKE, S.; SENEVIRATNE, M.; HSEU, Z. Y.; GUNARATHNE, V.; DASSANAY, M. Occurrence and cycling of trace elements in ultramafic soils and their impacts on human health: A critical review. **Environment International**, v. 131, p. 104974, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104974>

WANG, D. LIN, S. S.; DUAN, D. Y.; LIU, M. X.; YIN, Z. F.; QIU, Y.; YE, F. X.; DAI, M. J.; YANG, H. Z.; ZHOU, K. S. Thermal shock resistance of Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayer anti-erosion coating. **Surface and Coatings Technology**, p. 129776, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129776>

WOJTKOWSKA, M.; BOGACKI, J. Assessment of trace metals contamination, species distribution and mobility in river sediments using EDTA extraction. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 12, p. 6978, 2022. <https://doi.org/10.3390/ijerph19126978>

XIAO, R.; ALI, A.; WANG, P.; LI, R.; TIAN, X.; ZHANG, Z. Comparison of the feasibility of different washing solutions for combined soil washing and phytoremediation for the detoxification of cadmium (Cd) and zinc (Zn) in contaminated soil. **Chemosphere**, v. 230, p. 510-518, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.121>

YANG, C.; CHEN, T.; SHEN, B.; SUN, S.; SONG, H.; CHEN, D.; XI, W. Citric acid treatment reduces decay and maintains the postharvest quality of peach (*Prunus persica* L.) fruit. **Food science & nutrition**, v. 7, n. 11, p. 3635-3643, 2019. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1219>

ZABISZAK, M.; NOWAK, M.; TARAS-GOSLINSKA, K.; KACZMAREK, M. T.; HNATEJKO, Z.; JASTRZAB, R. Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 182, p. 37-47, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.01.017>

ZHANG, X. H.; LIU, J.; HUANG, H. T.; CHEN, J.; ZHU, Y. N.; WANG, D. Q. Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant *Leersia hexandra* Swartz. **Chemosphere**, v. 67, n. 6, p. 1138-1143, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.014>

4 RESPOSTA DA HIPERACUMULADORA *BERKHEYA CODDII* À ADUBAÇÃO MINERAL E ORGÂNICA

Resumo

Estudos em áreas ultramáficas identificaram espécies de plantas denominadas de hiperacumuladoras que se adaptaram a condições hostis, além de concentrar quantidades incomuns de metais. Um exemplo de hiperacumuladora é a espécie Sul-africana *Berkheya coddii* que pode conter 1000 mg kg⁻¹ de Ni em órgãos aéreos. Devido ao valor econômico do Ni, propostas de fitominerar solos ultramáficos têm sido relatadas na literatura. Porém, plantas hiperacumuladoras em geral possuem baixa biomassa, o que limita a prática de fitominação. Neste estudo, foi avaliado o efeito da adubação mineral (NPK) e orgânica (esterco bovino e biochar) nos rendimentos de biomassa e na acumulação de Ni e outros metais por *B. coddii* em solo ultramáfico no Nordeste do Brasil. Os tratamentos com NPK e esterco bovino resultaram em aumentos significativos na altura das plantas, números de folhas e biomassa. Em relação aos teores de metais nas raízes, o tratamento com biochar apresentou os maiores incrementos de Ca, Co e Fe, enquanto o NPK mostrou maior aumento em Cu e níquel. Na parte aérea, as plantas de controle tiveram teores mais elevados de Ni do que as tratadas com NPK, esterco e biochar. Considerando o acúmulo de Ni, a ordem decrescente dos tratamentos foi NPK < Esterco < Biochar = Controle. Os resultados indicam que a adubação mineral promove maior acúmulo de Ni e Co nas plantas, tornando-se uma opção viável para a agrominação em solos ultramáficos. Os dados de rendimento sugerem que, um único cultivo com adubação mineral de *B. coddii* corresponde a 1,7 cultivos em condições naturais, enquanto a adubação orgânica e o biochar não diferem significativamente do controle. Esse estudo contribui para o desenvolvimento de estratégias sustentáveis para a exploração de metais em solos ultramáficos, apresentando possíveis alternativas para o manejo de agrominação no Brasil.

Palavras-chave: Solo ultramáfico. Agrominação. Metais pesados. NPK. Esterco bovino. Biochar.

RESPONSE OF THE HYPERACCUMULATOR *Berkheya coddii* TO MINERAL AND ORGANIC FERTILIZATION

Abstract

Studies in ultramafic areas have identified plant species known as hyperaccumulators that have adapted to hostile conditions and concentrate unusual amounts of metals. One example of a hyperaccumulator is the South African species *Berkheya coddii*, which can contain 1000 mg kg⁻¹ of Ni in its aerial organs. Due to the economic value of Ni, proposals to phytomine ultramafic soils have been reported in the literature. However, hyperaccumulator plants generally have low biomass, which limits the practice of phytomining. In this study, the effect of mineral (NPK) and organic (cattle manure and biochar) fertilization on biomass yields and the accumulation of Ni and other metals by *B. coddii* in ultramafic soil in northeastern Brazil was evaluated. Treatment with NPK and cattle manure resulted in significant increases in plant height, leaf number and biomass. In terms of metal content in the roots, the biochar treatment showed the greatest increases in Ca, Co and Fe, while NPK showed the greatest increase in Cu and nickel. In the aerial part, the control plants had higher Ni levels than those treated with NPK, manure and biochar. Considering the accumulation of Ni, the decreasing order of the treatments was NPK < Manure < Biochar = Control. The results indicate that mineral fertilization promotes greater accumulation of Ni and Co in plants, making it a viable option for agro-mining in ultramafic soils. The yield data suggests that a single crop with mineral fertilization of *B. coddii* corresponds to 1.7 crops under natural conditions, while organic fertilization and biochar do not differ significantly from the control. This study contributes to the development of sustainable strategies for the exploitation of metals in ultramafic soils, presenting possible alternatives for the management of agro-mining in Brazil.

Keywords: Ultramafic soil. Agromining. Heavy metals. NPK. Cattle manure. Biochar.

4.1 Introdução

Solos ultramáficos, formados a partir de rochas ricas em Ni, Cr e Co, possuem altos teores desses elementos e são desfavoráveis para a maioria das plantas devido à escassez de nutrientes e desequilíbrios nutricionais (NASCIMENTO et al., 2020). Por outro lado, esses solos têm o potencial de atuar como substratos para exploração econômica de metais, com o uso de plantas hiperacumuladoras desses elementos (ECHEVARRIA, 2019).

A maioria das espécies hiperacumuladoras são conhecidas por acumular quantidades apreciáveis de Ni e, quando apresentam alta biomassa ($> 10 \text{ t ha}^{-1}$), são vantajosas na agromineração de solos ultramáficos (RUE et al., 2020). Um exemplo é a espécie *Berkheya coddii*, da família Asteraceae, que é uma planta perene originária de depósitos ultramáficos da África do Sul, que normalmente possui alta biomassa e alto teor natural de níquel (ROBINSON et al., 1997). Essas características sustentam o potencial dessa espécie para aplicações em tecnologias de fitoextração (RUE et al., 2020; HIPIFINGER et al., 2022).

