

MATEUS GUIMARÃES DA SILVA

RESÍDUOS DE SISAL NA BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

FORTALEZA 2023

MATEUS GUIMARÃES DA SILVA

RESÍDUOS DE SISAL NA BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Sistema de Bibliotecas Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S581r Silva, Mateus Guimarães da.

Resíduos de sisal na biossorção de metais pesados em solos do semiárido / Mateus Guimarães da Silva. – 2023.

84 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 2023. Orientação: Profa. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.

1. Biossorção. 2. Sorção de metais. 3. Índice de translocação. 4. Fator de bioconcentração. 5. Biodisponibilidade

e solubilidade de metais pesados. I. Título.

CDD 631.4

MATEUS GUIMARÃES DA SILVA

RESÍDUOS DE SISAL NA BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Aprovada em: 15/12/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Maria Eugenia Ortiz Escobar (Orientadora) Universidade Federal do Ceará (UFC)

> Prof. Dr. Gabriel Nuto Nobrega Universidade Federal do Ceará (UFC)

> Dr. Kaio Gráculo Vieira Garcia Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos Embrapa Agroindústria Tropical

Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat Universidade Federal do Piauí (UFPI)

A Deus.

A toda minha família, em especial aos meus pais, Gilvanete e Francisco Braga, e a minha esposa, Maria Eduarda por todo o amor, carinho, apoio, incentivo incondicional. A minha irmã Estefânia e meus avós paternos e maternos, tios e tias que sempre acreditaram em mim e depositaram força e incentivo a minha formação.

OFEREÇO

Ao meu avô Joaquim Raimundo da Silva (in memoriam) e ao meu primo Marcos Raimundo da Silva (in memoriam) pelo exemplo, caráter, simplicidade e momentos que marcaram minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos derramadas na minha vida, pela saúde, sabedoria e por me conceder forças para enfrentar os desafios de um doutorado.

A Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Ciências do Solo e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização do Curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e a FUNCAP, pelo financiamento (código de financiamento 001) e bolsa concedida.

A professora Maria Eugenia Ortiz Escobar, pela orientação, atenção, respeito, confiança e por todos os conhecimentos compartilhados.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Ciências do Solos, em especial ao Prof. Jaedson Cláudio Anunciato Mota coordenador do PPGCS.

Ao Dr. Kaio Gráculo Vieira Garcia, por todo o suporte e contribuição para a realização dessa pesquisa e por todos e ensinamentos compartilhados.

Ao Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos, por todo o suporte, contribuição, liberação do espaço no Laboratório de Tecnologia da Biomassa.

Aos professores participantes da banca examinadora, pelo tempo disponível e pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus pais Francisco Braga Guimarães e Gilvanete da Silva Guimarães, pelo incentivo e apoio e confiança na minha formação. A minha esposa Maria Eduarda Castro Silveira Guimarães, pelo incentivo, apoio, por todo amor e carinho transmitidos.

Aos meus avós maternos Miriam Alves da Silva e Joaquim Raimundo da Silva (in memorian), e meus avós paternos Maria de Lourdes Braga Guimarães e Raimundo Sales Guimarães, bem como à toda minha família.

Aos amigos Francisco Luan, Thaís Martins, Luis Felipe, Sheila Serpa, Carlos Irias, Antônio Marcos, Igor, Bianca, Rodrigo e demais do grupo de pesquisa QSQA.

Aos amigos e colegas de pós-graduação Israel Pinheiro, Lucas "Lucão", Daniel Pontes, Alexandre "Xande", Rafaella, Emanuela, Angélica, Junior Barroso e demais colegas.

A todos que contribuíram para a concretização deste trabalho.

Não to mandei eu? Sê forte e corajoso; não temas, nem te espantes, porque o Senhor, teu Deus, é contigo por onde quer que andares. Josué 1:9

RESUMO

A biossorção é uma técnica que utiliza materiais de origem biológica para acumular contaminantes e representa uma alternativa para o tratamento de solos contaminados por metais pesados. O uso de resíduos do processamento das fibras de sisal na biossorção de metais pesados no solo pode resultar na redução dos impactos ambientais causados por esses elementos e agregar valor econômico aos resíduos que são subutilizados. O objetivo desse trabalho foi caracterizar química e estruturalmente os resíduos de sisal, determinar a capacidade máxima de adsorção de metais pelos resíduos e o potencial destes na biossorção de metais pesados em diferentes solos e relacionar a adsorção desses íons com as características dos resíduos. Ensaios de adsorção foram conduzidos utilizando o método de batelada, com soluções eletrolíticas com concentrações monometálicas crescentes de Cd e Pb. Em seguida, os dados foram ajustados aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir. Em um experimento em casa de vegetação, expusemos plantas de Sorghum bicolor a diferentes tipos (mucilagem "MUC", fibrilas "FIB" e pó de fibra "FD") e teores de resíduos de sisal (0,0; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0% m/m), por 60 dias. Foram também conduzidos experimentos por 120 dias com diferentes solos para avaliação da biodisponibilidade e solubilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺. Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância, as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott, e os quantitativos foram analisados por meio de análise de regressão, a 5% de probabilidade. Foram realizadas análises multivariadas do tipo discriminante e componentes principais (ACP) e análise de correlação de Spearman entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de sisal aplicados no solo e a biodisponibilidade dos metais pesados. Os resíduos FIB e MUC, apresentaram maior capacidade de adsorção de Cd²⁺ e Pb²⁺, enquanto FD apresentou maior energia de ligação. A aplicação de resíduos de FIB e MUC no solo foi capaz de reduzir em até 40% os teores disponíveis de Cd²⁺ e Pb²⁺, e os teores solúveis no solo em mais de 90%. Além dos menores teores e acúmulos de Cd nas raízes e parte aérea, a aplicação de resíduos aumentou a massa seca da parte aérea e raiz das plantas. Observou-se uma forte correlação de Cd²⁺ e Pb²⁺ com os parâmetros lignocelulósicos dos resíduos. Nossos resultados sugerem que a aplicação de resíduos diminui a disponibilidade e solubilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ na solução do solo, alivia a fitotoxicidade, maximiza o desenvolvimento de plantas em solos contaminados e demonstram o grande potencial dos resíduos na atenuação dos impactos ambientais.

