

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**JAKSON DOS SANTOS NASCIMENTO**

**FITOMINERAÇÃO INDUZIDA E FRACIONAMENTO DE NÍQUEL,  
CROMO E COBALTO EM SOLO ULTRAMÁFICO TRATADO COM  
ÁCIDO CÍTRICO**

**RECIFE  
2022**

Jakson dos Santos Nascimento  
Engenheiro Agrônomo

**Fitomineração induzida e fracionamento de níquel, cromo e cobalto  
em solo ultramáfico tratado com ácido cítrico**

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

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Caroline Miranda Biondi

Coorientador: Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

**Recife  
2022**

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)

---

- N244f Nascimento, Jakson dos Santos  
Fitominação induzida e fracionamento de níquel, cromo e cobalto em solo ultramáfico tratado com ácido cítrico /  
Jakson dos Santos Nascimento. - 2022.  
46 f. : il.
- Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento.  
Coorientadora: Caroline Miranda Biondi.  
Inclui referências.
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do  
Solo, Recife, 2022.
1. Metais pesados. 2. Zea mays. 3. Quelante natural. 4. Extração sequencial. I. Nascimento, Clístenes Williams  
Araújo do, orient. II. Biondi, Caroline Miranda, coorient. III. Título

---

CDD 631.4

JAKSON DOS SANTOS NASCIMENTO

**Fitominação induzida e fracionamento de níquel, cromo e cobalto em solo ultramáfico tratado com ácido cítrico**

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 25 de fevereiro de  
2022

---

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

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Caroline Miranda Biondi  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Karina Patrícia Vieira da Cunha  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por sempre me abençoar e me dar condições para superar as adversidades encontradas no dia a dia.

Aos meus pais, José Duarte dos Santos Nascimento e Maria Lopes dos Santos Nascimento, sempre presentes na minha vida, caminhando ao meu lado e me dando todo o apoio necessário.

Ao meu orientador, Professor Clístenes Williams Araújo do Nascimento, pelos ensinamentos, confiança e parceria durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os profissionais do grupo de pesquisa em Química Ambiental de Solos, em especial Dr. Simone Lins e Dr. Josângela Araújo, pela eficiência e dedicação ao nosso grupo de pesquisa.

Aos demais integrantes do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental de Solos (pós-doutorandos, discentes de mestrado/doutorado e estagiários).

Ao amigo Luiz Henrique, por toda ajuda e parceria, do início ao fim desta pesquisa.

Aos amigos que fiz na pós-graduação, em especial Shirley, Amanda, Karol, Giórgia, Frank, Venâncio, Petrônio, Maryana, Artur, Alfredo e Rafael. Obrigado por todo esse tempo de convivência, amizade, companheirismo e atividades realizadas que proporcionaram bons momentos e ótimas histórias.

À FACEPE, pelo fornecimento da bolsa e apoio na execução desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realizar este trabalho e aos docentes do programa, exemplos de profissionais e pesquisadores.

Por fim, agradeço à todos que contribuíram, direta ou indiretamente, com a minha formação.

*Sem sonhos, as perdas se tornam insuportáveis, as pedras no caminho se tornam montanhas, os fracassos se transformam em golpes fatais. Mas, se você tiver grandes sonhos... seus erros produzirão crescimento, seus desafios produzirão oportunidades, seus medos produzirão coragem. Por isso, meu desejo é que você NUNCA DESISTA DOS SEUS SONHOS!*

**Augusto Cury**

## **Fitominação induzida e fracionamento de níquel, cromo e cobalto em solo ultramáfico tratado com ácido cítrico**

### **RESUMO**

Solos ultramáficos são oriundos do intemperismo de rochas ultrabásicas, ricas em minerais máficos. Devido à dificuldade de desenvolvimento de culturas agrícolas nessas áreas, existe uma oportunidade de fitominerar comercialmente esses solos para produzir uma biomassa que pode ser usada para gerar um bio-minério, o que tem sido feito com o uso de plantas hiperacumuladoras. Espécies vegetais não acumuladoras, mas com alta produção de biomassa podem ser induzidas quimicamente por agentes quelantes a mobilizar metais do solo para a parte aérea, prática comum em fitoextração de solos contaminados, mas pouco testada para fitominação. Neste sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar os efeitos do ácido cítrico na extração induzida de Ni, Cr e Co por plantas de milho (*Zea mays*) cultivadas em solo ultramáfico e determinar a redistribuição desses metais entre frações do solo em decorrência da aplicação do ácido. Ênfase foi dada ao elemento Ni em relação a fitominação, em função do elevado valor comercial deste metal e da possibilidade de sua reciclagem a partir da biomassa vegetal. O experimento foi conduzido em casa de vegetação com aplicação de ácido cítrico ao solo nas concentrações de 0, 5, 10, 20 e 40 mmol kg<sup>-1</sup> de solo, em três cultivos sucessivos. Os resultados mostraram que nos três cultivos os teores disponíveis de Ni, Cr e Co aumentaram pela aplicação das doses do ácido cítrico. A extração sequencial mostrou que o ácido aumentou os percentuais de Ni e Co na fração trocável do solo. O quelante não teve efeito sobre os teores disponíveis de Cr, que estava retido principalmente na fração residual. A aplicação do ácido cítrico nas doses de 20 e 40 mmol kg<sup>-1</sup> de solo resultou nas maiores concentrações de Ni na parte aérea das plantas, não havendo diferença significativa entre estas doses. Portanto, 20 mmol kg<sup>-1</sup> foi considerada a dose recomendada para indução da acumulação de Ni pelas plantas. Apesar dos teores consideravelmente elevados de Ni na parte aérea (500-600 mg kg<sup>-1</sup>), a fitominação induzida usando plantas de milho, para as condições e solo do presente trabalho, não é uma alternativa ao uso de hiperacumuladoras visto que o Ni recuperado estaria distante daquilo considerado adequado para tornar a técnica economicamente viável.

Palavras-chave: Metais pesados. *Zea mays*. Quelante natural. Extração sequencial.

## Induced phytomining and fractionation of nickel, chromium and cobalt in ultramafic soil treated with citric acid

### ABSTRACT

Ultramafic soils originate from the weathering of ultrabasic rocks, rich in mafic minerals. Due to the difficulty of developing agriculture in these areas, there is an opportunity to commercially phytomine ultramafic soils to produce a biomass that can generate a bio-ore, Hyperaccumulator plants have been used to this aim. However, non-accumulating plant species with high biomass production can be chemically induced by chelating agents to mobilize metals from the soil to the shoot, a common practice in phytoextraction from contaminated soils, but not tested for phytomining yet. In this sense, the present study aimed to evaluate the effects of citric acid on the induced extraction of Ni, Cr and Co by maize plants (*Zea mays*) cultivated in an ultramafic soil and to determine the redistribution of these metals between soil fractions as a result of the application of the acid. Emphasis was given to the element Ni, due to the high commercial value of this metal and the possibility of its recycling from plant biomass. The experiment was carried out in a greenhouse with application of citric acid to the soil at concentrations of 0, 5, 10, 20 and 40 mmol kg<sup>-1</sup> of soil, in three successive croppings. The results showed that the available concentrations of Ni, Cr and Co increased by the rates of citric acid after each of the croppings. The sequential extraction showed that the acid increased the percentages of Ni and Co in the exchangeable fraction of the soil. The chelator had no effect on the available concentrations of Cr, which was mainly retained in the residual fraction. The application of citric acid at doses of 20 and 40 mmol kg<sup>-1</sup> of soil resulted in the highest concentrations of Ni in the aerial part of the plants, with no significant difference between these two rates. Therefore, 20 mmol kg<sup>-1</sup> recommended to induce Ni phytoaccumulation. Despite the considerably high Ni concentrations in the shoots (500-600 mg kg<sup>-1</sup>), assisted phytomining using maize plants, for the soil and concentrations tested here, is not an alternative to the use of hyperaccumulators since the recovered Ni would be far from what is considered adequate to make the technique economically viable.

Keywords: Heavy metals. *Zea Mays*. Natural chelator. Sequential extraction.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> – Ponto de coleta do solo no município de Buenos Aires- PE. ....  | 19 |
| <b>Figura 2</b> - Área de coleta do solo ultramáfico. ....  | 19 |
| <b>Figura 3</b> - Teores médios ( $\pm$ desvio padrão) de Ni, Cr e Co disponíveis no solo nos três cultivos de milho em função da aplicação das doses de ácido cítrico .....  | 26 |
| <b>Figura 4</b> - Percentuais médios ( $\pm$ desvio padrão) do fracionamento de Ni, Cr e Co no solo. OxMn- fração ligada aos óxidos de manganês, OxFeA- fração ligada aos óxidos de ferro amorfo, OxFeC- fração ligada aos óxidos de ferro cristalino ..... | 28 |
| <b>Figura 5</b> -Teores médios ( $\pm$ desvio padrão) de Ni, Cr e Co na parte aérea de plantas de milho cultivadas em solo ultramáfico e tratadas com ácido cítrico.....  | 30 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1-</b> Caracterização química e física do solo utilizado no experimento ..... | 21 |
| <b>Tabela 2-</b> Teores totais e disponíveis de Ni, Cr e Co no solo.....                | 24 |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 9  |
| 1.1 Hipóteses .....  | 10 |
| 1.2 Objetivo geral .....   | 10 |
| 1.3 Objetivos específicos.....   | 10 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 12 |
| 2.1 Solos ultramáficos: características do ambiente .....                  | 12 |
| 2.1 Cobalto, Cromo e Níquel em ambientes ultramáficos .....                | 13 |
| 2.2 Fitominação induzida e utilização de agentes quelantes .....           | 15 |
| 2.3 Fracionamento de metais pesados no solo.....                           | 17 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS.....  | 19 |
| 3.1 Coleta e caracterização do solo.....                                   | 19 |
| 3.2 Montagem e condução do experimento.....                                | 21 |
| 3.3 Extração sequencial dos metais .....                                   | 22 |
| 3.4 Delineamento experimental e análises estatísticas .....                | 23 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 24 |
| 5.1 Efeito do ácido cítrico na disponibilidade de Ni, Cr e Co no solo..... | 24 |
| 5.2 Distribuição de Ni, Cr e Co nas diferentes frações do solo.....        | 27 |
| 5.3 Absorção de Ni, Cr e Co pelas plantas de milho .....                   | 29 |
| 5.4 Viabilidade do processo de fitominação .....                           | 31 |
| 6 CONCLUSÕES .....   | 33 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 34 |



## 1 INTRODUÇÃO

Solos ultramáficos são oriundos do intemperismo de rochas ultrabásicas, ricas em minerais máficos. O termo ultramáfico é geralmente usado para estes solos, devido à influência desses minerais. Solos ultramáficos são adversos para a maioria das plantas e não são propícios para a agricultura devido à presença de altos teores de metais pesados e baixa fertilidade natural. Áreas extensas de solos ultramáficos contendo altos níveis de níquel (Ni), cromo (Cr) e cobalto (Co) são encontradas em vários países, embora não ultrapassem mais do que 3% da superfície terrestre. Devido à dificuldade de desenvolvimento de culturas agrícolas nessas áreas, existe uma oportunidade de fitominerar comercialmente esses solos para produzir uma biomassa que pode ser usada para gerar um bio-minério.

A fitominação pode ser considerada uma técnica emergente e tem como princípio o uso de espécies vegetais capazes de hiperacumular metais na parte aérea, que é coletada para recuperação dos metais com fins comerciais. Essa técnica também recebe o nome de agrominação. O uso de plantas com alta produção de biomassa, mas sem capacidade natural de hiperacumulação, e que podem ser induzidas quimicamente, por agentes quelantes, a acumular metais pode ser uma alternativa às espécies hiperacumuladoras.

Devido ao valor comercial do Ni, a fitominação induzida é uma técnica que pode ser potencialmente aplicada e pode representar uma alternativa econômica importante para substratos ricos em Ni ou áreas ultramáficas, como os solos derivados do depósito Limoeiro, em Pernambuco, considerados para este estudo.

O Ni é um dos metais encontrados em maiores concentrações nos solos ultramáficos, porém, a maior parte desse elemento é encontrada em frações residuais não disponíveis para as plantas. Por esse motivo, a aplicação de agentes quelantes que solubilizem o metal e aumentem sua absorção pode aumentar a eficiência da fitominação. Alguns estudos comprovaram a eficiência do ácido cítrico em aumentar e favorecer a acumulação de metais na parte aérea de espécies vegetais. No entanto, estudos para verificar o potencial de absorção de Ni, Cr e Co em plantas de milho induzidas quimicamente por ácido cítrico e cultivadas em solo ultramáfico ainda não foram realizados. Esse quelante natural de baixo peso molecular é um ácido tricarbóxico que pode ser utilizado como indutor para favorecer e potencializar o processo de fitoextração. Ao contrário dos quelantes sintéticos, como o EDTA, que possuem baixa degradabilidade, o ácido cítrico é mais rapidamente degradado no solo sem o risco de contaminação das águas subterrâneas por lixiviação de metais.

Para avaliar o efeito das doses do ácido cítrico sobre a mobilização dos metais das diferentes frações do solo, o fracionamento químico ou extração sequencial pode ser utilizado.