Estudos realizados com *B. coddii* demonstraram seu potencial para agromineração de Ni em diferentes locais. Robinson et al. (1997), na Nova Zelândia, relataram uma produção de biomassa seca de 21 t ha^{-1} e estimou mais de 100 kg ha^{-1} de Ni. Em uma fazenda experimental em "La Bouzule", na França, Rue et al. (2020) estimaram que essa espécie poderia render 77 kg ha^{-1} Ni. No entanto, em um estudo na Áustria, Hipfinger et al. (2022) documentaram um rendimento menor em termos de biomassa seca (1 t ha^{-1}) e acumulação de Ni ($8,54 \text{ kg ha}^{-1}$). Em outro estudo, *B. coddii* poderia produzir $23,8 \text{ kg}$ de níquel e $2,1 \text{ kg}$ de cobalto por hectare em solos minerados tradicionalmente na Austrália (KEELING et al., 2000).

Práticas agronômicas como irrigação e associação micorrízicas também influenciam a biomassa e teor de Ni em *Berkheya coddii* (ANGLE et al., 2003; ORŁOWSKA et al., 2011). Informações sobre o efeito direto na adubação mineral e principalmente orgânica na biomassa e acúmulo de Ni são escassos. Robinson et al. (1997; 1999) estudaram os efeitos de diferentes correções do solo na absorção de Ni por *B. coddii*. Eles encontraram que: N aumentou o teor de Ni enquanto P não influenciou significativamente, MgCO_3 aumentou o pH e reduziu o metal nos tecidos aéreos, CaCO_3 inibiu os metais sem alterar o pH, mostrando que o Ca tem efeito antagônico na absorção de Ni, e S aumentaram os teores de Ni na parte aérea da hiperacumuladora.

As rotas de processamento convencionais para obtenção de Ni, como a pirametalúrgica e a *Rotary Kiln Electric Furnace* (RKEF), são economicamente e energeticamente custosas e geram grandes quantidades de resíduos (GUIMARÃES, 2019). O Brasil é um dos principais

detentores de área ultramáficas e exportador de minérios de Ni (NASCIMENTO et al., 2022). A agromineração pode ser uma alternativa para o beneficiamento no país, mas informações sobre potenciais hiperacumuladoras são escassas principalmente no Nordeste (NASCIMENTO, 2022). Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adubação mineral (NPK) e orgânica (esterco bovino e biochar) nos rendimentos de biomassa e na acumulação de Ni e outros metais por *Berkheya coddii* cultivada em um solo ultramáfico tropical.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Coleta do solo

Para este experimento, o solo foi coletado na porção da jazida localizada no território de Buenos Aires, município situado na região setentrional da Mata Pernambucana, a mesma área de coleta utilizada nos trabalhos anteriores. A região cobre uma extensão territorial de 111 km², com vegetação natural composta principalmente por floresta subcaducifólia. De acordo com a classificação climática de Köppen, o clima predominante ainda é do tipo As', caracterizado como tropical chuvoso (JACOMINE, 1973). As chuvas continuam sendo mais intensas entre os meses de abril e julho, resultando em uma média anual de precipitação de cerca de 1.175 mm (IPA, 2022).

A coleta do solo foi realizada na camada de 0 a 20 cm, da mesma forma que nos experimentos anteriores. Cerca de 2 kg de solo foram coletados, secos ao ar, destorroados e peneirados através de uma malha de 2 mm (9 mesh), resultando na obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). A TFSA foi posteriormente utilizada para a análise química e física.

4.2.2 Caracterização do Solo: Métodos de Análise Física e Química

Os solos foram submetidos a uma caracterização química usando protocolos padrão (TEIXEIRA et al., 2017). Diversos parâmetros foram determinados, incluindo a análise de pH, matéria orgânica, cátions trocáveis (Na, K, Ca e Mg, Al), acidez potencial (H + Al) e fósforo disponível, como demonstrado na Tabela 6. Além disso, também avaliamos os teores disponíveis de Ni, Cr e Co, Fe, Zn, Mn e Cu no solo. As frações granulométricas (areia, silte, argila) foram determinadas pelo método proposto por Almeida (2008).

Tabela 6 - Caracterização química e granulométrica do solo ultramáfico

| pH (H₂O) | Ca | Mg | Na | K | Al | Al + H | CTC |
|---|-----------|--------------------|------------|--------------------|--------------|---------------|------------|
| -----cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | | | | |
| 6,4 | 4,1 | 6,1 | 0,1 | 0,4 | 0,00 | 5,5 | 10,7 |
| P | N | COS | MOS | Areia | Silte | Argila | |
| mg kg ⁻¹ | | g kg ⁻¹ | | g kg ⁻¹ | | | |
| 2,0 | 0,3 | 7,3 | 12,3 | 298,4 | 430,6 | 271,0 | |

4.2.3 *Análise dos metais em solo e controle de qualidade*

Os teores totais e disponíveis dos metais foram determinados por espectroscopia de emissão ótica com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. O controle de qualidade da análise dos metais foi realizado utilizando-se amostras em branco e de solo certificado do National Institute of Standards and Technology (NIST SAN JOAQUIN – 2709a). As recuperações dos metais para as amostras certificadas foram consideradas satisfatórias e variaram de 94 a 103 %.

Tabela 7- Recuperação dos metais pesados analisados no solo do NIST - 2709a.

| Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ----- % ----- | | | | | | |
| 94 | 101 | 97 | 103 | 95 | 97 | 96 |

4.2.4 *Montagem e condução do experimento*

As sementes de *B. coddii* foram doadas por colaboradores da Universidade de Lorraine – França. A sementes foram selecionadas visualmente escolhendo aquelas com aspectos saudáveis. As sementes foram germinadas em substrato formado por Areia + Vermiculitas, na proporção de 1:1, utilizando bandejas de germinação.

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, onde a unidade experimental constou de 1 espécime de *B. coddii* que foi transplantada após 45 dias da germinação – quando tinham em média 4 a 6 pares de folhas - para vasos de plásticos de 6 L, contendo 5 kg do solo. Durante o tempo de germinação até transplante, as células com as plântulas germinadas foram irrigadas com solução diluída de Hoagland & Arnon, própria para a bandeja (PRADO, 2010).

Antes do transplante, foi realizado a incorporação dos adubos ao solo previamente pesado e em seguida transferiu-se o solo adubado a vasos de 6 L. Para compor o tratamento com adubação mineral foi utilizado uma dose equivalente de NPK correspondente a 100; 100 e 120 Kg ha⁻¹. As fontes dos elementos foram NH₄NO₃, CaPO₃ e KCl (P.A.). O tratamento com adubação orgânica foi composto por uma dose de 5 t ha⁻¹, utilizando esterco bovino adquirido comercialmente. O tratamento para avaliar o efeito de biochar, foi usado uma dose de 2,5 % (m/m) de material lodo de esgoto pirolisado a 350 ° C. Cada tratamento teve 4 repetições totalizando 16 unidades experimentais.