Os metais pesados em uma determinada amostra de solo podem ser extraídos seletivamente de frações geoquímicas específicas pelo uso de reagentes próprios para essa finalidade. Neste sentido, cada método de extração sequencial apresenta uma série de reagentes que acessam os teores de metais em diferentes frações do solo. Dessa forma, os metais nas frações trocável, ligados à matéria orgânica, óxido de manganês, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino, podem ser separados e quantificados.

O entendimento sobre os efeitos do ácido cítrico sobre a mobilização de metais do solo para a parte aérea das plantas, bem como a compreensão do acúmulo e distribuição de elementos químicos em espécies vegetais (especificamente Ni, Cr e Co) em solos ultramáficos é essencial para entender a potencialidade de agentes quelantes em auxiliar a fitominação por espécies não hiperacumuladoras, mas que produzem alta biomassa.

### **1.1 Hipóteses**

Plantas de milho (*Zea mays*) cultivadas em solo ultramáfico e induzidas quimicamente por ácido cítrico aplicado ao solo são capazes de acumular maiores teores de Ni, Cr e Co na parte aérea.

A fitominação de Ni em solo ultramáfico, por plantas de milho tratadas com ácido cítrico, é econômica e tecnicamente viável.

### **1.2 Objetivo geral**

Avaliar os efeitos do ácido cítrico na extração induzida de Ni, Cr e Co por plantas de milho (*Zea mays*) cultivadas sucessivamente em solo ultramáfico e determinar a redistribuição desses metais entre frações do solo em decorrência da aplicação do ácido. Ênfase foi dada ao elemento Ni em relação a fitominação, em função do elevado valor comercial deste metal e da possibilidade de sua reciclagem a partir da biomassa vegetal.

### **1.3 Objetivos específicos**

Avaliar a concentração de Ni, Cr e Co na parte aérea de plantas de milho cultivadas em solo ultramáfico;

Quantificar os teores disponíveis de Ni, Cr e Co no solo após a aplicação do ácido, em três ciclos de cultivo realizado;

Entender a dinâmica de distribuição de Ni, Cr e Co no solo, antes e após a aplicação do ácido cítrico;

Avaliar a viabilidade da fitomineração induzida de Ni utilizando uma espécie não hiperacumuladora cultivada em solo ultramáfico.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Solos ultramáficos: características do ambiente

Afloramentos ultramáficos ocorrem em aproximadamente 3% da superfície terrestre e os solos formados a partir destes afloramentos rochosos podem ser encontrados em muitos países, incluindo Albânia, Brasil, Cuba, México, Nova Caledônia, Indonésia, Filipinas e Estados Unidos (GUILLOT; HATTORI, 2013; KIERCZAK et al., 2016; SIEBECKER et al., 2017). Esses solos são formados a partir do processo de intemperismo de rochas ígneas ultrabásicas, que possuem menos de 45% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) em sua composição (SZABÓ et al., 2009). Pelo conteúdo elevado de peridotitos, piroxenitos e serpentinitos, além de minerais como olivinas, piroxênios, cromita e magnetita no material de origem, os solos ultramáficos apresentam altos teores de Ni, Cr e Co. Na maioria dos solos, os teores médios estimados de Ni, Cr e Co são de 60, 29 e 10  $\text{mg kg}^{-1}$  (KABATA-PENDIAS, 2011). Em Pernambuco, aplicando-se o percentil 75 temos valores de referência da qualidade do solo (VRQs) iguais a 9, 35 e 4  $\text{mg kg}^{-1}$ , nessa ordem, para os três elementos anteriormente citados (NASCIMENTO; BIONDI, 2015). Entretanto, em solos ultramáficos as concentrações desses elementos podem alcançar valores maiores que 70.000, 17.000 e 7.000  $\text{mg kg}^{-1}$  respectivamente (VITHANAGE et al., 2019).

As concentrações destes elementos em solos ultramáficos, não dependem apenas da composição da rocha ultramáfica, porque elas costumam formar sequências complexas com outras rochas. A proximidade dessas rochas à diferentes litologias da crosta terrestre inferior, geralmente com composição química e mineral diversificada, pode influenciar na composição dos solos ultramáficos devido ao material de adições derivado dessas rochas coexistentes (KIERCZAK; PIETRANIK; PEDZIWIATR, 2021).

Por um lado, os solos ultramáficos possuem excesso de metais pesados, o que resulta em problemas de fitotoxicidade. Por outro, são habitat para espécies vegetais raras e endêmicas (VAN DER ENT et al., 2015). Além disso, solos ultramáficos possuem propriedades químicas que os caracterizam, limitando o crescimento e desenvolvimento de culturas agrícolas de importância econômica nessas áreas. A primeira delas é a baixa relação Ca:Mg. Esses solos possuem teores limitados de Ca e alta abundância de Mg, liberado pelo intemperismo do material de origem, isso acaba resultando em uma relação Ca:Mg desbalanceada. O segundo fator é a deficiência em nutrientes para as plantas. A deficiência de P e K no material de origem também resulta em baixas concentrações destes nutrientes no solo. (ECHEVARRIA, 2018; SENEVIRATNE et al., 2015).



## 2.1 Cobalto, cromo e níquel em ambientes ultramáficos

O Co é amplamente difundido na forma de minerais e compostos contendo cobalto. Entre os tipos de rochas comuns, as rochas ígneas ultramáficas, por exemplo, dunito e serpentinito, possuem o maior teor de Co, em média 109 e 115 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (SCHULZ et al., 2017). Co ocorre em concentrações mais baixas que o Ni e o Cr, tanto na crosta continental superior quanto em solos ultramáficos (KIERCZAC et al., 2021). Levando em consideração os três elementos estudados, a menor informação disponível na literatura é sobre a mobilidade e a biodisponibilidade de Co, isso torna mais difícil identificar a distribuição deste elemento em solos ultramáficos e determinar os fatores que afetam sua mobilidade. Os estudos existentes mostram que os principais carreadores desse metal são os óxidos de Fe e Mn (ARENAS-LAGO et al., 2016; QUANTIN et al., 2002). Pesquisas indicaram que a fração associada com óxidos de Fe e óxidos de Mn são a forma predominante de Co no solo, o que torna estas frações fatores críticos que afetam a mobilidade deste elemento químico (LANGE et al., 2016). Apesar de Kelepertzis e Stathopoulou (2013) apontarem que Co tem menor mobilidade em comparação com Ni, a grande maioria dos trabalhos indica mobilidade de Co semelhante ou ainda maior à registrada para Ni em ambientes ultramáficos (KIERCZAK et al., 2016; LAGO-VILA et al., 2015; PASQUET et al., 2018). No solo, o Co existe principalmente como Co<sup>2+</sup> ou Co<sup>3+</sup>. A mistura de minerais primários e secundários junto com materiais orgânicos resulta em uma interação complexa entre Co e os componentes do solo (JIANG et al., 2021). Neste sentido, a mobilidade e a biodisponibilidade do Co nos solos de uma maneira geral, e não menos diferente em ambientes ultramáficos, dependem de suas propriedades químicas e alguns parâmetros como condições de pH, textura do solo, potencial redox, cátions complementares (por exemplo, Ca e Mg) e a presença de complexantes e quelantes (KIM et al., 2006; KRUPKA; SERNE, 2002; SHIVANNA, 2014).

Em geral, quando o pH do solo aumenta, a mobilidade e solubilidade tendem a diminuir para metais pesados catiônicos, enquanto a mobilidade e solubilidade para aniônicos é o oposto. O pH é crítico para a mobilidade e especiação do Co no solo. Em pH baixo, o metal é oxidado a trivalente na presença de ferro. No entanto, a maior adsorção de Co divalente em coloides de solo ocorre entre pH 6 e 7 (ATSDR, 2004). A capacidade de troca catiônica (CTC) e a textura do solo também são parâmetros que influenciam na mobilidade do elemento. Incrementos na CTC influenciam na estabilização de metais pesados devido ao aumento da troca entre metais pesados e cátions como Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> no solo (SAHRAOUI et al., 2015). O solo consiste em minerais e partículas finas. As partículas e argilas presentes no material sólido atuam como superfícies de adsorção/ligação para metais pesados em solos, no

caso do Co, não é diferente, ou seja, se o solo for argiloso a imobilização deste elemento tende a ser maior.

Os teores de Cr em rochas e solos apresenta valores variáveis em diferentes trabalhos. O intemperismo de rochas ultramáficas e serpentinito pode levar a um aumento progressivo na concentração de Cr em solos e sedimentos, que varia de 1.000 a 60.000 mg kg<sup>-1</sup> e nos quais o Cr existe principalmente na forma de Cr (III) (RAJAPAKSHA et al., 2013). O enriquecimento de Cr está diretamente relacionado à abundância de minerais resistentes ao intemperismo (cromita, Fe-cromita, Cr-magnetita e silicatos) no solo (OZE et al., 2004), e o conteúdo de Cr (III) na cromita é geralmente superior a 25% em peso (HSEU; IIZUKA, 2013). Além do acúmulo durante o intemperismo, o Cr também é liberado no meio ambiente por outros processos naturais, como erupções vulcânicas e deposição atmosférica, resultando no aumento dos níveis de Cr nos solos superficiais (KAPRARA et al., 2015; MORRISON et al., 2015).

A disponibilidade de Cr em solos ultramáficos é considerada relativamente baixa por várias extrações químicas. (GARNIER et al., 2006). Vale ressaltar que as propriedades químicas do solo têm influência direta no que se refere a dinâmica do Cr. O pH do solo, por exemplo, determina a forma química do Cr na solução do solo e rege o equilíbrio entre a solubilidade, adsorção e dessorção deste elemento (ERTANI et al., 2017). Dessa forma, este parâmetro torna-se um dos fatores mais importantes no controle da dinâmica do Cr no solo (oxidação / redução e adsorção / dessorção) (PRADHAN et al., 2017). A redução do pH do solo promove a mobilização e liberação de Cr (III), enquanto o aumento pode promover a formação de Cr (VI) no solo (DIAS-FERREIRA et al., 2015; GUSTAFSSON et al., 2014).

A mobilidade do Cr está fortemente associada à forma em que está presente no ambiente e a forma mais tóxica desse elemento (Cr VI) também é mais móvel do que as outras formas. Embora a concentração total de Cr possa variar nos solos ultramáficos estudados, dependendo de sua posição na topossequência, esse elemento está principalmente associado à fração residual (HSEU et al., 2006). Em solos ultramáficos do nordeste de Portugal, por exemplo, Ni, Cr e Co foram predominantemente associados a frações residuais, mas no caso do Cr, foi particularmente pronunciado porque mais de 95% do elemento estava nesta fração. O consenso de grande parte das pesquisas é que esse elemento se encontra predominante e fortemente ligado à frações mais recalcitrantes, deixando-o mais adsorvido e conseqüentemente com menos mobilidade (DÍEZ LÁZARO et al., 2006).

O Ni é um metal que tem sido objeto de recorrentes pesquisas em ambientes ultramáficos. Sua concentração total, com teores elevados no solo, é resultante do processo de intemperismo que ocorre na rocha mãe (ESTRADE et al. 2015; KIERCZAK et al. 2016).

Dependendo da sua concentração, Ni pode se tornar um elemento potencialmente tóxico em solos naturalmente enriquecidos, como os ultramáficos. Neste tipo de ambiente, metais como Ni, Cr e Co são tipicamente imóveis e com menos malefícios devido à sua ocorrência em frações que não os torna ambientalmente disponíveis em comparação com aqueles contidos em solos contaminados antropogenicamente (POZNANOVIC SPAHIC et al., 2019). Altas concentrações de Ni e sua fonte de origem (natural ou antropogênica) desempenham um papel fundamental na determinação do comportamento biogeoquímico e no método de remediação adequado para manejo ambiental do elemento (El- NAGGAR, 2021).

A biodisponibilidade de Ni no solo é afetada por fatores bióticos e abióticos, tornando-se regulada, em grande parte, pelas reações de adsorção que ocorrem entre o elemento e as superfícies sólidas do solo. Essas reações são influenciadas pela capacidade de troca de cátions (CTC), teor de argila e matéria orgânica (MO) no perfil, superfície específica, teor de óxidos e pH do solo (TEIXEIRA et al., 2005). O pH, por exemplo, regula a adsorção e muitos outros processos relacionados a Ni. Dessa forma, a solubilidade deste elemento tende a diminuir com o aumento do pH do solo. Em contrapartida, em solo ácido, o Ni mostra maior solubilidade e mobilidade (DE MACEDO et al., 2016; ZHANG et al., 2006). Em ambientes com concentrações de Ni relativamente altas, como é caso de solos e complexos ultramáficos, a observação da mobilidade e biodisponibilidade se torna fundamental. O aumento da mobilidade de um determinado elemento no solo pode facilitar sua absorção pelas plantas ou transferência entre compartimentos ambientais. A erosão do solo e o escoamento superficial podem levar à transferência de Ni do solo para os ecossistemas aquáticos e contribuir para a contaminação da água. A lixiviação de Ni pode ocorrer, em particular, em solos ácidos e de textura arenosa devido à ligação fraca entre o Ni e os colóides do solo (PALANSOORIYA et al., 2020). O comportamento biogeoquímico do Ni determina sua especiação, mobilidade e fitotoxicidade no solo, bioacumulação pelas plantas e transferência para o sistema hídrico. Compreender este comportamento biogeoquímico é essencial para avaliar adequadamente os potenciais riscos e formas de utilização dessas áreas (El- NAGGAR, 2021).