Os vasos foram irrigados com água destilada mantendo os solos a aproximadamente 80 % da capacidade de retenção de água, por meio de pesagens e reposição da água perdida por evapotranspiração, as plantas foram cultivadas por 90 dias. As variáveis analisadas foram biomassa aérea seca, comprimento da parte aérea e número de folhas. Além dos teores dos metais Ni, Cr, Co, Fe, Zn, Mn, Cu, Ca e Mg nos tecidos aéreos e raízes, bem como o acúmulo destes multiplicando o teor na planta com sua respectiva biomassa.

4.2.5 *Análise dos metais em planta, esterco e biochar*

Após a coleta das plantas, foram separadas as diferentes partes vegetativas (raiz, caule e folhas), e estas foram lavadas com água destilada para eliminar impurezas visíveis, como solo, poeira ou outros resíduos, armazenado em sacos de papel previamente identificados, e secos em estufas, a 65°, até peso constante. Posteriormente, 0,5 gramas do material seco (planta, esterco e biochar) foi transferido para tubos de vidro específico para digestão aberta em bloco digestor e adicionou-se ácido nítrico e perclórico. O bloco aquecedor foi ajustado para a temperatura especificada e a amostra foi digerida até não haver liberação de gases e inexistência de material vegetal no tubo de digestão (aproximadamente 4 horas). Todos os extratos de planta obtidos tiveram o volume ajustado para 25 mL em balões volumétricos certificados (conforme NBR ISSO/IEC) com água ultrapura. Em seguida, os extratos foram filtrados e armazenados a 4,0 °C para posterior análise.

A determinação dos teores de metais nas plantas, esterco e biochar foi realizada pela técnica de espectroscopia de emissão ótica, utilizando um modo de observação dupla (axial e radial) e um detector de estado sólido. A introdução das amostras foi feita por um sistema de amostragem automática AS 90 plus. Para garantir a qualidade da análise dos metais, foram utilizadas amostras em branco e amostras do material SRM 1570a Spinach Leaves que possuem os teores dos metais certificados pelo NIST (National Institute of Standards and Technology).

As recuperações dos metais para as amostras certificadas foram consideradas satisfatórias, variando entre 91 % e 101 % entre os metais analisados.

Tabela 8 - Recuperação dos metais pesados analisados do material *Spinach Leaves* - SRM 1570a

| Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---------------|----|----|----|----|-----|----|
| ----- % ----- | | | | | | |
| 97 | 91 | 94 | 93 | 96 | 101 | 92 |

4.2.6 Análise estatística

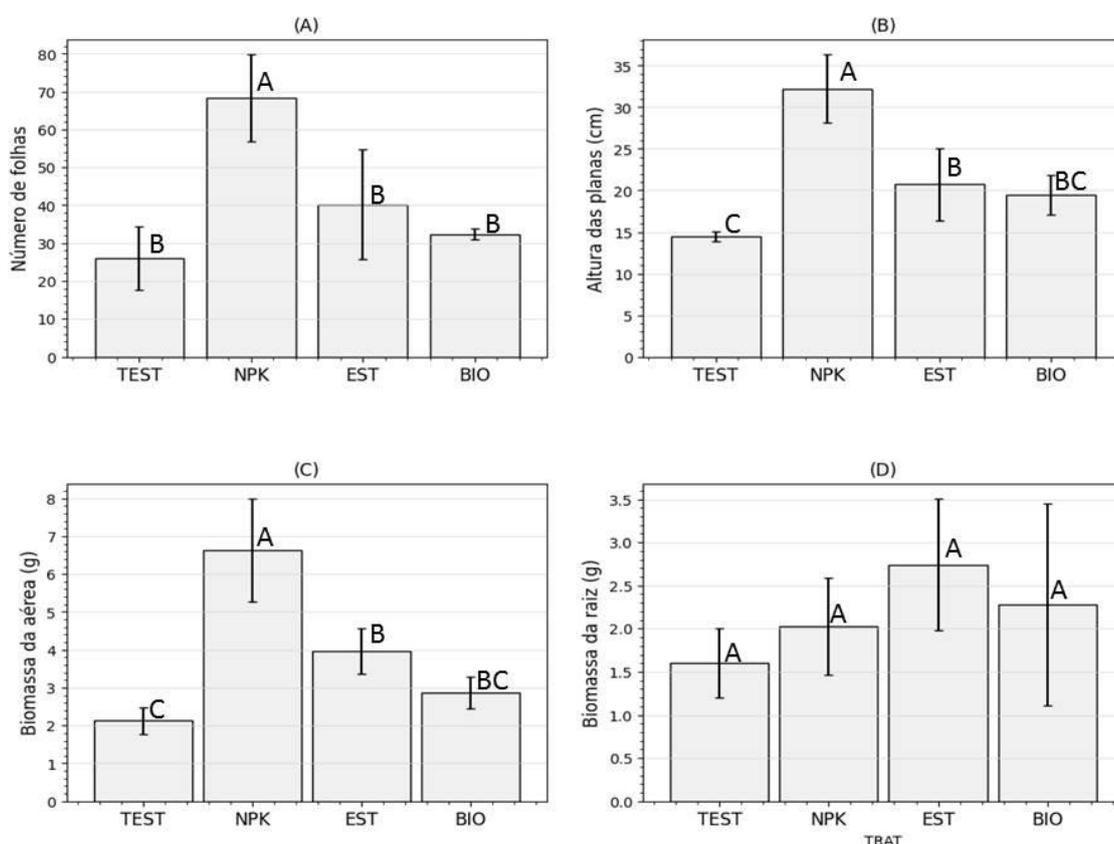
Inicialmente, foi realizado o teste de normalidade para verificar se os dados seguiam uma distribuição normal utilizando o teste de Shapiro-Wilk. Caso os dados não apresentassem uma distribuição normal, fez-se o uso de transformações para aproximar a distribuição dos dados à normalidade. A homoscedasticidade dos dados, ou seja, a igualdade das variâncias entre os grupos foi verificada pelo teste de Levene. Como os dados atenderam aos pressupostos de normalidade e homoscedasticidade, realizou-se a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey ($p < 0,05$), para verificar diferença nas médias entre os grupos, utilizando o *software* SISVAR versão 5.6.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Parâmetros de crescimento

As médias dos parâmetros vegetativos apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos. As plantas adubadas com NPK apresentaram altura, número de folhas e biomassa, 2,6; 2,2 e 3,1 vezes maiores em relação ao controle. Sobre efeito do esterco bovino o comprimento da parte aérea e biomassa em relação ao controle foram 1,5 e 1,8 vezes maiores. As médias das variáveis entre os tratamentos biochar e controle não diferiram estatisticamente. O comprimento da parte aérea, número de folha e biomassa das plantas em que houve nutrição mineral, foram maiores em relação aos demais tratamentos com adubação orgânica. As maiores diferenças entre estas variáveis foram entre nutrição mineral e biochar, em um fator de 2,1; 1,6 e 2,3, respectivamente.