## **2.2 Fitominação induzida e utilização de agentes quelantes**

O Ni é usado em uma ampla variedade de processos industriais, com grandes quantidades de resíduos ricos em Ni sendo produzidos anualmente em todo o mundo (TOGNACHCHINI et al., 2020). O metal é utilizado como matéria-prima para indústrias metalúrgicas, militares, aeroespaciais e produtos domésticos, além de ter aplicação na

galvanoplastia (NYKVIST; SPREI; NILSSON, 2019; SHAHZAD et al., 2018; USGS, 2019). Em solos ultramáficos, o Ni é encontrado em altas concentrações, com teores médios em torno de 500-8.000 mg kg<sup>-1</sup>. Devido ao tamanho do mercado que engloba esse elemento e ao seu alto valor comercial, cerca de US\$ 20 bilhões, em média, são comercializados anualmente em produtos contendo níquel (USGS, 2019; VAN DER ENT, 2013). No ranking mundial, o Brasil se encontra como sétimo maior produtor de Ni, com uma produção média em torno de 73.000 toneladas por ano. Além disso, esse metal, principalmente na forma laterítica, faz com que o Brasil também possua a terceira maior reserva mundial, com 16 milhões de toneladas do minério (USGS, 2021). Por toda significância e ocorrência nos solos ultramáficos, o Ni é um elemento considerado potencialmente viável para a fitominação, processo semelhante à fitoextração, porém com uso voltado para fins comerciais (SHEORAN; SHEORAN; POONIA, 2009).

A fitominação de Ni em solos ultramáficos parece ser uma opção ecológica com alto potencial econômico para manejar e revalorizar áreas de baixa produtividade (BANI et al., 2015a; CHANEY et al., 2007; VAN DER ENT et al., 2015). Esse processo consiste no cultivo de plantas que podem bioacumular Ni em seus tecidos, com posterior colheita da parte aérea, secagem, incineração e processamento, gerando bio-minérios com percentuais consideráveis de Ni (CHANEY et al., 2007; VAN DER ENT et al., 2015). O bio-minério também pode ser refinado por processos químicos para obtenção de sais de Ni de alto grau de pureza, elevando seu valor comercial (ZHANG et al., 2014).

O sucesso da fitominação depende de fatores-chave em relação à espécie vegetal utilizada. O primeiro fator diz respeito a capacidade da planta em produzir biomassa relativamente alta e o segundo relaciona-se com a sua eficiência em acumular altas concentrações de metais (>1%) na parte aérea. Altas concentrações de metais na parte aérea são comuns em espécies vegetais hiperacumuladoras, que têm sido utilizadas para fitominação de níquel. Entretanto, o baixo índice de produção de biomassa e a capacidade limitada em acumular diversos metais faz com que muitas hiperacumuladoras tenham uso limitado para fitoextração com fins comerciais. Dessa forma, a utilização de espécies vegetais de importância agrícola e que são produtoras de alta biomassa, pode ser uma alternativa. Essas espécies, podem ser quimicamente induzidas a aumentar a eficiência de fitoextração de Ni pela aplicação de agentes quelantes ao solo (FREITAS et al., 2013; LI et al., 2010; MELO et al., 2006; REEVES et al., 2018).

A maior parte do Ni nos solos ultramáficos é encontrada em frações residuais que não estão disponíveis para a absorção. Nesse sentido, técnicas podem ser utilizadas para aumentar

a disponibilidade desse elemento e potencializar sua absorção pelas plantas. Entre essas técnicas, pode-se citar: fertilização, correção do pH do solo, densidade de plantio, inoculação de bactérias e uso de agentes quelantes (ALVAREZ-LOPEZ et al., 2016; BANI et al., 2015b; NASCIMENTO et al., 2020; NKRUMAH et al., 2016). Os agentes quelantes têm a capacidade de formar complexos metálicos e são potencialmente aplicáveis na área agrícola (FARID et al., 2019; QIANG et al., 2018). A indução química da absorção de metais em plantas com elevada produção de biomassa utilizando quelantes sintéticos é uma técnica utilizada para elementos de baixa solubilidade. Quelantes sintéticos não são recomendados por serem de baixa degradabilidade e persistirem no ambiente por longos períodos, resultando em risco ambiental. Além disso, possuem um custo elevado para aplicação (CHEN et al., 2007; FREITAS; NASCIMENTO, 2017; MEERS et al., 2004;). Como alternativa, sugere-se o uso de ácidos orgânicos naturais de baixo peso molecular. Esses ácidos apresentam vantagem sobre os quelantes sintéticos, visto que são mais rapidamente degradados no solo, evitando contaminação de águas subterrâneas, além de apresentarem custo relativamente baixo (FREITAS et al., 2009; FREITAS et al., 2013; FREITAS; NASCIMENTO, 2017). O ácido cítrico, por exemplo, é um ácido tricarbóxico que pode ser usado como indutor para fitoextração. Nesse caso, o ácido promoveria a complexação do Ni, Cr e Co aumentando a disponibilidade e absorção desses elementos pelas plantas, ênfase pode ser dada ao Ni por ser potencialmente viável para fitominação. É importante frisar que tanto o reagente analítico ácido cítrico como o ácido cítrico da indústria alimentícia tem a mesma eficácia na solubilização de metais (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2010 ; FREITAS et al., 2013) o que pode viabilizar economicamente o processo de fitominação induzida.

### **2.3 Fracionamento de metais pesados no solo**

Uma das ferramentas para se avaliar a dinâmica dos metais pesados no solo é a utilização do chamado fracionamento ou métodos de extração sequencial. Conceitualmente, os metais pesados contidos no material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas e serem seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados (SILVA; VITTI, 2008).

Cada método apresenta um conjunto de reagentes que devem atacar especificamente a forma geoquímica à qual o metal está quimicamente ligado. Nesse caso, os metais pesados podem ser divididos nas seguintes frações: trocável, ligado à matéria orgânica, óxido de manganês, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino, além da fração residual. Das frações analisadas, a trocável é imediatamente fitodisponível, a fração ligada a óxidos de Mn e óxidos de Fe amorfo são potencialmente fitodisponíveis, enquanto a fração residual não é

fitodisponível, pelo contrário, é fortemente imobilizada na rede cristalina dos solos e permanece quimicamente estável e biologicamente inativa. Juntas, essas frações lábeis e não lábeis determinam a mobilidade e fitodisponibilidade de Ni, Cr e Co em solos ultramáficos. (MASSOURA et al., 2004; MASSOURA et al., 2006; OUBANE et al., 2021; SINGH et al., 2005).

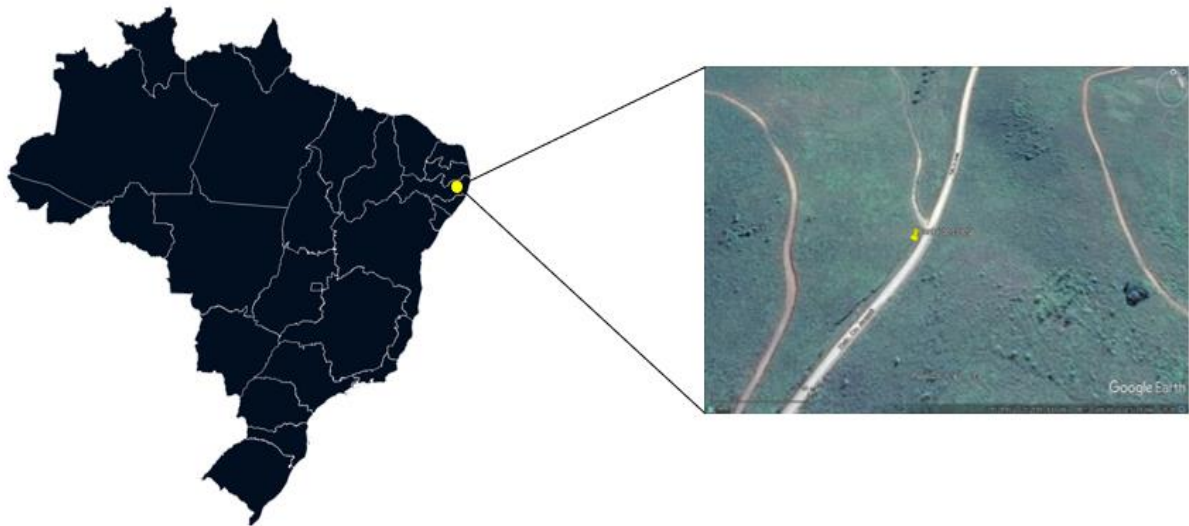
O fracionamento permite avaliar a fitodisponibilidade, fitotoxicidade, dinâmica e as transformações dos metais pesados entre as diferentes formas químicas em solos contaminados, além dos riscos potenciais que representa para o meio ambiente (PEREZ et al., 2008; SCLEICHER et al., 2011; SILVA; VITTI, 2008). Muitos estudos destacaram que a medição do teor total de um determinado metal não é suficiente, uma vez que a toxicidade, a biodisponibilidade e a mobilidade dependem em grande parte das frações químicas e do estado de ligação, e não da concentração total do elemento no solo (GUIJRE et al., 2021a). Importante destacar que o grau em que a planta absorve um metal também é amplamente determinado pela fração em que ele reside (LIAO et al., 2021).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Coleta e caracterização do solo

A jazida Limoeiro - localizada em um cinturão móvel de alto grau do ciclo orogênico Brasileiro (650-500 Ma) - é originada pela intrusão ortopiroxenita-harzburgita da Província Borborema, nordeste do Brasil. O depósito do Limoeiro está associado a corpos irregulares de rochas ultramáficas, constituídas principalmente por ortopiroxenito e harzburgito. As rochas ultramáficas afloram principalmente na porção leste da intrusão e se estendem por pelo menos 4 km (SILVA et al., 2013), alcançando áreas do município de Buenos Aires-PE. Para o experimento, o solo ultramáfico, classificado como Cambissolo Háplico, foi coletado na camada superficial (0-20 cm) no município de Buenos Aires (S 07°45'39.4'', W 035°24'45.1'', altitude de 149 m), Zona da Mata de Pernambuco, em área com mínima interferência antrópica (mata secundária).

**Figura 1** – Ponto de coleta do solo no município de Buenos Aires- PE.



Fonte: Google Earth

**Figura 2-** Área de coleta do solo ultramáfico.



Fonte: Arquivo Pessoal

O solo coletado foi homogeneizado, seco ao ar e peneirado em malha de 4,0 mm. Uma amostra foi selecionada, destorroada e passada em peneira de 2 mm para caracterização química e análise granulométrica (Tabela 1). Em relação à caracterização química, foram avaliados: pH em água e KCl na relação solo: solução (1:2,5);  $K^+$  e  $Na^+$  trocáveis extraídos com a solução de Mehlich-1 e determinados por fotometria de emissão de chama;  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  determinados pelo método volumétrico por titulação com EDTA ( $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ) após a extração desses cátions pela solução de cloreto de potássio (KCl)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $Al^{3+}$  trocável determinado pelo método volumétrico por titulação com hidróxido de sódio ( $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ), após a extração com KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; acidez potencial por titulação alcalimétrica do extrato após a extração com solução de acetato de cálcio ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), com pH ajustado para 7,1–7,2; fósforo disponível por colorimetria após extração com a solução de Mehlich-1. Todo o procedimento analítico foi realizado de acordo com os protocolos estabelecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (TEIXEIRA et al., 2017). O teor do carbono orgânico do solo foi obtido pelo método de oxidação do C via dicromato de potássio (SILVA; TORRADO; ABREU JUNIOR, 1999). A fração granulométrica foi obtida pelo método do densímetro (ALMEIDA, 2008).

Para determinação dos teores totais de Ni, Cr e Co, 0,2 gramas do solo foram pesados em béqueres de teflon de 50,0 mL e digeridos com 5,0 mL de HF + 5,0 mL de  $HNO_3$  + 3,0 mL de  $HClO_4$  + 5,0 mL de HCl à  $190^\circ C$  em chapa aquecedora (ALVAREZ et al., 2001). Todos os extratos de solo obtidos tiveram o volume aferido para 25 mL em balões volumétricos certificados (NBR ISSO/IEC) com água ultrapura, foram filtrados e armazenados a  $4,0^\circ C$  para análise. Os teores disponíveis de Ni, Cr e Co no solo foram extraídos com solução DTPA (LINDSAY; NORWELL, 1978). Neste caso, 10 gramas de solo foram adicionadas em tubos Falcon junto com 20 mL de solução ( $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  DTPA +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  TEA +  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$   $CaCl_2$ ) com pH ajustado para 7,3. As amostras foram agitadas durante 2 h a 220 rpm. Posteriormente as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi filtrado. A determinação dos metais (teor total e disponível) foi realizada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES).