Figura 5 - Efeito da adubação mineral (NPK), esterco bovino (EST) e biochar (BIO) no comprimento aéreo, número de folhas, massa seca aérea e massa seca da raiz de *B. coddii*



Letras iguais não apresentam diferenças significativas entre as médias pelo teste de Tukey ($< 0,05$).

As linhagens de plantas hiperacumuladoras em solos ultramáficos desenvolveram certa tolerância às condições de baixo teor de nutrientes no solo (ARTHUR et al., 2022). As maiores médias de N, P e K em plantas de locais ultramáficos foram 1,03; 0,034 e 0,81 % (JAFFRÉ et al., 1980; ISNARD et al., 2016). Estudos têm evidenciado que práticas agrícolas podem melhorar a biomassa de hiperacumuladoras utilizadas em fitotecnologias (BANI et al., 2015; SAAD et al., 2021). O equivalente a 60 kg ha^{-1} de N como NH_4NO_3 , pode incrementar até 29 % a biomassa de *Alyssun murale* em solos contaminados por Ni.

Com base nas respostas de crescimento, é possível estabelecer que a adubação mineral e esterco bovino, favorece o desenvolvimento de *B. coddii*. Podendo auxiliar no aumento dos rendimentos da técnica de agromineração em sítios ultramáficos tropicais. Possivelmente o efeito dos tratamentos observados nas variáveis vegetativas esteja relacionado com a composição nutricional dos adubos avaliados. A quantidade de N aplicada em cada tratamentos teve a seguinte ordem: NPK > Est > Bio. O N é um dos nutrientes requeridos em maiores quantidades pela planta fazendo parte de inúmeros processos bioquímicos. Baixos níveis deste

macronutriente no solo podem limitar a biomassa das plantas, ocorrendo resposta positiva na biomassa quando adicionado ao solo.

Tabela 9 – Composição elementar do esterco bovino e biochar lodo de esgoto (350°C).

| Elementos | Unidades | Esterco | Biochar |
|-----------|---------------------|---------|---------|
| N | % | 0,59 | 4,10 |
| P | g kg ⁻¹ | 2,70 | 9,30 |
| K | g kg ⁻¹ | 4,70 | 8,20 |
| Ca | g kg ⁻¹ | 3,26 | 24,13 |
| Mg | g kg ⁻¹ | 1,21 | 1,23 |
| Fe | g kg ⁻¹ | 2,33 | 6,97 |
| Mn | mg kg ⁻¹ | 73,75 | 88,60 |
| Cu | mg kg ⁻¹ | 7,73 | 60,75 |
| Zn | mg kg ⁻¹ | 44,75 | 395,55 |
| Cr | mg kg ⁻¹ | 5,85 | 32,90 |
| Co | mg kg ⁻¹ | 0,58 | 30,20 |
| Ni | mg kg ⁻¹ | 2,05 | 22,85 |

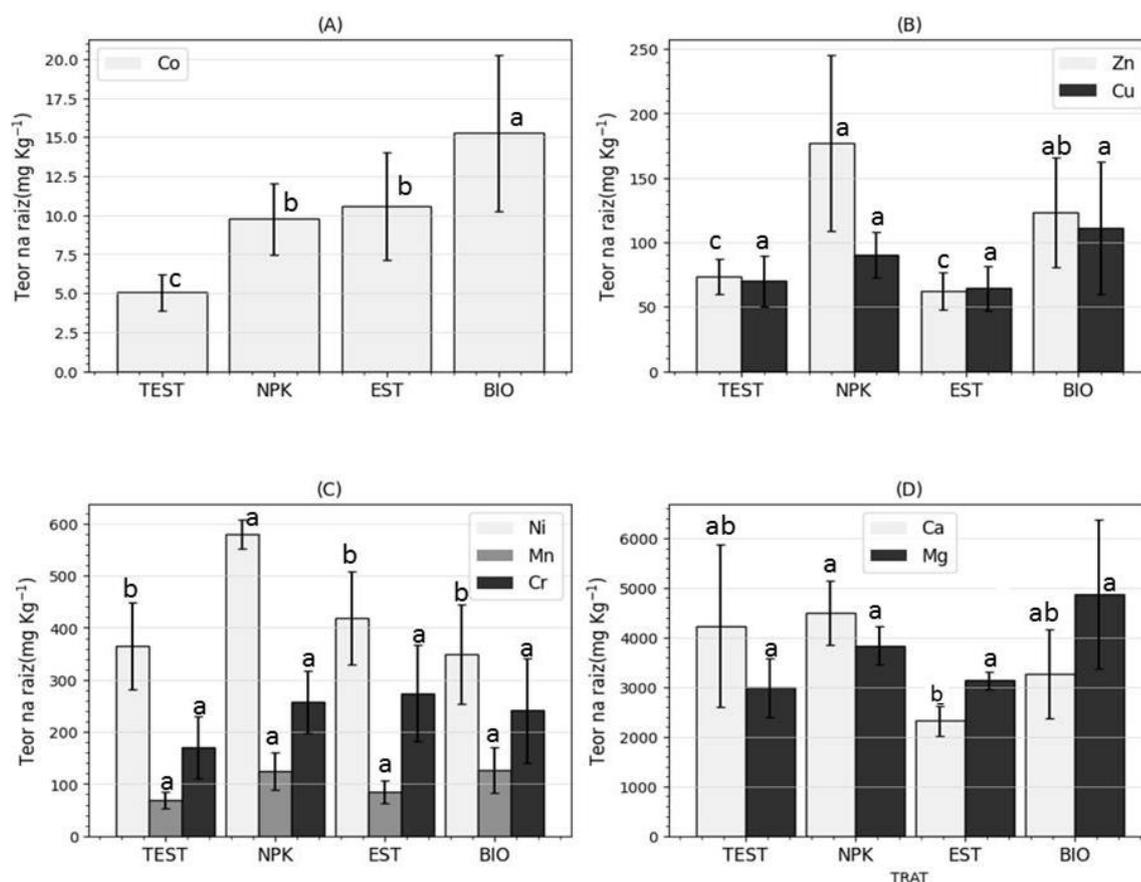
Em condições controladas, Robinson et al. (2003) observaram que a *B. coddii* cultivada por 4 meses em vasos de 1 L, alcançou uma biomassa 3 vezes maior que as plantas do tratamento NPK do presente estudo, utilizando solução nutritiva proposta por (SHEN et al., 1997). Entretanto, nossas plantas sobre efeito da adubação mineral foram no mínimo 6 vezes maiores quando cultivada por Keeling et al. (2003), durante três meses em 10 kg de substrato adubados com fertilizantes de liberação lenta. Estas discrepâncias mostram a necessidade de estudos específicos com fontes e doses para cada nutriente, a fim de melhorar o potencial na agromineração.

4.3.2 Metais nas raízes da *B. coddii* sobre efeito da adubação

Por outro lado, observou-se um aumento significativo nos teores de Ca, Cu, Co, Fe e Ni na raiz com a adição dos insumos em comparação com o grupo controle (Figura 7). Os teores de Ca, Co e Fe nas raízes no tratamento biochar foram 38,5 %, 66,8 % e 66,2 %, maiores, em relação ao controle. A análise química dos insumos utilizados (Tabela 4) revelou que Ca e Fe são os elementos mais abundantes no biochar, fornecendo uma explicação plausível para o aumento destes elementos nas raízes de *B. coddii*.

Os teores de Cu e Ni nas raízes das plantas testemunhas foram de 73,6 e 364,9 mg kg⁻¹, respectivamente. No tratamento NPK, esses teores foram 2,4 e 1,6 vezes maiores, respectivamente. Além disso, houve uma diferença significativa nos teores de Cu nas raízes entre os tratamentos NPK e esterco (redução de 65 %), sendo a diferença mais pronunciada em comparação com as plantas testemunhas e NPK.

Figura 6 - Efeito da adubação mineral (NPK), esterco bovino (EST) e biochar do lodo de esgoto (BIO) nos teores de metais nas raízes de *B. coddii* cultivada em solo ultramáfico.



Barras com mesma letra em cada gráfico não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

No presente trabalho foi usado como fonte de N, o NH_4NO_3 . Araújo et al. (2017), relata que o NH_4^+ no solo é oxidado e produto da reação é NO_3^- . Neste processo é liberado H^+ que acidifica o solo e aumenta o teor disponível de Ni e Cu (MACEDO, 2016). Por outro lado, o efeito do biochar no teor de Ni e Cu no solo é de imobilização (KUMAR et al., 2022; SEGATELLI et al., 2022). Estes indicativos podem explicar o menor teor de Ni nas raízes de *B. coddii*, quando tratadas com biochar e maior concentração quando adubadas com NPK.

Outras influências podem estar relacionadas com os mecanismos de extração e translocação usados pela *B. coddii*. Os elementos Ca, Cu, Co, Fe e Ni podem competir pelos

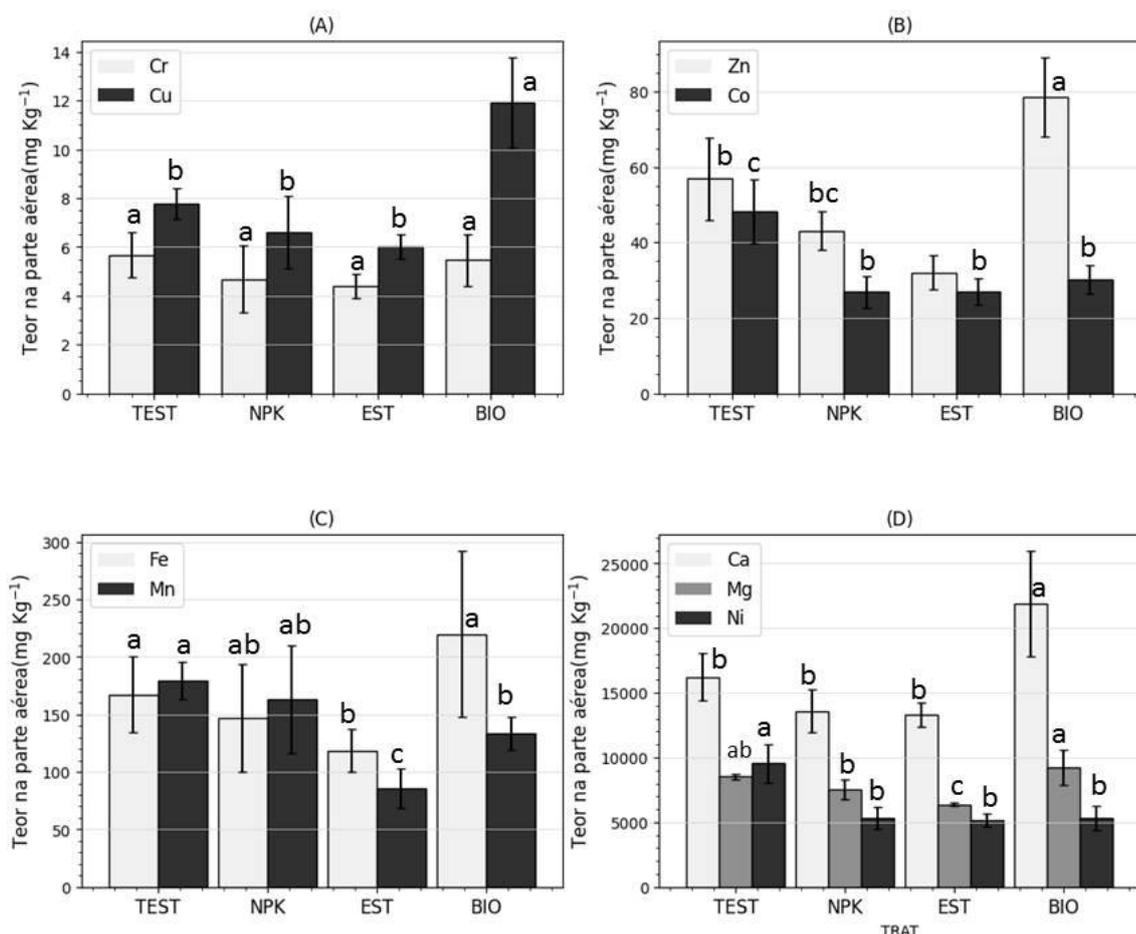
transportadores de cátions divalentes, pelas diversas enzimas em que cada metal é cofator e local de acúmulo na planta (RAI et al., 2021). Relatórios anteriores demonstraram que altos níveis de Zn e Co no substrato afetam o acúmulo de Ni pela *B. coddii* (MESJASZ-PRZYBYŁOWICZ et al., 2004; RUE et al., 2020). A interferência entre estes metais fica clara ao analisar o FBR do Zn, Co e Ni. Em geral, os FBR de todos os metais foram maiores nos tratamentos NPK, com exceção o Co e Zn que tiveram os menores valores neste tratamento. Estes dois últimos foram maiores no tratamento biochar em que as plantas obtiveram em médias menores teores de níquel.

Esses resultados evidenciam que a adubação mineral aumenta a fração disponível de Ni, resultando em maior extração e teor desse metal nas raízes da planta, enquanto o biochar de lodo de esgoto apresenta um efeito inverso (Figura 2). Para todos os metais, incluindo o Ni, os valores de FBR foram inferiores a 1, indicando a baixa capacidade de *B. coddii* em concentrar metais nas raízes. Os maiores FBR foram encontrados para Cu, Zn e Ni. O alto teor relativo de Zn e Cu nas raízes em relação ao baixo teor de destes metais no solo pode-se presumir que a *B. coddii* tem desenvolvido mecanismos de elevada afinidade por conta da essencialidade destes elementos (NASCIMENTO et al., 2020). Entretanto, os teores dos metais alvos na parte aérea das plantas devem ser considerados para avaliar o potencial da agromineração (ECHEVARRIA et al., 2021).