**Tabela 1-** Caracterização química e física do solo utilizado no experimento

| Variáveis                        | Unidades                           | Resultados |
|----------------------------------|------------------------------------|------------|
| pH                               | H <sub>2</sub> O                   | 6,60       |
| Ca <sup>2+</sup>                 | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> | 1,30       |
| Mg <sup>2+</sup>                 | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> | 40,0       |
| Al <sup>3+</sup>                 | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> | 0          |
| Na <sup>+</sup>                  | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> | 0,28       |
| K <sup>+</sup>                   | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> | 0,16       |
| H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup> | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> | 2,60       |
| CTC                              | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> | 41,74      |
| P <sub>disp</sub>                | mg dm <sup>-3</sup>                | 20,0       |
| C.O                              | g kg <sup>-1</sup>                 | 20,0       |
| M.O                              | g kg <sup>-1</sup>                 | 35,0       |
| Areia                            | g kg <sup>-1</sup>                 | 295        |
| Silte                            | g kg <sup>-1</sup>                 | 421,25     |
| Argila                           | g kg <sup>-1</sup>                 | 283,5      |

*CTC efetiva*- capacidade de troca de cátions; *P<sub>disp</sub>*- fósforo disponível do solo; *C.O*- carbono orgânico do solo; *M.O*- matéria orgânica do solo.

### 3.2 Montagem e condução do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação e cinco sementes de milho, variedade São José, foram semeadas em vasos plásticos contendo 5 kg do solo. Após 10-15 dias do plantio foi realizado o desbaste, deixando-se duas plantas por vaso, até o fim do experimento. Durante o ensaio experimental o solo foi fertilizado aplicando-se em cada vaso, à 50% da força iônica, uma solução nutritiva com as seguintes doses de nutrientes: 200 mg dm<sup>-3</sup> de N (KNO<sub>3</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>); 150 mg dm<sup>-3</sup> de K (KNO<sub>3</sub>); 400 mg dm<sup>-3</sup> de P ([NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); 46 mg dm<sup>-3</sup> de S (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 3,664 mg dm<sup>-3</sup> de Mn (MnCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O), 4 mg dm<sup>-3</sup> de Zn (ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O), 1,329 mg dm<sup>-3</sup> de Cu (CuSO<sub>4</sub>), 4 mg dm<sup>-3</sup> de Fe (FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O), 1 mg dm<sup>-3</sup> de B (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) e 0,15 mg dm<sup>-3</sup> de Mo (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O). Os vasos foram irrigados com água destilada diariamente, mantendo os solos a aproximadamente 80 % da capacidade de retenção de água, por meio de pesagens e reposição da água perdida por evapotranspiração.

Os tratamentos utilizados foram cinco doses de ácido cítrico nas concentrações de 0, 5, 10, 20 e 40 mmol kg<sup>-1</sup> de solo, aplicado em dose total no 40º dia de cultivo, em três cultivos sucessivos. A coleta das plantas foi realizada 5 dias após aplicação do ácido. Foram obtidas as massas da matéria seca da parte aérea, as quais, após secas em estufa a 65°C, foram trituradas e submetidas à digestão usando-se ácido nítrico e peróxido de hidrogênio em forno micro-ondas para quantificação dos metais Ni, Cr e Co. A cada cultivo, uma amostra de solo de cada vaso foi coletada e o teor disponível destes elementos foi determinado com solução extratora DTPA (LINDSAY; NORWELL, 1978). Os teores de Ni, Cr e Co no ensaio com plantas e nas demais dosagens desta pesquisa, foram realizadas por espectrometria de emissão óptica (ICP-

OES/Optima 7000, Perkin Elmer). A eficiência fitoextratora do milho foi avaliada levando-se em consideração a concentração na parte aérea da planta e a produção de matéria seca.

### 3.3 Extração sequencial dos metais

A extração sequencial dos metais foi realizada em laboratório. Amostras de solo em duplicata receberam as doses de ácido cítrico e cinco dias após a aplicação foram submetidas à fracionamento segundo método de QUANTIN et al. (2002), que por sua vez foi modificado de LELEYTER e PROBST (1999), exceto a etapa 1 (fração trocável), adaptada segundo a metodologia usada por VAN DER ENT et al. (2018), utilizando-se cloreto de cálcio como reagente extrator. Esse fracionamento objetivou separar os metais nas frações trocável, óxido de manganês, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino. A etapa para a fração matéria orgânica foi desconsiderada porque o solo trabalhado possui um teor considerado baixo. O procedimento realizado está descrito a seguir:

- **Fração Trocável (Tr)** – 1 grama de TFSA e 10 mL de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) foram agitados por duas horas em um tubo de centrífuga com capacidade para 50 mL. Em seguida, a amostra foi centrifugada, o sobrenadante filtrado e 10 mL de água destilada adicionada ao tubo. A amostra passou por outra agitação por 3 min, sendo centrifugada e filtrada. Os dois sobrenadantes foram combinados para análise.
- **Fração Óxido de manganês (OxMn)** – No mesmo tubo, ainda com a amostra de solo da extração anterior, 10 mL de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), pH 2,0, foram adicionados ao tubo de centrífuga e a amostra foi agitada por 30 minutos. Em seguida, a amostra foi centrifugada, e o sobrenadante, filtrado. Após adição de 10 mL de água destilada, a amostra no tubo de centrífuga foi agitada por 3 min, centrifugada e filtrada novamente. Os dois sobrenadantes foram combinados para análise.
- **Fração Óxido de Ferro Amorfo (OxFeA)** – 10 mL de uma solução de oxalato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ) + ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ), pH 3,0, foram adicionados à amostra no tubo de centrífuga, seguindo-se agitação por 4 horas no escuro. As amostras foram centrifugadas e filtradas. Posteriormente, 10 ml de água destilada foram adicionados ao tubo e agitados por 3 minutos, centrifugado e filtrado. Os sobrenadantes da lavagem foram combinados para análise.
- **Fração Óxido de Ferro Cristalino (OxFeC)** – 50 mL de uma solução com citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 78.4 g  $\text{L}^{-1}$ ) + bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$  - 9.82 g  $\text{L}^{-1}$ ),

pH 7,0, foram colocados em contato com a amostra de solo no tubo de centrífuga e aquecidos por 15 minutos a 80 °C em banho-maria. Após esse período, 1 grama de ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) foi adicionado ao tubo, onde permaneceram em banho – maria por mais 30 minutos. Em seguida, as amostras foram submetidas à centrifugação e à filtragem. Esse processo foi repetido três vezes, até o momento em que as amostras de solo começaram a apresentar uma coloração cinza.

- **Fração Residual:** Os teores dos metais presentes nesta fração foram obtidos pela diferença entre a soma das frações anteriores e o teor obtido da digestão total da amostra. O procedimento de extração sequencial foi realizado utilizando-se as mesmas dosagens usadas no experimento com plantas em casa de vegetação.

### **3.4 Delineamento experimental e análises estatísticas**

O experimento foi montado em um delineamento de blocos casualizados, utilizando-se 5 tratamentos e 3 repetições. Os cultivos sucessivos não foram considerados tratamentos, sendo analisados de forma independente. Os resultados apresentados foram expressos como médias de três repetições  $\pm$  desvio padrão. As diferenças entre os tratamentos foram avaliadas por análise de variância (ANOVA) e análise de regressão. Equações de regressão linear e não linear para avaliar o efeito das doses do quelante foram escolhidas com base na significância dos estimadores dos parâmetros e maiores coeficientes de determinação ( $R^2$ ). As análises foram realizadas no software SISVAR versão 5.6.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Efeito do ácido cítrico na disponibilidade de Ni, Cr e Co no solo

Os teores totais de Ni, Cr e Co no solo ultramáfico estudado foram de 1.428, 5, 2.485,5 e 349,25 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 2). A legislação que regulamenta as concentrações máximas de metal permitidas em solos, na grande maioria, refere-se a medições de seus teores totais. O teor total de um elemento não determina sua mobilidade e biodisponibilidade (GARRET, 2000). Neste sentido, vale observar os teores disponíveis determinados com solução extratora DTPA e sem aplicação do quelante utilizado no experimento. Os valores encontrados foram de 87, não detectado (ND) e 2,4 mg kg<sup>-1</sup> para Ni, Cr e Co, respectivamente (Tabela 2). Observa-se que o Ni apresentou maior teor disponível, o que era esperado para este tipo de solo (KIERCZAK et al., 2016) visto que o Ni é geralmente apontado como o mais móvel e biodisponível dos três metais em solos ultramáficos.

**Tabela 2-** Teores totais e disponíveis de Ni, Cr e Co no solo

| Variáveis | Unidades            | Resultados |
|-----------|---------------------|------------|
| Co total  | mg kg <sup>-1</sup> | 349,25     |
| Co (DTPA) | mg kg <sup>-1</sup> | 2,40       |
| Cr total  | mg kg <sup>-1</sup> | 2485,50    |
| Cr (DTPA) | mg kg <sup>-1</sup> | ND         |
| Ni total  | mg kg <sup>-1</sup> | 1428,50    |
| Ni (DTPA) | mg kg <sup>-1</sup> | 87,0       |

*Co, Cr, Ni (DTPA)*- teores disponíveis dos metais pesados no solo extraído com DTPA (0,005 mol L<sup>-1</sup> pH 7,3) (LINDSAY; NORVELL, 1978); *Ni, Cr, Co*- teores totais dos metais no solo extraídos de acordo com o método utilizado por (ALVAREZ et al.,2001). ND: não detectado.

No solo, apenas uma pequena proporção do conteúdo total de Ni está disponível. Essa disponibilidade é governada principalmente pelo pH, pois este elemento tem sua disponibilidade reduzida em função da elevação do mesmo (DE MACEDO et al., 2016). Dessa forma, é provável que o pH do solo estudado, no valor de 6,6 (Tabela 1) seja um dos fatores que influenciou essa disponibilidade inicial de Ni em relação ao teor total.

Sem aplicação do ácido cítrico, o teor disponível de Cr no solo foi igual a zero. Isso se deve ao fato de que, em solos ultramáficos, os minerais que têm este elemento em sua composição intemperizam lentamente por possuem uma solubilidade extremamente baixa, o que deixa o elemento praticamente imobilizado e pouco disponível no solo (ERTANI et al., 2017).

O Co apresentou teor total menor do que Ni e Cr. A disponibilidade do Co em relação ao teor total também pode ser considerada baixa, provavelmente devido à maior adsorção do

elemento em coloides quando o solo se encontra com pH entre 6 e 7 (ATSDR, 2004), diminuindo assim sua disponibilidade.

O extrator utilizado na quantificação do teor disponível de Ni, Cr e Co no solo deve ser observado com atenção, pois comparações entre diferentes extratores podem levar a conclusões equivocadas. Nesta pesquisa, o extrator escolhido foi o DTPA (ácido dietilenotriamino-pentacético). Este extrator foi originalmente desenvolvido para diagnosticar a deficiência de micronutrientes em solos (LINDSAY; NORVELL, 1978), mas tem sido amplamente utilizado para estudos com solos ultramáficos (CHARDOT-JACQUES et al., 2013; ECHEVARRIA et al., 1998; ECHEVARRIA et al., 2006; LAZARUS et al., 2011; L'HUILLIER; EDIGHOFFER, 1996; ÜNVER et al., 2013).