4.3.3 Teor de metais em tecidos aéreos de *Berkheya coddii*

A parte aérea das plantas testemunhas apresentou um teor de 9553,75 mg kg⁻¹ de Ni, diferenciando-se significativamente dos demais grupos avaliados. As plantas sob NPK, esterco e biochar apresentaram médias 44,5 %, 46,1 % e 44,1 % menores, respectivamente, em comparação com o grupo controle, e não diferiram entre si. A média dos teores de Ni considerando esses grupos foi de 5261,23 mg kg⁻¹. Isso indica que a adubação com esterco, biochar e mineral têm efeitos significativamente negativos, reduzindo em aproximadamente 50 % os teores do metal na parte aérea das plantas. O mesmo padrão foi visto com Co em que as plantas testemunhas tiveram em média 49 mg kg⁻¹, valor 44,3; 44,2 e 37,9 % maior, quando comparado com as plantas dos tratamentos NPK, esterco e biochar.

Figura 7 - Efeito da adubação mineral (NPK), esterco bovino (EST) e biochar do lodo de esgoto (BIO) nos teores de metais na parte aérea de *B. coddii* cultivada em solo ultramáfico.



Barras com mesma letra em cada gráfico não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A maioria do Ni na parte aérea está mais concentrados nas folhas de *B. coddii*. As análises EDXA revelaram que o metal está mais presente na cutícula da epiderme. Esse padrão de distribuição contrasta fortemente com algumas outras espécies de hiperacumuladores em que geralmente mostram um acúmulo preferencial de Ni nos vacúolos das células epidérmicas. Teores do metal equivalente a 7,6 % em folhas de *B. coddii* que ocorrem endemicamente na África do Sul, foram documentados por Mesjasz-Przybyłowicz et al. (2004), mas a média do teor foliar é entorno de 1,3 % (ROBINSON et al., 1997). Com o manejo do solo utilizando fertilizantes de liberação lenta, solução nutritiva, adubação com S em plantas cultivadas por período 3-6 meses foram, 5809, 8500 e 1250 mg kg⁻¹, respectivamente (ROBINSON et al., 1999; ROBINSON et al., 2003; KUMAR et al., 2010).

Robinson et al. (1997), relataram que a aplicação crescente de N ao solo (0-2 g Kg N) dobraram em relação ao controle o teor de Ni em nas folhas de *B. coddii* na maior dose. Entretanto estes dados divergem com os nossos em que o teor foliar de Ni em todos os

tratamentos foram aproximadamente a metade do teor da planta controle. O efeito de diluição no teor de Ni com incrementos de biomassa já foi relatado em *Alyssum murales* (BANI et al., 2015a; BANI et al., 2015b; ALVAREZ-LOPEZ et al., 2016). O manejo da disponibilidade do metal alvo como ácido cítrico em pequenas quantidades (3 a 5 mmol kg⁻¹) promove a absorção do Ni, além de mitigar os efeitos negativos desse metal nas plantas (SCHWABE et al., 2021). A prática de adubação mineral junto com o uso de quelantes são escassos e podem ser alternativas para aumentar a extração de Ni com *B. coddii* em solos ultramáficos.

Como as plantas controle tiveram menores teores de Ni na raiz maior do que na parte aérea, o fator de translocação foi significativamente maior em relação aos demais grupos. Os resultados apontam que sem adição de insumos, o teor de Ni na parte aérea foi em média 27 vezes maior do que nas raízes, apresentando diferenças significativas com todos os tratamentos avaliados. Também foi possível observar diferenças significativas entre o fator de translocação de Ni entre os tratamentos biochar e NPK. As plantas sobre efeito da adubação mineral tiveram FT = 9, e sobre efeito do biochar este número aumentou para 16.

No geral, a nutrição mineral e orgânica não apresentou incrementos significativos nos teores de nenhum dos metais analisados na parte aérea em relação a testemunha e influenciou negativamente os teores de Ni, Co, Mg, Mn e Zn em relação ao controle. O biochar, entre os tratamentos avaliados, foi o que apresentou diferenças positivamente significativas em comparação ao grupo controle. Foram observadas que o Ca, Cu e Zn tiveram seus teores foliares nas plantas do grupo controle 26, 25 e 38 % menores, em relação as plantas do tratamento em que houve a aplicação do biochar.

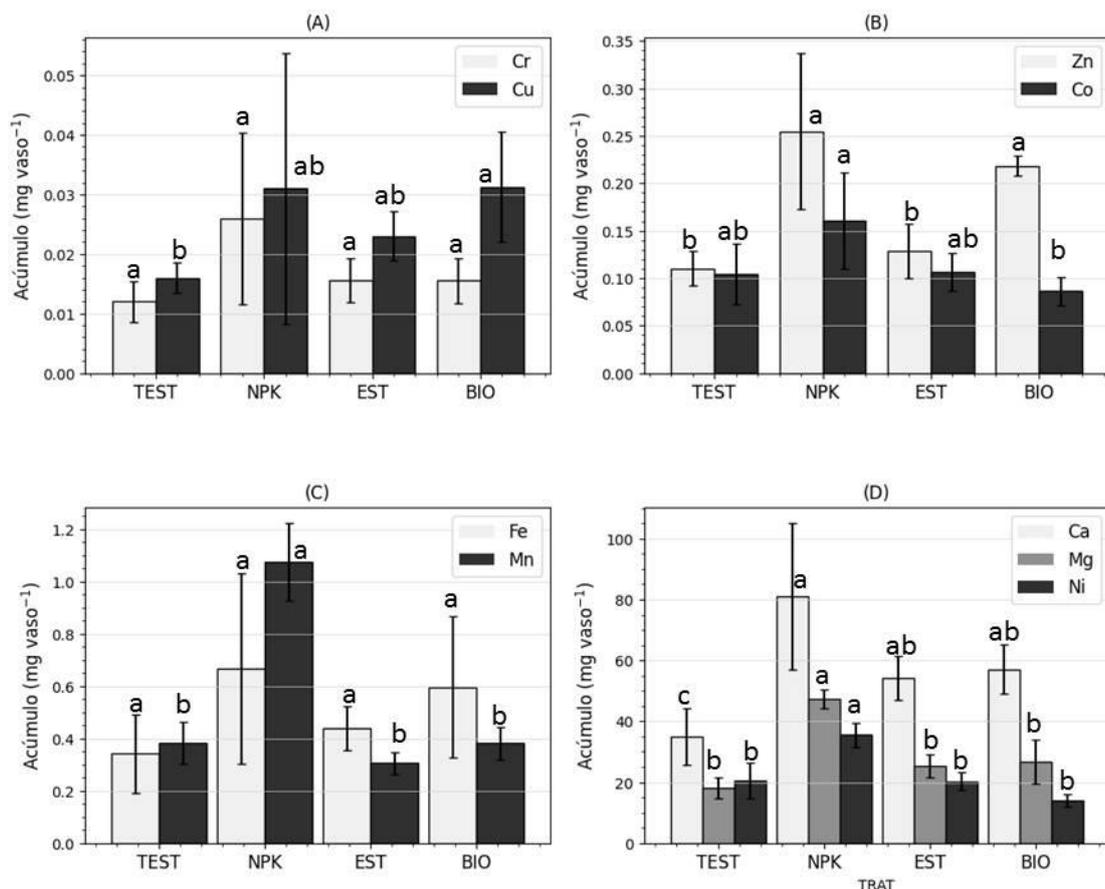
A biomassa das plantas entre controle e biochar foram iguais como visto anteriormente. Então outro efeito está relacionado com o baixo teor de Ni e Co na parte aérea ao invés da diluição com o incremento da biomassa. O incremento de Ca no solo cultivado com *B. coddii* diminuiu o teor de Ni nas folhas da hiperacumuladora (ROBINSON et al., 1999). Durante o processo de pedogênese, a quebra da estrutura serpentínica resulta na perda de Mg, diminuindo a relação Ca/Mg (YANG et al., 2022). As relações Ca/Mg causaram aumentos nas frações móveis de Cr e Ni em solos derivados de serpentinita na Ásia.

Dessa forma, os baixos níveis de Ni encontrados possivelmente estejam relacionados com a presença do Ca presente em altos níveis no biochar do lodo de esgoto. Estes dados demonstram que o biochar do lodo de esgoto não é eficaz para agromineração de Ni com *B. coddii* cultivada em solos ultramáficos.

A elevada biomassa do NPK resultou em maiores acúmulo de Zn, Mn e Ni em relação ao controle. Dentre os metais avaliados somente o Ni foi hiperacumulado (>1000 mg kg⁻¹).

Portanto apenas a fitorremediação de Ni é viável pela *B. coddii* nas condições deste estudo. A ordem decrescente dos tratamentos em função do acúmulo de Ni foi: NPK < Adub. orgânica < Biochar = Controle.

Figura 8 - Efeito da adubação mineral (NPK), esterco bovino (EST) e biochar do lodo de esgoto (BIO) no acúmulo de metais na parte aérea de *B. coddii* cultivada em solo ultramáfico.



Barras com mesma letra em cada gráfico não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A adubação orgânica e biochar não apresentaram diferenças significativas entre si, e nem com o grupo controle. O acúmulo médio de Ni nas plantas testemunhas foi de 20,5 mg pote⁻¹ enquanto as plantas submetidas a adubação mineral foram de 1,7 vezes maior, alcançando 34,4 mg pote⁻¹. O tratamento NPK também apresentou maior acúmulo de Ni nas plantas quando comparados com os tratamentos sobre efeito da adubação orgânica e do biochar do lodo de esgoto. A maior diferença entre o acúmulo deste metal foi entre as plantas dos tratamentos NPK e Biochar, cerca de 56%.

Rendimentos de Ni de aproximadamente 35 mg pote⁻¹ com cultivo de *Odontarrhena chalcidica* cultivada em solos ultramáficos adubado com NPK forma obtidos por (TAGNACCNHINI et al., 2020). Rendimentos de 63% de Ni por vaso em relação ao nosso

foram obtidos por cultivando *B. coddii* em substratos serpentinos adubados (KEELING et al., 2003). Estes dados mostram que a adubação NPK usada neste estudo pode melhorar os rendimentos de Ni pela *B. coddii*.

4.4 Conclusões

A *Berkhea coddii* responde em termos de biomassa à adubação mineral (NPK:100,100 e 120 kg ha⁻¹) e esterco bovino (5 t ha⁻¹). A ineficiência do biochar (2%) nos incrementos das variáveis vegetativas ocorreram pela menor quantidade de nutriente na dose e composição química natureza tóxica.

O uso de esterco bovino, biochar e adubo mineral diminuiu o teor de Ni nos tecidos aéreos da *B. coddii*. Porém, alta biomassa da hiperacumuladora com teor metálico apreciável com o uso do NPK mineral, promoveu maior rendimento na extração de Ni pela *B. coddii*.

A adubação mineral é uma estratégia viável para agromineração de Ni em solos ultramáficos com cultivo de *B. coddii*. Porém, o biochar e esterco não são opções viáveis para agromineração de Ni em solos ultramáficos em curto prazo.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, B. G. **Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.
- ANGLE, J. S.; BAKER, A. J. M.; WHITING, S. N.; CHANEY, R. L. Soil moisture effects on uptake of metals by *thlaspi*, *alyssum*, and *berkheya*. **Plant and soil**. v. 256, p. 325–332, 2003. <https://doi.org/10.1023/a:1026137624250>
- ARAÚJO, R. P.; ALMEIDA, A. A. F.; PEREIRA, L. S.; MANGABEIRA, P. A. O.; SOUZA, J. O.; PIROVANI, C. P.; AHNERT, D.; BALIGAR, V. C. Photosynthetic, antioxidative, molecular and ultrastructural responses of young cacao plants to Cd toxicity in the soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, p. 148-157, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.006>
- ARTHUR, G. D.; AREMU, A. O.; KULKARNI, M. G.; STIRK, W. A.; DAVIES, T. C.; PENAYE, J.; STADEN, J. V. Phytoremediation potential of *Beta vulgaris* L. (Swiss chard) using soil from the vicinity of Kette-Batouri Goldmine (Eastern Cameroon). **South African Journal of Botany**, v. 151, p. 713-719, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2022.10.034>
- BANI, A.; ECHEVARRIA, G.; SULÇE, S.; MOREL, J. L. Improving the agronomy of *Alyssum murale* for extensive phytomining: a five-year field study. **International Journal of Phytoremediation**, v. 17, n. 2, p. 117-127, 2015. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.862204>
- ECHEVARRIA, G. Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry. **Agromining: farming for metals: extracting unconventional resources using plants**, p. 215-238, 2021.
- GUIMARÃES, C. G. G. **Technological characterization of lateritic nickel ore**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, materiais e de minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.
- HIPFINGER, C.; LAUX, M.; PUSCHENREITER, M. Comparison of four nickel hyperaccumulator species in the temperate climate zone of Central Europe. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 234, p. 106933, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106933>
- ISNARD, S.; L'HUILLIER, L.; RIGAULT, F. How did the ultramafic soils shape the flora of the New Caledonian hotspot?. **Plant Soil**, v. 403, p. 53–76, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11104-016-2910-5>
- JACOMINE, P. K. T.; CAVALCANTI, A. C.; BURGOS, N.; PESSOA, S. C. P.; SILVEIRA, C. O., **Levantamento exploratório – reconhecimento de solos do Estado**, SUDENE, Recife, Pernambuco, 1973.