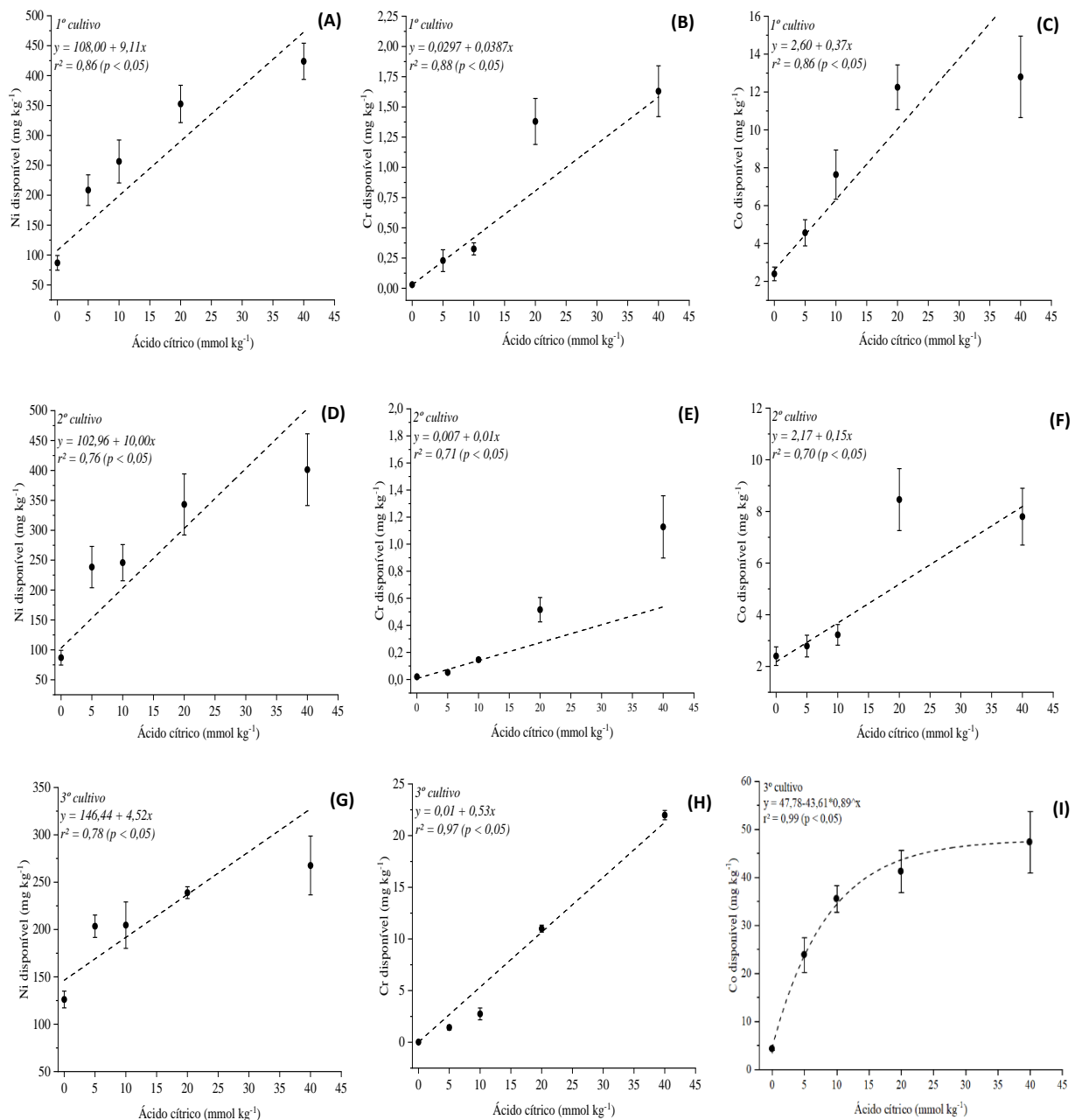
Nos três cultivos realizados foi observado um aumento considerável nos teores de Ni, Cr e Co disponíveis, em decorrência da aplicação das doses de ácido cítrico no solo. As maiores doses aplicadas, 20 e 40 mmol kg<sup>-1</sup> de solo, favoreceram a solubilização dos metais, proporcionando uma maior disponibilidade dos três elementos sem diferença significativa entre elas (Figura 3).

No primeiro cultivo, o Ni chegou à um teor disponível de 352,7 mg kg<sup>-1</sup>, na dose 20 mmol kg<sup>-1</sup> de solo, equivalendo à um valor 4 vezes maior se comparado ao teor inicial (Figura 3A). No segundo cultivo, observa-se um comportamento similar (Figura 3D). No terceiro cultivo, o elemento aumentou sua disponibilidade em 1,8 vezes em decorrência da aplicação do ácido nessa mesma dose (Figura 3G). A comparação, nesse caso, foi entre doses em um mesmo cultivo, ficando evidente uma redução na disponibilidade no terceiro cultivo comparado aos cultivos anteriores.

O Co aumentou sua disponibilidade em 5 vezes no primeiro cultivo (Figura 3C) e em 3 vezes no segundo (Figura 3F), aplicando-se a dose 20 mmol kg<sup>-1</sup> de solo. No terceiro cultivo esse valor foi 9 vezes maior do que a dose controle, evidenciando um aumento na disponibilidade em relação aos cultivos anteriores (Figura 3I).

Os teores disponíveis de Cr foram pouco maximizados pelo ácido cítrico nos dois primeiros cultivos (Figuras 3B e 3E). Em contrapartida, no terceiro cultivo esses valores foram muito superiores aos dois primeiros, chegando a disponibilizar 11 mg kg<sup>-1</sup> do elemento na dose 20 mmol kg<sup>-1</sup> de solo (Figura 3-H).

**Figura 3-** Teores médios ( $\pm$  desvio padrão) de Ni, Cr e Co disponíveis no solo nos três cultivos de milho em função da aplicação das doses de ácido cítrico



$p < 0,05$  significativo a 5% de probabilidade pela ANOVA

Numerosos estudos também mostraram que ácidos orgânicos, como o cítrico, têm alta afinidade para ligação a íons bivalentes e aumentam significativamente a biodisponibilidade de metais no solo (KHALID et al., 2017). Almaroai et al. (2012) desenvolveram uma pesquisa para examinar os efeitos de quelantes biodegradáveis, incluindo EDDS, NTA e ácidos orgânicos de baixo peso molecular na absorção de Cu, Cr e As por *Zea mays L.* em comparação com aplicações de EDTA. Foi verificado que a aplicação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular melhoraram significativamente a solubilização dos metais no solo, em comparação

com os tratamentos sem qualquer adição de quelante. Neste caso, o ácido cítrico pareceu ser o mais eficiente para solubilizar Cr e As em comparação com os outros quelantes, pois foi capaz de solubilizar  $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr e  $1,52 \text{ mg kg}^{-1}$  de As na dose máxima ( $10 \text{ mmol kg}^{-1}$ ).

Em estudo utilizando plantas de girassol, Farid et al. (2017) observaram que a mobilidade e a solubilidade do Cr aumentaram no solo para absorção pelas plantas sob aplicação de ácido cítrico, aumentando a concentração e acúmulo de Cr 83% e 129% nas folhas, sob aplicação combinada de ácido cítrico ( $5 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) e Cr ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Em estudo realizado para avaliar o uso de dois quelantes biodegradáveis (ácido cítrico e NTA) para fitoextração de Pb pelo milho do solo de um local de reciclagem de baterias, foi verificado que o ácido cítrico, aplicado em doses crescentes, provocou um aumento de quatro vezes nos teores de Pb da solução do solo, aumentando sua disponibilidade (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2010).

Fica evidente, nesta pesquisa, que o quelante utilizado conseguiu solubilizar os metais e aumentar sua disponibilidade consideravelmente. Isso pode ser resultado dos mecanismos de solubilização de metais induzidos por quelante, que incluem a dissolução de minerais do solo por meio de reações de troca de ligantes e remobilização de metais adsorvidos na fase sólida (WU et al., 2007).

O Ni apresentou teores disponíveis decrescentes ao longo dos três cultivos realizados (Figura 3). Na dose 20, esse valor diminuiu em 32%, comparando-se o primeiro e o terceiro cultivo. O fato da planta estar acumulando quantidades relativamente altas, pode estar influenciando a disponibilidade do elemento ao longo dos ciclos. O Co e o Cr tiveram teores disponíveis menores no segundo cultivo, porém, houve um aumento desses valores no terceiro.

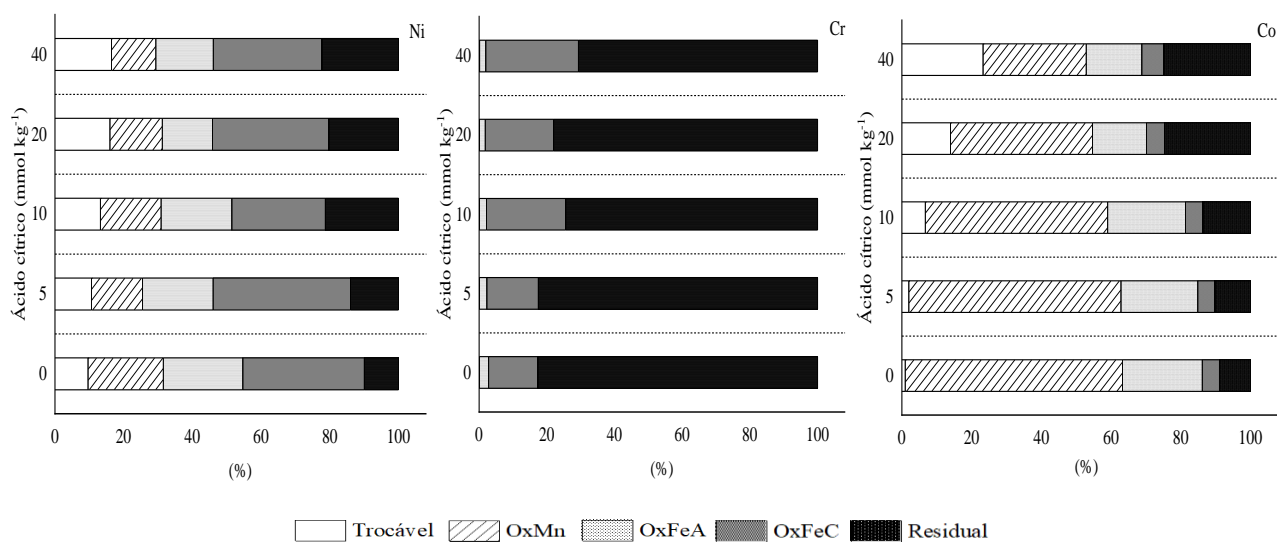
## **5.2 Distribuição de Ni, Cr e Co nas diferentes frações do solo**

Ni, de uma forma geral, apresentou os maiores teores nos  $\text{OxFeA}$  e  $\text{OxFeC}$ . No tratamento controle, por exemplo, os percentuais ficaram em torno de 23 e 35%, respectivamente (Figura 4). Este resultado está de acordo com os trabalhos de Garnier et al. (2009), Alves et al. (2011) e Tashakor, Hochwimmer e Brearley (2017) que reportaram a uma associação preferencial do Ni com óxido de Fe cristalino comparativamente aos óxidos de Fe amorfo. Essa associação, pode ser considerada um fator limitante para o sucesso da fitomineração, tendo em vista que o elemento, quando presente nessas frações diminui sua disponibilidade e conseqüentemente a capacidade de ser absorvido pelas plantas.

Observa-se que a aplicação de doses crescentes de ácido cítrico aumentou os percentuais de Ni na fração trocável do solo (Figura 4). Nas maiores doses aplicadas do ácido, 20 e  $40 \text{ mmol kg}^{-1}$  de solo, o aumento nesta fração foi de aproximadamente 1,7 vezes. Dessa forma, Ni ligado

em grande parte aos OxFe, possivelmente foi solubilizado pelo aumento das doses de ácido cítrico, aumentando sua concentração na fração trocável e sua fitodisponibilidade, favorecendo sua absorção pelas plantas de milho. Neste caso, a aplicação do agente quelante possibilitou a solubilização do Ni de frações mais recalcitrantes.

**Figura 4-** Percentuais médios ( $\pm$  desvio padrão) do fracionamento de Ni, Cr e Co no solo. *OxMn*-fração ligada aos óxidos de manganês, *OxFeA*- fração ligada aos óxidos de ferro amorfo, *OxFeC*-fração ligada aos óxidos de ferro cristalino



Cr esteve alocado principalmente à fração residual do solo em todos os tratamentos, com um valor médio em torno de 78%. Como esta fração impossibilita a disponibilidade do elemento, mesmo com a aplicação das doses do ácido cítrico, os valores da fração trocável tiveram pouco ou nenhum incremento. Verifica-se ainda que o teor de Cr ligado aos OxFeC teve um acréscimo de 38,6 e 87,3%, nas duas maiores doses em relação à dose controle (Figura 4). A ligação de Cr aos óxidos de ferro cristalino e a fração residual tem sido relatada em solos ultramáficos e em diferentes condições climáticas no mundo. Na fração residual, Cr é encontrado principalmente na forma do mineral cromita (HSEU et al., 2018; VAN DER ENT et al., 2018).

A maior parte do Co estava originalmente ligado aos OxMn. Em solos ultramáficos de Portugal, Díez Lázaro et al. (2006) verificaram que Ni e Co tiveram distribuição semelhantes, com associação preponderante às frações redutíveis (Óxidos de Fe e Mn). Tashakor, Hochwimmer e Brearley (2017), também relataram maior associação do Co com a fração óxido de Mn dos solos (65,6 mg g<sup>-1</sup>) equivalente a 58% do total retido. A importância das frações de óxidos do solo é devido à capacidade dos óxidos de Fe e/ou Mn de adsorver fortemente o cobalto. O Co é especificamente adsorvido na superfície dos óxidos de Mn por troca com Mn<sup>2+</sup>



ou  $Mn^{3+}$ , diminuindo assim as concentrações do elemento na solução do solo e reduzindo sua biodisponibilidade (LI et al., 2004).

Nota-se que a elevação das doses de ácido cítrico resultou em decréscimo do elemento na fração OxMn (Figura 4). O teor de Co ligado aos OxMn nas duas maiores doses, teve uma diminuição de 1,5 e 2 vezes, respectivamente. Enquanto os teores de Co na fração trocável aumentaram 14 e 24 vezes, nas doses 20 e 40  $mmol\ kg^{-1}$ . O ácido cítrico tem o potencial de aumentar a solubilização de metais no solo por meio de vários processos, como diminuição do pH do solo, dissolução de óxidos de Fe e Mn e formação de complexos com metais (FREITAS et al., 2013; SCHWERTMANN, 1991). Alguns trabalhos mostraram que a diminuição do pH e a dissolução de óxidos de Fe e Mn tem influência na dessorção de metais. (ONIRETI; LIN, 2016; PÉREZ-ESTEBAN et al., 2013). Neste sentido, estes dois fatores parecem ser os responsáveis pela maior solubilidade do metal. Essa mobilização do Co para formas mais biodisponíveis explica a maior absorção do elemento pelas plantas com a aplicação do quelante.

### 5.3 Absorção de Ni, Cr e Co pelas plantas de milho

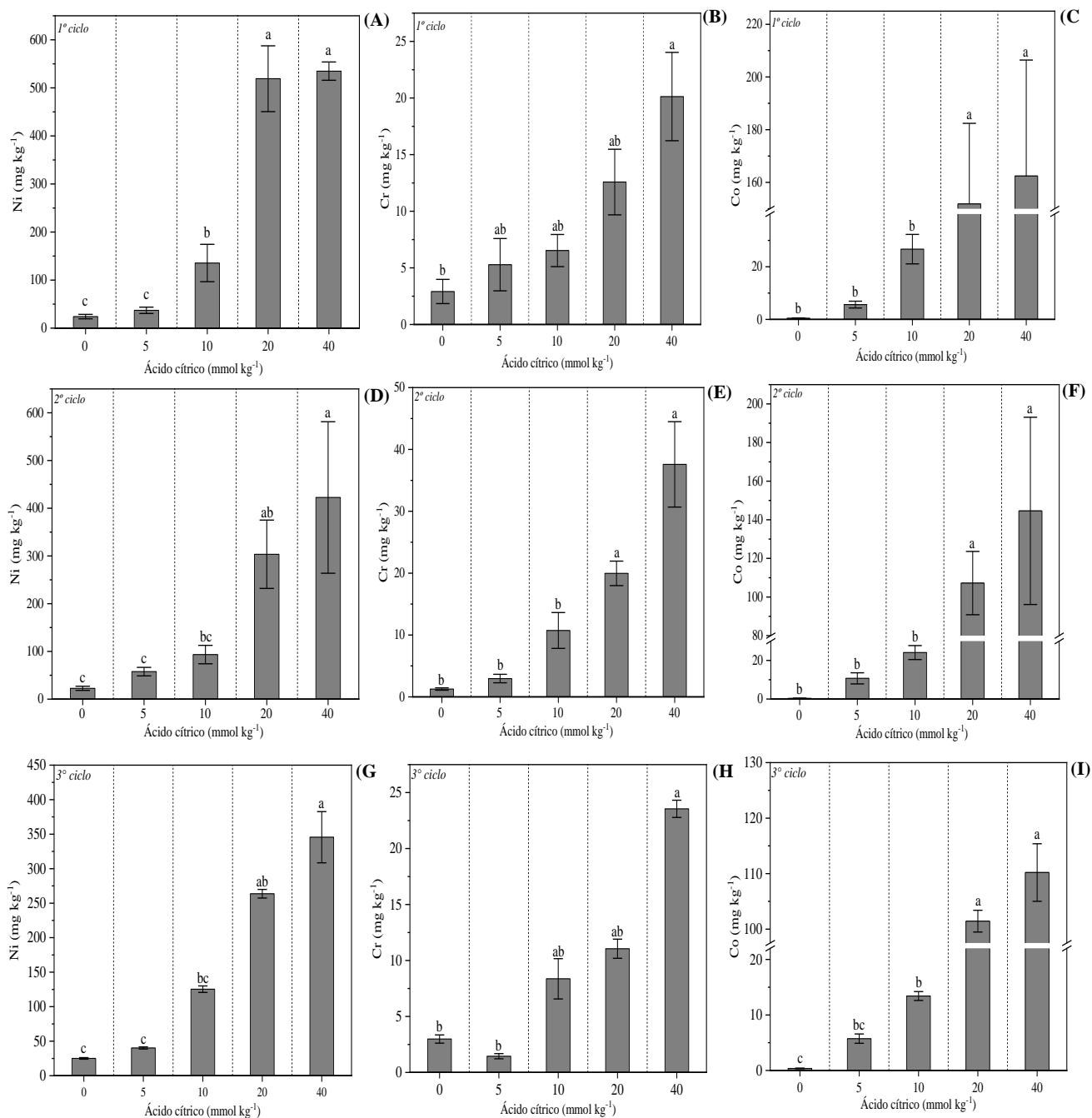
Os teores de Ni na parte aérea das plantas foram maximizados pela aplicação de ácido cítrico ao solo. As aplicações de 20 e 40  $mmol\ kg^{-1}$  resultaram nas maiores concentrações do elemento na parte aérea, não havendo diferença significativa entre estas doses. No primeiro cultivo, o teor de Ni na parte aérea do tratamento controle foi 24,06  $mg\ kg^{-1}$ . Com a aplicação das duas maiores doses do ácido, o teor de Ni foi 519,03 e 534,8  $mg\ kg^{-1}$ , aumento de mais de 20 vezes (Figura 5A). Resultado semelhante foi obtido para o segundo cultivo (Figura 5D). No terceiro cultivo, entretanto, incrementos nas concentrações de Ni nas plantas foram menores (10 e 13 vezes maior em relação ao controle) (Figura 5G). O ácido cítrico promoveu a solubilização e aumentou a disponibilidade de Ni (Figura 3) devido à formação de um complexo metal- quelante solúvel (DIPU et al., 2012) que resultou em maior acúmulo e translocação do Ni pelas plantas. Isso é corroborado pela elevação do teor de Ni na fração trocável do solo (Figura 4).

A concentração de Co na parte aérea foi elevada pelas doses de ácido cítrico (Figura 5). A concentração de Co na planta foi de 151,8 e 162,4  $mg\ kg^{-1}$ , valores muito superiores ao encontrado na dose controle (0,45  $mg\ kg^{-1}$ ) (Figura 5C). Comportamento similar para o Co foi verificado nos dois cultivos seguintes (Figura 5F e 5I).

Por outro lado, os teores de Cr na parte aérea aumentaram nas doses 20 e 40  $mmol\ kg^{-1}$  do primeiro para o segundo cultivo realizado, mas diminuíram do segundo para o terceiro cultivo. No primeiro caso, o ganho foi de 1,6 e 1,9 vezes, respectivamente. Do segundo para o

terceiro cultivo, a diminuição na concentração de Cr foi em torno de 1,8 e 1,6 vezes, nessa ordem.

**Figura 5-**Teores médios ( $\pm$  desvio padrão) de Ni, Cr e Co na parte aérea de plantas de milho cultivadas em solo ultramáfico e tratadas com ácido cítrico



Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Vários estudos demonstraram a capacidade do milho em acumular metais na sua parte aérea em decorrência da aplicação de ácido cítrico. Silva (2015) verificou que o milho se mostrou eficiente em translocar As, Cd, Pb e Zn, das raízes para a parte aérea das plantas, principalmente no tratamento com aplicação de 60 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico. Freitas et al.

(2013) observaram que o ácido cítrico aumentou em 14 vezes o teor de Pb na parte aérea do milho em comparação com o controle. Nascimento et al. (2006) reportaram que o ácido cítrico foi altamente eficaz no transporte de Ni para parte aérea de *Brassica juncea*. Nesses estudos, o objetivo principal era a fitoextração voltada para remediar solos contaminados. No presente trabalho, ênfase foi dada ao Ni, porque a alta concentração de Ni nas plantas é fundamental para viabilidade da fitomineração.

O Ni apresentou concentrações decrescentes ao longo dos três cultivos realizados (Figura 5). Nas doses 20 e 40 mmol kg<sup>-1</sup>, esses valores diminuíram 49 e 35%, respectivamente, comparando-se o primeiro e o terceiro cultivo. Este fato pode estar relacionado à maior absorção de Ni das frações mais solúveis. Ao longo dos cultivos o Ni que resta fica em frações mais recalcitrantes, a sua mobilização para as frações mais solúveis pode ser acelerada pelo ácido cítrico. O Co apresentou comportamento similar, diminuindo a concentração na parte aérea em 30 e 32%, nestas mesmas doses. O Cr, teve seu teor diminuído na parte aérea apenas do segundo para o terceiro cultivo, onde houve um decréscimo de 44 e 37 %, nas duas maiores doses utilizadas.

#### **5.4 Viabilidade do processo de fitomineração**

O milho (*Zea mays*) é uma planta anual, de ciclo curto e de alta produção de biomassa. Essas características fazem com que apresente grande potencial para uso na fitomineração de Ni, desde que induzida quimicamente a acumular metais na parte aérea, visto não ser uma planta hiperacumuladora. A fitomineração deve se concentrar nas espécies que apresentam os mais altos níveis de acumulação e, na prática, apenas aquelas com >1% de Ni na matéria seca foliar provavelmente terão relevância comercial. Teor, portanto, acima do que o encontrado para milho (Figura 4) nas condições desse estudo.

Os fatores a serem considerados nos estudos de viabilidade econômica da fitomineração incluem: custos totais de desenvolvimento e otimização desde as etapas de teste até a operação completa; custos anuais previstos, que incluem custos de mão de obra e maquinário de propagação, fertilização, irrigação (se necessário), proteção de plantas e colheita; custos da terra; preço atual e previsto do metal (ou seus compostos) nos mercados mundiais e o valor de usos alternativos da terra. Além disso, para a agromineração se tornar parte de um fluxo de renda substancial e integrado para os produtores é necessário um rendimento potencial  $\geq 100$  kg ha<sup>-1</sup> de Ni (VAN DER ENT, 2015).

As plantas de milho no campo cresceriam até pelo menos 90-100 dias após a semeadura, isso poderia levar à produção média de 10 t/ha de biomassa. Levando em consideração os teores

máximos obtidos de Ni na parte aérea das plantas nas duas maiores doses desse experimento (Figura 4), o rendimento seria de apenas 5,2 e 5,4 kg ha<sup>-1</sup> de Ni, respectivamente. Com um valor de mercado de US\$ 16 kg<sup>-1</sup>, o processo de fitominação de Ni não seria economicamente e tecnicamente viável. Mesmo que no campo exista maior quantidade de Ni disponível, pois esses teores no vaso são limitados, e uma relação diferente entre a raiz e o volume de solo, o rendimento ficaria distante daquele alcançado por espécies hiperacumuladoras.

Chaney et al. (2018) avaliaram e comparam o potencial para fitominação de Ni de duas espécies vegetais, milho (*Zea mays*) e a hiperacumuladora de Ni *Alyssum murale*. Neste estudo, o rendimento de Ni na hiperacumuladora foi de 25-30 kg ha<sup>-1</sup>, enquanto o milho removeu apenas 0,002 kg ha<sup>-1</sup>. Ressalte-se, entretanto, que esses autores não testaram fitoextração induzida, condição na qual o milho apresenta muito baixa acumulação de Ni, como demonstramos aqui. Em condições agrícolas na Albânia, um rendimento de 105 kg ha<sup>-1</sup> de Ni foi alcançado com *Alyssum murale* (BANI et al., 2015). Fitominação com *Streptanthus polygaloides* na Califórnia rendeu 100 kg ha<sup>-1</sup> (NICKS; CHAMBERS, 1998). *Alyssum bertolonii* na Itália, 72 kg ha<sup>-1</sup> e *Berkheya coddii* na África do Sul, 100 kg ha<sup>-1</sup> de Ni (ROBINSSON et al, 1997).

## 6 CONCLUSÕES

A aplicação de doses de ácido cítrico aumentou a disponibilidade de Ni, Cr e Co no solo ultramáfico. Plantas de milho (*Zea Mays*) foram capazes de acumular altos teores dos metais estudados na sua parte aérea. Maior absorção destes elementos pelas plantas foi verificado nas duas maiores doses do quelante. A dose 20 mmol kg<sup>-1</sup> foi a mais viável para disponibilizar e aumentar a absorção de Ni, Cr e Co pelas plantas.

Tendo em vista os resultados obtidos, ficou evidenciado uma diminuição nas taxas de absorção de Ni, Cr e Co pelas plantas de milho ao longo da sucessão de cultivos.