KEELING, S. M.; STEWART, R. B.; ANDERSON, C. W. N.; ROBINSON, B. H. Nickel and cobalt phytoextraction by the hyperaccumulator *Berkheya coddii*: Implication for polymetallic phytomining and phytoremediation. **International journal of phytoremediation**, v. 5, p. 235-244, 2003. <https://doi.org/10.1080/713779223>

MACEDO, F. G.; BRESOLIN, J. D.; SANTOS, E. F.; FURLAN, F.; SILVA, W. T. L.; POLACCO, J. C.; LAVRES J. Nickel availability in soil as influenced by liming and its role in soybean nitrogen metabolism. **Frontiers in plant science**, v. 7, p. 1358, 2016. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.01358>

MESJASZ-PRZYBYŁOWICZ, J.; NAKONIECZNY, M.; MIGULA, P.; AUGUSTYNIAK, M.; TARNAWSKA, M.; REIMOLD, W. U.; KOEBERL, C.; TARNAWSKA, M.; REIMOLD, W. U.; KOEBERL, C.; PRZYBYLOWICZ, W.; GLOWACKA, E. Uptake of cadmium, lead nickel and zinc from soil and water solutions by the nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii*. **Acta Biol. Cracoviensia Ser. Bot.**, v. 46, p. 75-85, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A.; HESTERBERG, D.; TAPPERO, R. Effects of exogenous citric acid on the concentration and spatial distribution of Ni, Zn, Co, Cr, Mn and Fe in leaves of *Noccaea caerulescens* grown on a serpentine soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, p. 122992, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122992>

NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, L. H. V.; SILVA, J. A. B.; BLONDI, C. M. Solos ultramáficos e oportunidades de fitominação de níquel: uma revisão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 46, p. e0210099, 2022. <https://doi.org/10.36783/18069657rbcS20210099>

NKRUMAH, P. N.; ECHEVARRIA, G.; ERSKINE, P. D.; CHANEY, R. L.; SUMAIL, S.; VAN DER ENT, A. Effect of nickel concentration and soil pH on metal accumulation and growth in tropical agromining 'metal crops'. **Plant and Soil**, v. 443, p. 27-39, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11104-019-04200-z>

NKRUMAH, P. N.; BAKER, A. J. M.; CHANEY, R. L.; ERSKINE, P. D.; ECHEVARRIA, G.; MOREL, J. L.; VAN DER ENT, A. Current status and challenges in developing nickel phytomining: an agronomic perspective. **Plant and Soil** v. 406, p. 55–69 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11104-016-2859-4>

ORŁOWSKA, E.; PRZYBYLOWICZ, W.; ORŁOWSKI, D.; TURNAU, K.; MESJASZ-PRZYBYLOWICZ, J. The effect of mycorrhiza on the growth and elemental composition of Ni-hyperaccumulating plant *Berkheya coddii* Roessler. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 12, p. 3730-3738, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.008>

RAI, S.; SINGH, P. K.; MANKOTIA, S.; SWAIN, J.; SATBHAI, S. B. Iron homeostasis in plants and its crosstalk with copper, zinc, and manganese. **Plant Stress**, v. 1, p. 100008, 2021.
ROBINSON, B. H.; BROOKS, R. R.; CLOTHIER, B. E. Soil amendments affecting nickel and cobalt uptake by *Berkheya coddii*: potential use for phytomining and phytoremediation. **Annals of Botany**, v. 84, n. 6, p. 689-694, 1999. <https://doi.org/10.1006/anbo.1999.0970>

ROBINSON, B. H.; BROOKS, R. R.; HOWERS, A. W.; KIRKMAN, J. H.; GREGG, P. E. H. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 60, n. 2, p. 115-126, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00036-8](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00036-8)

ROBINSON, B. H.; LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P. Uptake and distribution of nickel and other metals in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*. **New Phytologist**, v. 158, n. 2, p. 279-285, 2003. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00743.x>

RUE, M.; PAUL, A. L. D.; ECHEVARRIA, G.; VAN DER ENT, A.; SIMONNOT, M. O.; MOREL, J. L. Uptake, translocation and accumulation of nickel and cobalt in *Berkheya coddii*, a 'metal crop' from South Africa. **Metallomics**, v. 12, n. 8, p. 1278-1289, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0mt00099j>

SAAD, R. F.; ECHEVARRIA, G.; GARRIDO, B. R.; KIDD, P.; BENIZIRI, E. A two-year field study of nickel-agromining using *Odontarrhena chalcidica* co-cropped with a legume on an ultramafic soil: temporal variation in plant biomass, nickel yields and taxonomic and bacterial functional diversity. **Plant and Soil**, v. 461, p. 471-488, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-04834-y>

SACHDEVA, S.; KUMAR, R.; SAHOO, P. K.; NADDA, A. K. Recent advances in biochar amendments for immobilization of heavy metals in an agricultural ecosystem: A systematic review. **Environmental Pollution**, p. 120937, 2023.

SCHWABE, R.; DITTRICH, C.; KADNER, J.; SENEGES, C. H. R.; BANDOW, J. E.; TISCHLER, D.; SCHLOMANN, M.; LEVICAN, G.; WICHE, O. Secondary metabolites released by the rhizosphere bacteria *Arthrobacter oxydans* and *Kocuria rosea* enhance plant availability and soil-plant transfer of germanium (Ge) and rare earth elements (REEs). **Chemosphere**, v. 285, p. 131466, 2021.

SEGATELLI, A. B. M. **Efeito da aplicação de condicionadores do solo na biodisponibilidade de metais pesados**. 2022. Tese (Doutorado em tecnologia ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2022.

SHEN, Z. G.; ZHAO F. J.; MCGRATH, S. P. Uptake and transport of zinc in the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* and the non-hyperaccumulator *Thlaspi ochroleucum*. **Plant, Cell & Environment** v. 20, p. 898–906, 1997.

TEIXERA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A. TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 3 ed. Embrapa, Brasília, DF, 2017.

TOGNACCHINI, A.; ROSENKRANZ, T.; VAN DER ENT, A.; MACHINET, G. E.; ECHEVARRIA, G.; PUSCHENREITER, M. Nickel phytomining from industrial wastes: Growing nickel hyperaccumulator plants on galvanic sludges. **Journal of environmental management**, v. 254, p. 109798, 2020.

YANG, C. Y.; NGUYEN, D. Q.; NGO, H. T. T.; NAVARRETE, I. A.; NAKAO, A.; HUANG, S. T.; HSEU, Z. Y. As relações Ca/Mg causaram aumentos nas frações móveis de Cr e Ni em solos derivados de serpentinita na Ásia úmida. **Catena**, v. 216, p. 106418, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106418>

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No contexto atual, em que a busca por soluções sustentáveis para a extração de metais é crucial, nossas descobertas oferecem perspectivas promissoras para a utilização dos solos ultramáficos e o desenvolvimento de práticas de agromineração. A *Berkheya coddii* emerge como uma candidata de sucesso para a agromineração comercial no país, representando um avanço significativo na compreensão das capacidades de acumulação de metais por espécies vegetais em solos desafiadores.

Nossos resultados destacam a influência da adubação mineral e orgânica no crescimento da planta e na acumulação de metais, sublinhando a importância da nutrição vegetal adequada para a eficiência da agromineração. Além disso, a aplicação estratégica de ácido cítrico mostrou-se eficaz na mobilização de metais no solo, abrindo caminho para a possibilidade de polimineração de cobalto em substratos ultramáficos.

A compreensão das interações complexas entre a *Berkheya coddii*, o solo e os nutrientes, bem como os efeitos a longo prazo da agromineração, ainda é uma tarefa em evolução. Além disso, a otimização das condições de crescimento, o manejo de pragas e doenças e a análise de custos-benefícios são aspectos que precisam ser considerados no desenvolvimento de estratégias para o manejo da técnica.