Apesar dos teores consideravelmente elevados de Ni na parte aérea da planta, tendo em vista que não se trata de uma hiperacumuladora, a fitominação induzida usando plantas de milho, nas condições do nosso estudo, parece não ser uma alternativa ao uso de hiperacumuladoras para estas áreas, visto que o Ni recuperado estaria distante daquilo considerado adequado para tornar a técnica economicamente viável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFSHAN, S.; ALI, S.; BHARWANA, S. A.; RIZWAN, M.; FARID, M.; ABBAS, F.; IBRAHIM, M.; MEHMOOD, M. A.; ABBASI, G. H. Citric acid enhances the phytoextraction of chromium, plant growth, and photosynthesis by alleviating the oxidative damages in *Brassica napus* L. **Environmental Science and Pollution**, v. 22, p. 11679–11689, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4396-8>.
- ALMAROAI, Y. A.; USMAN, A. R. A.; AHMAD, M.; KIM, K.; MOON, D. H.; LEE, S. S.; OK, Y. S.; Synthetic Chelators and Low-Molecular-Weight Organic Acids on Chromium, Copper, and Arsenic Uptake and Translocation in Maize (*Zea mays* L.). **Soil Science**, v. 177, p. 655-663, 2012. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31827ba23f>.
- ALMEIDA, B. G. Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo. 108 p. Tese de Doutorado. Solos e Nutrição de Plantas - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- ALVAREZ-LOPEZ, 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. 548-549, p. 370–379, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.147>.
- ALVES, S.; TRANCOSO, M. A.; GONÇALVES M. D. L. S.; CORREIA, S. M. M. A nickel availability study in serpentinized areas of Portugal. **Geoderma**, v. 164, p.155–163, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.05.019>.
- ARAÚJO, J. C. T.; NASCIMENTO, C. W. A. Phytoextraction of lead from soil from a battery recycling site: the use of citric acid and NTA. **Water Air Soil Pollut**, v. 211, p. 113-120, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0285-4>.
- ARENAS-LAGO, D.; ANDRADE, M. L.; VEJA, F. A.; SINGH, B.R. TOF-SIMS and FE-SEM/EDS to verify the heavy metal fractionation in serpentinite quarry soils. **Catena**, v. 136, p. 30-43, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.03.005>.
- ATSDR, U. Toxicological profile for cobalt. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, 2004.
- BANI, A.; ECHEVARRIA, G.; SULC, E. S.; MOREL, J. L. Improving the agronomy of *Alyssum murale* for extensive phytomining: a five-year field study. **International Journal of Phytoremediation**, v.17, p. 117–127, 2015a. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.862204>.
- BANI, A.; ECHEVARRIA, G.; ZHANG, X.; BENIZRI, E.; LAUBIE, B.; MOREL, J. L.; SIMONNOT, M. O. The effect of plant density in nickel-phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania. **Australian journal of botany**, v. 63, p. 72–77, 2015b. <https://doi.org/10.1071/BT14285>.
- 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 Environment Quality**, v. 36(5), p. 1429, 2007. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0514>.

CHANEY, R. L.; BAKER, A. J. M.; MOREL, J. L. The long Road to developing Agromining/phytomining. In: Agromining: Farming for Metals. **Mineral Resource Reviews**, v.1, p-1-19, 2018. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61899-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61899-9_1).

CHAO, T. T.; ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society of American Journal**, v. 47, p. 224-232, 1983.

CHARDOT-JACQUES, V.; CALVARUSO, C.; SIMON, B.; TURPAULT, M. P.; ECHEVARRIA, G.; MOREL, J. L. Chrysotile dissolution in the rhizosphere of the nickel hyperaccumulator *Leptoplax emarginata*. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 2612-2620, 2013. <https://doi.org/10.1021/es301229m>.

CHEN, Y.; SHAMA-SHIVAPPA, R. R.; KESHWANI, D. Potential of Agricultural Residues and Hay for Bioethanol Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 142, p. 276–290, 2007. <https://doi.org/10.1007/s12010-007-0026-3>.

DE MACEDO, G.; BRESOLIN, J. D.; SANTOS, E. F.; FURLAN, F.; LOPES, W. T.; POLACO, J. C.; LAVRES, J. Nickel availability in soil as influenced by liming and its role in soybean nitrogen metabolism. **Frontier in Plant Science**, p. 1-12, 2016. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.01358>.

DIAS- FERREIRA, C.; KIRKELUND, G. M.; OTTOSEN, L. M. Ammonium citrate as enhancement for electro-dialytic soil remediation and investigation of soil solution during the process. **Chemosphere**, v. 119, p. 889-895, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.064>.

DÍEZ LÁZARO, J.; KIDD, P.S.; MONTERROSO C. M. A phytochemical study of the Trás-os-Montes region (NE Portugal): possible species for plant-based soil remediation Technologies. **Science Total Environmental**, v. 354, p. 265-277, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.001>.

DIPU, S.; KUMAR, A. A.; THANGA, S. G. Effect of chelating agents in phytoremediation of heavy metals. **Remediation Journal**, v. 22, p. 133-146, 2012. <https://doi.org/10.1002/rem.21304>.

ECHEVARRIA, G. Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry. In: **Agromining: Farming for Metals**. Springer, Cham. p.135-156, 2018. <https://link.springer.com/chapter/doi.org/10.1007/978-3-319-61899-98>.

ECHEVARRIA, G.; MASSOURA, S.; STERCKEMAN, T.; BECQUER, T.; SHWARTZ, C.; MOREL, J. L. Assessment and control of the bioavailability of Ni in soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, p. 643-651, 2006. <https://doi.org/10.1897/05-051R.1>.

ECHEVARRIA, G.; MOREL, J. L.; FARDEAU, J. C.; LECLERC-CESSAC, E. Assessment of phytoavailability of nickel in soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, p. 1064-1070, 1998. <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700050011x>.

EL- NAGGAR, A.; AHMED, N.; MOSA, A.; NIAZI, N. K.; YOUSAF, B.; SHARMA, A.; SARKAR, B.; CAI, Y.; CHANG, S, X. Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 419, 2021. <https://doi.org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jhazmat.2021.126421>.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo 3ª edição revista e ampliada**. Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574 p.

ERTANI, A.; MIETTO, A.; BORIN, M.; NARDI, S. Chromium in agricultural soils and crops: a review. **Water Air Soil Pollution**, v. 228 (5), p. 190, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3356-y>.

ESTRADE, N.; CLOQUET, C.; ECHEVARRIA, G.; STERKEMAN, T.; DENG, T.; TANG, Y.; MOREL, J. L.; Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). **Earth and Planetary Science Letters**, v. 423, p.24–35, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.04.018>

FARID, M.; ALI, S.; SAEED, R.; RIZWAN, M.; BUKHARI, S.; ABBASI G. H.; HUSSAIN, A.; ALI, B.; ZAMIR, M. S. I.; AHMAD, I. Combined application of citric acid and 5-aminolevulinic acid improved biomass, photosynthesis and gas exchange attributes of sunflower (*Helianthus annuus* L.) grown on chromium contaminated soil. **International Journal of Phytoremediation**, v. 21, p. 760–767, 2019. <https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1556595>.

FARID, M.; ALI, S.; RIZWAN, M.; ALI, Q.; ABBAS, F.; BUKHARI, A. H.; SAEED, R.; WU, L. Citric acid assisted phytoextraction of chromium by Sunflower; morpho-physiological and biochemical alterations in plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 90-102, 2017. <https://doi.org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.ecoenv.2017.07.016>.

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, A. J.; DUDA, G. P. Indução da fitoextração de chumbo por ácido cítrico em solo contaminado por baterias automotivas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 467-472, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832009000200024>.

FREITAS, E. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; SOUZA, A.; SILVA, F. B. Citric acid-assisted phytoextraction of lead: a field experiment. **Chemosphere**, v. 9, p. 213-217, 2013. <https://doi.org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.chemosphere.2013.01.103>.

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A. Degradability of natural and synthetic chelating agents applied to a lead-contaminated soil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, p. 1272-1278, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1350-9>.

GARNIER, J.; QUANTIN, C.; MARTINS, E. S.; BECQUER, T. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v.88, p. 206–209, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2005.08.040>.



- GARRETT, G. **Natural sources of metals to the environment.** Human and Ecological Risk Assessment, v. 6 (2000), p. 945-963, 2000. <https://doi.org/10.1080/10807030091124383>.
- GUIJRE, N.; MITRA, S.; SONI, A.; AGNIHOTRI, R.; RANGAN, L.; RENE, E. R.; SHARMA, M. P. Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes. **Chemosphere**, v. 262, Artigo 128013, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128013>.
- GUSTAFSSON, J.P.; PERSSON, I.; OROMIEH, A. G.; VAN SCHAIK, J. W. J.; SJOSTEDT, C.; KLEJA, D. B. Chromium (III) complexation to natural organic matter: mechanisms and modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 1753-1761, 2014. <https://doi.org/10.1021/es404557e>.
- HSEU, Z. Y. Concentration and distribution of chromium and nickel fractions along a serpentinitic toposequence. **Soil Science**, v. 171, p. 341-353, 2006. <https://doi.org/10.1097/01.ss.0000209354.68783.f3>.
- GARNIER, J.; QUANTIN, C.; GUIMARÃES, E.; BECQUER, T. Can chromite weathering be a source of Cr in soils? **Mineralogical Magazine**, v. 72, p. 49-53, 2008. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.49>.
- 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, p.204–214, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.04.020>.
- GUILLOT, S.; HATTORI, K. Serpentinites: Essential roles in geodynamics, arc volcanism, sustainable development, and the origin of life. **Elements**, v. 9: p. 95–98, 2013. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.95>.
- HSEU, Z.; IIZUKA, Y. Pedogeochemical characteristics of chromite in a paddy soil derived from serpentinites. **Geoderma**, v. 202–203, p. 126- 133, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.03.021>.
- JIANG, M.; WANG, K.; WANG, Y.; ZHAO, Q. WANG, W. Technologies for the cobalt-contaminated soil remediation: A review. **Science of The Total Environment**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151908>.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, A. K. Trace elements in soils and plants, 4th edn. CRC, Ann Arbor, MI, USA, 2011. <https://doi.org/10.1201/b10158>.
- KAPRARA, E.; KAZAKIS, N.; SIMEONIDIS, K.; COLES, S.; ZOUBOULIS, A. I.; SAMARAS, P.; MITRAKAS, M. P. Occurrence of Cr (VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background. **Journal of Hazardous Materials**, v. 281, p. 2-11, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.084>.
- KELEPERTZIS, E.; STATHOPOULOU, E. Availability of geogenic heavy metals in soils of Thiva town (central Greece). **Environmental Monitoring Assessment**, v. 185, p. 9603-9618, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3277-1>.

KHALID, S.; SHAHID, M.; NIAZI, N. K.; MURTAZA, B.; BIBI, I.; DUMAT, C. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v.182, p.247-268, 2017. [https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.gexplo.2016.11.021](https://doi.org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.gexplo.2016.11.021).

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

KIM, J. H.; GIBB, H. J.; PAUL, A. Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds. **Organização Mundial da Saúde**, 2006.

KRUPKA, K. M.; SERNE, R. J. Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Zone Sediments. **Pacific Northwest National Laboratory Report**, 2002.

LAGO-VILA, D.; ARENAS-LAGO, A.; RODRÍGUEZ-SEIJO, M. L.; ANDRADE C.; VEJA, F. A. Cobalt, chromium and nickel contents in soils and plants from a serpentinite quarry. **Solid Earth**, v. 6, p. 323-335, 2015. <https://doi.org/10.5194/se-6-323-2015>.

LANGE, B.; POURRET, O.; MEERTS, P.; JITARU, P.; CANCES, B.; GRISON, C.; FALCON, 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.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.chemosphere.2015.11.105>.

LAZARUS, B.E.; RICHARDS, J. H.; CLAASSEN, V. P.; O' DELL, R. E.; FERREL, M. A. Species specific plant-soil interactions influence plant distribution on serpentine soils, **Plant Soil**, v. 342, p. 327-344, 2011. <https://doi.org/10.1007 / s11104-010-0698-2>.

LELEYTER, L.; PROBST, J. L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. **International Journal Environmental Analytical Chemistry**, v. 73, p. 109–128. <https://doi.org/10.1080/03067319908032656>.

L'HUILLIER, L.; EDIGHOFER, S. Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni-rich ultramafic soils of New Caledonia. **Plant Soil**, v. 186, p. 255-264, 1996. <https://doi.org/10.1007 / BF02415521>.

LI, J. T.; LIAO, B.; LAN, C. Y.; YE, Z. H.; BAKER, A. J. M.; SHU, W. S. Cadmium Tolerance and Accumulation in Cultivars of a High-Biomass Tropical Tree (*Averrhoa carambola*) and Its Potential for Phytoextraction. **Journal of environmental quality**, v. 39, n. 4, p. 1262-1268, 2010. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0195>.

LI, Z.; MC LAREN, R. G.; METHERELL, A. K. (2004). The availability of native and applied soil cobalt to ryegrass in relation to soil cobalt and manganese status and other soil properties. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v. 47, p. 33-43, 2004. <https://doi.org/10.1080/00288233.2004.9513568>.

LIAO, J, B.; DENG, S.; LIU, X, H.; LIN, H.; YU, C, H.; WEI, C, H. Influence of soil evolution on the risk of heavy metals in three types of intertidal zone of the Rio das Pérolas estuary. **Land Degradation & Development**, v. 32, p. 583 - 596, 2021. <https://doi.org/10.1002 /ldr.3724>.

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>.

MACEDO, F.G. Disponibilidade de Níquel no sistema solo-planta: efeito de doses e saturações por bases. Tese (Doutorado- Programa de Pós-graduação em Ciências). **Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo**. Piracicaba, 2016.

MASSOURA, S.T.; ECHEVARRIA, G.; BECQUER, T.; GHANBAI, J.; LECLERC-CESSAC, E.; MOREL, J. L. Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. **Geoderma**, v.136, p. 28-37, 2006. <https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.geoderma.2006.01.008>.

MASSOURA, S.T.; ECHEVARRIA, G.; LECLERC-CESSAC, E.; MOREL, J. L. Response of excluder, indicator and hyperaccumulator plants to nickel availability in soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 42, p. 933-938, 2004. <https://doi.org/10.1071/SR03157>.

MEERS, E.; HOPGOOD, M.; LESAGE, E.; VERVAEKE, P.; TACK, F.M.G. & VERLOO, M.G. Enhanced phytoextraction: Search of EDTA Alternatives. **International Journal of Phytoremediation**, v.6, p.95-109, 2004. <https://doi.org/10.1080/16226510490454777> >.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, n. 6, p. 1051-1060, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832006000600014>.

MORIRISON, J, M.; GOLDHABER, M, B.; MILLS, C, T.; BREIT, G, N.; HOOPER, R, L.; HOLLOWAY, J, M.; DIEHL, S, F.; RANVILLE, J.F. Weathering and transport of chromium and nickel from serpentinite in the Coast Range ophiolite to the Sacramento Valley, California, USA. **Applied Geochemistry**, v. 61, p. 72-86, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.018>.

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, p. 114-123, 2006. <https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.envpol.2005.06.017>.

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 m-SXRF.

**Environmental Pollution**, v. 260, p. 1-9, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114025>.

NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Valores orientadores da qualidade do solo para metais. **Tópicos em Ciência do Solo- Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 9, p. 112-143, 2015.

NICKS, L. J.; CHAMBERS, M. F. A pioneering study of the potential of phytomining for Ni. In *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*; Brooks, R. R., Ed.; CAB International: Wallingford, Oxon, UK, p. 313– 325, 1998.

NKRUMAH, P. N.; BAKER, A. J. M.; CHANEY, R. L., ERSKINE, P. D.; ECHEVARIA, G.; MOREL, J. L.; VAN DER ENT, A. Current status and challenges in developing nickel phytomining: an agronomic perspective. **Plant and Soil**, v. 406(1-2), p. 55–69, 2016.

<https://doi:10.1007/s11104-016-2859-4>.

NYKVIST, B.; SPREI, F.; NILSSON, M. Assessing the progress toward lower priced longrange battery electric vehicles. **Energy Policy, Oxford**, v. 124, p. 144-155, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.09.035>.

ONIRETI, O. O.; LIN, C. Mobilization of soil-borne arsenic by three common organic acids: Dosage and time effects. **Chemosphere**, v. 147, p. 352-360, 2016. <https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.chemosphere.2015.12.129>

OUBANE, M.; KHADRA, A.; EZZARIAI, A.; KOUISNI, L.; HAFIDI, M. Accumulation of heavy metals and genotoxic effect of peri-urban agricultural soils irrigated with long-term wastewater in a semi-arid climate. **Science of the total environmental**, v. 794, Artigo 148611, 2021. <https://doi.org/10.1016 / j. scitotenv.2021.148611>.

OZE, S.; FENDORF, D. K.; BIRD, R.; COLEMAN, G. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentinite soils from the Franciscan Complex of California. **American Journal of Science**, v. 304 (1), p. 67-101, 2013.

<https://doi.org/10.2475/ajs.304.1.67>.

PALANSOORIYA, K. N; SHAHEEN, S. M.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; HASHIMOTO, Y.; HOU, D.; BOLAN, N. S.; RINKLEBE, J.; OK, Y. S. **Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: a critical review**.

*Environment. International*, v. 134, Article 105046,

2020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105046>.

PASQUET, C.; MONNA, F.; VAN OORT, F.; GUNKEL-GRILLON, P.; LAPORTE-MAGONI, C.; LOSNO, R.; CHATEAU, C. Mobility of Ni, Co, and Mn in ultramafic mining soils of New Caledonia, assessed by kinetic EDTA extractions. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 190, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7029-0>.

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, p. 276-283, 2013. [https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.chemosphere.2012.06.065](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.065).

PÉREZ, G.; LÓPEZ-MESAS, M.; VALIENTE, M. Assessment of heavy metals remobilization by fractionation: comparison of leaching tests applied to roadside sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 7, p. 2309-2315, 2008. <https://doi.org/10.1021/es0712975>.

POZNANOVIC SPAHIC, M. M.; SAKAN, S. M.; GLAVASTRBIC, B. M.; TANCIC, P. I.; SKRIVANJ, S. B.; KOVACEVIC, J. R.; MANOJLOVIC, D. D. Natural and anthropogenic sources of chromium, nickel and cobalt in soils impacted by agricultural and industrial activity (Vojvodina, Serbia). **Journal of Environmental Science and Health/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 54, p. 219-230, <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1544802>.

PRADHAN, D.; SUKLA, L. B.; SAWYER, M.; RAHMAN, P. K. S. M. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 55, p. 1-20, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>.

QIANG, T.; FAN, G.; YUFENG, G.; TORU, I.; TAKESHI, K. Desorption characteristics of Cr (III), Mn (II), and Ni (II) in contaminated soil using citric acid and citric acid-containing wastewater. **Soils and Foundations**, v. 58, p. 50–64, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.sandf.2017.12.001>.

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, p. 273-278, 2002. [https://doi.org/10.1016/s1631-0713\(02\)01753-4](https://doi.org/10.1016/s1631-0713(02)01753-4).

RAJAPAKSHA, A. U, VITHANAGE, M.; Ok, Y, S.; OZE, C. Cr (VI) formation related to Cr (III)-muscovite and birnessite interactions in ultramafic environments. **Environmental Science Technology**, v. 47, p. 9722-9729, 2013. <https://doi.org/10.1021/es4015025>

REEVES, R, D.; BAKER, A, J, M.; JAFFRÉ, T.; ECHEVARRIA, G.; ERSKINE, P, D.; VAN DER ENT, A. A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloids trace elements. **New Phytologist**, v. 218, p. 407-411, 2018. <https://doi.org/10.1111/nph.14907>.

ROBINSON, B.; CHIARUCCI, A.; BROOKS, R.; PETIT, D.; KIRKMAN, J.; GREG, P.; DE DOMINICIS, V. The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of Ni. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 59, p.75– 86,1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00010-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00010-1).

SAHRAOUNI, H.; ANDRADE, M. L.; HACHICHA, M.; ALONSO, V. F. Competitive sorption and desorption of trace elements by tunisian aridisols calcorthids. **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, p. 10861 – 10872, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-4288-y>.

SCHLEICHER, N. J.; NORRA, S.; CHAI, F.; CHEN, Y.; WANG, S.; CEN, K.; STUBEN, D. Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing—A contribution to health impact assessments of aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 39, p. 7248-7265, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.067>.

SCHULZ, K. J.; DEYOUNG, J. H.; SEAL, R. R.; BRADLEY, D. C. Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. **Geological Survey**, Professional Paper 1802, p. 797, 2018. <https://doi.org/10.3133/pp1802>.

U. SCHWERRMANN. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and Soil**, v. 130, p. 1-25, 1991. <https://doi.org/10.1007/BF00011851>.

SENEVIRATNE, M.; SENEVIRATNE, G.; MADAWALA, H.; IQBAL, M.; RAJAKARUNA, M.; BANDARA, T, VITHANAGE, M. A preliminary study of the role of bacterial–fungal co-inoculation on heavy metal phytotoxicity in serpentine soil. **Australian Journal of Botany**, v. 63, p. 261–268, 2015. <https://doi.org/10.1071/BT14270>.

SHAHZAD, B.; TANVEER, M.; REHMAN, A.; CHEEMA S. A.; FAHAD, S.; REHMAN, S.; SHARMA, A. Nickel; whether toxic or 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>.

SHEORAN, V.; SHEORAN, A. S.; POONIA, P. Phytomining: A review. **Minerals Engineering**, v. 22, p. 1007-1019, 2009. <https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.mineng.2009.04.001>

SHIVANNA, S. Factors affecting on mobility of heavy metals in soil environment. **International Journal for Scientific Research & Development.**, v. 2, Article 2321-0613, 2014.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, v. 140, p. 11-22, 1985. <https://doi.org/10.1097/00010694-198507000-00003>.

SIEBECKER, M. G.; CHANEY, R. L.; SPARKS, D. L. Nickel speciation in several serpentine (ultramafic) topsoils via bulk synchrotron-based techniques. **Geoderma**. v. 298, p. 35–45, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.008>.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista da Universidade de Alfenas**, Alfenas, v. 5, n. 1, p. 21-26, 1999.

SILVA, J. M.; FERREIRA FILHO, C. F.; GIUSTINA, M. E. S. D. The Limoeiro Deposit: Ni-Cu-PGE Sulfide Mineralization Hosted Within an Ultramafic Tubular Magma Conduit in the Borborema Province, Northeastern Brazil. **Economic Geology**. v. 108. p.1753–1771, 2013. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.7.1753>.

SILVA, J. M.; FERREIRA FILHO, C. F.; GIUSTINA M. E. S. D. The Limoeiro Deposit: Ni-Cu-PGE Sulfide Mineralization Hosted Within an Ultramafic Tubular Magma Conduit in the Borborema Province, Northeastern Brazil. **Economic Geology**, v. 08, p. 1753–1771, 2013. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.7.1753>.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**. São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1385-1391, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600021>.

SILVA, W. R. Fitoextração e bioacessibilidade de As, Cd, Pb E Zn em solos contaminados por resíduos metalúrgicos. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Programa de Pós graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, p.58. 2015.

SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINGH, V. K.; MALIK, A. Estudos sobre distribuição e fracionamento de metais pesados nos sedimentos do rio Gomti - um afluente do Ganges, Índia. **Journal of Hydrology**, v. 312, p. 14 - 27, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.01.021>.

SZABÓ, G. A. J.; MACHADO, R. Metamorfismo: processo e produtos. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F. (Eds). **Decifrando a Terra**. 2ed. Companhia Editora Nacional. São Paulo: IBEP, v. 98, p. 400-417. (In Portuguese), 2009.

TASHAKOR, M.; HOCHWIMMER, B.; BREARLEY, F. Q. Geochemical assessment of metal transfer from rock and soil to water in serpentine areas of Sabah (Malaysia). **Environmentl Earth Sciences**, v. 76, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6585-x>.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise do solo**. 3 ed. Embrapa, p. 573, 2017.

TEIXEIRA, S. T.; MELO, W. J.; SILVA, E. T. Heavy metals in a degraded soil treated with sludge from water treatment plant. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 62, p. 498-501, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162005000500016>.

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, 109798, 2020. <https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jenvman.2019.109798>.

ÜNVER, I.; MADENOGLU, S.; DILSIZ, A; NAMLI, A. Influence of rainfall and temperature on DTPA extractable nickel content of serpentine soils in Turkey. **Geoderma**, v. 202–203, p. 203-211, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.03.025>.

USGS, 2019. Nickel Statistics and Information. National Minerals Information Center. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/nickel-statistics-and-information>>.

USGS, 2021. Nickel Statistics and Information. National Minerals Information Center. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/nickel-statistics-and-information>>.

VAN DER ENT, A.; BAKER, A. J. M.; REEVES, R. D.; CHANEY, R. L., ANDERSON, C. W. N., MEECH, J. A.; MULLIGAN, D. R. Agromining: Farming for Metals in the Future?. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 4773–4780, 2015. <https://doi.org/10.1021/es506031u>.

VAN DER ENT, A.; BAKER, A. J. M.; VAN BALGOOY, M. M. J.; TJOA, A. Ultramafic nickel laterites in Indonesia (Sulawesi, Halmahera): mining, nickel hyperaccumulators and opportunities for phytomining. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 128, p. 72-79, 2013. <https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.gexplo.2013.01.009>.

VAN DER ENT, A.; NKRUMAH, P. N.; TIBBETT, M.; ECHEVARRIA, G. Evaluating soil extraction methods for chemical characterization of ultramafic soils in Kinabalu Park (Malaysia). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 196, p- 235-246, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.10.004>.

VITHANAGE, M.; KUMARATHILAKA, P.; OZE, C.; KARUNATILAKE, S.; SENEVIRATNE, M.; HSEU, Z.; GUNARATHNE, V.; DASSANAYAKE, M.; OK, Y. S.; RINKLEBE, J. Occurrence and cycling of trace elements in ultramafic soils and their impacts on human health: A critical review. **Environment International**, v. 131, p. 1-17, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104974>.

WU, L., Y. LUO, SONG, J. Manipulating soil metal availability using EDTA and low-molecular-weight organic acids. **In: Phytoremediation: Methods and Reviews- Methods in Biotechnology**, v. 22, p. 291-303, 2007. [https://doi.org/10.1007/978-1-59745-098-0\\_22](https://doi.org/10.1007/978-1-59745-098-0_22)

ZHANG, M.; ZHOU, C.; HUANG, C. Relationship between extractable metals in acid soils and metals taken up by tea plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, p. 347-361, 2006. <https://doi.org/10.1080/00103620500440095>.

ZHANG, X.; HOUZELOT, V.; BANI, A.; MOREL, J. L.; ECHEVARRIA, G.; SIMONNOT, M. O. Selection and Combustion of Ni Hyperaccumulators for the Phytomining Process. **International Journal of Phytoremediation**, v. 16, p. 1056-1072, 2014. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.810585>.