Palavras-chave: biossorção; sorção de metais; Langmuir; biodisponibilidade e solubilidade de metais pesados; índice de translocação; fator de bioconcentração; biomassa lignocelulósica.

ABSTRACT

Biosorption is a technique that uses materials of biological origin to accumulate contaminants and represents an alternative for the treatment of soils contaminated by heavy metals. The use of residues from the processing of sisal fibers in the biosorption of heavy metals in the soil can result in the reduction of environmental impacts caused by these elements and add economic value to waste that is underused. The objective of this work was to chemically and structurally characterize sisal waste, determine the maximum capacity for adsorption of metals by the waste and their potential for the biosorption of heavy metals in different soils and relate the adsorption of these ions to the characteristics of the waste. Adsorption tests were conducted using the batch method, with electrolyte solutions with increasing monometallic concentrations of Cd and Pb. Then, the data were adjusted to the Langmuir adsorption isotherm models. In a greenhouse experiment, we exposed the Sorghum bicolor plants to different types (mucilage "MUC", fibrils "FIB" and fiber dust "FD") and levels of residues of sisal (0.0; 0.5; 1.0; 2.0 and 3.0% w/w) for 60 days. Experiments were also conducted with different soils for 120 days to evaluate the bioavailability and solubility of Cd²⁺ and Pb²⁺. The data obtained were subjected to analysis of variance, the means compared using the Scott-Knott test, and the quantitative data were analyzed using regression analysis, at 5% probability. Additionally, multivariate discriminant and principal component (PCA) analyzes and Spearman correlation analysis were performed between lignocellulosic parameters of sisal residues applied to the soil and the bioavailability of heavy metals. The FIB and MUC residues presented a greater adsorption capacity for Cd²⁺ and Pb²⁺, while FD presented a higher adsorption energy. The application of FIB and MUC residues to the soil was able to reduce the available levels of Cd^{2+} and Pb^{2+} by up to 40%, and the soluble levels in the soil by more than 90%. In addition to the lower levels and accumulations of Cd in the roots and shoots, the application of residues increased dry mass of the plants. A strong correlation of Cd²⁺ and Pb²⁺ was observed with the lignocellulosic parameters of the waste. Our results suggest that the application of residues decreases the availability and solubility of Cd^{2+} and Pb^{2+} in the soil solution, alleviates phytotoxicity, maximizes plant development in contaminated soils and demonstrates the great potential of residues in mitigating environmental impacts.

Keywords: Biosorption; sorption of metals; Langmuir; bioavailability and solubility of heavy metals; translocation factor; bioconcentration factor; lignocellulosic biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Localização da área de coleta dos resíduos de sisal, coleta de solo e condução	
	dos ensaios experimentais	33
Figura 2 –	Massa seca de Sorghum bicolor L. Efeito da dupla interação (teste F, $p \le 0.05$)	
	entre doses de resíduos de sisal (Agave sisalana) e diferentes tratamentos	
	com tipos de resíduos de sisal na massa seca da raiz (MSR) (A - ensaio Cd)	
	(C - ensaio Pb), massa seca da parte aérea (MSPA) (B - ensaio Cd) (D -	
	ensaio Pb)	42
Figura 3 –	Teor de Cd e Pb na raiz e parte aérea de Sorghum bicolor L. Efeito da dupla	
	interação (teste F, $p \leq 0.05$) entre doses de resíduos de sisal (Agave sisalana)	
	e diferentes tratamentos com tipos de resíduos de sisal no teor de Cd na raiz	
	(A), Cd na parte aérea (B), Pb na raiz (C) e Pb na parte aérea	
	(D)	44
Figura 4 –	Acúmulo de Cd e Pb na raiz, parte aérea e total de Sorghum bicolor L. Efeito	
	da dupla interação (teste F, $p \le 0.05$) entre doses de resíduos de sisal (Agave	
	sisalana) e diferentes tratamentos com tipos de resíduos no acúmulo de Cd	
	na raiz (A), Cd na parte aérea (B), Cd total na planta (C), Pb na raiz (D), Pb	
	na parte aérea (E) e Pb total na planta (F)	47
Figura 5 –	Fator de translocação (FT) de Cd (A) e Pb (B), e Fator de bioconcentração	
	(FBC) de Cd (C) e Pb (D) em Sorghum bicolor L. Efeito da dupla interação	
	(teste F, $p \leq 0,05$) entre doses de resíduos de sisal (Agave sisalana) e	
	diferentes tratamentos com tipos de resíduos de	
	sisal	49
Figura 6 –	Gráfico Biplot mostrando a projeção das variáveis nos dois primeiros	
	componentes principais, sob efeito de doses e tipos de resíduos de sisal	
	(Agave sisalana) aplicados no solo. (A) Ensaio cádmio (Cd); (B) Ensaio	
	chumbo (Pb)	52
Figura 7 –	Correlação de Spearman entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de	
	sisal aplicados no solo e a biodisponibilidade de metais para Sorghum	
	bicolor L. (A) Ensaio cádmio (Cd); (B) Ensaio chumbo (Pb)	54

Isotermas de Langmuir e seus respectivos parâmetros obtidos para Cd²⁺ e Figura 8 – Pb²⁺ no solo. Equação de Langmuir: modelo linear: $C_e/q_e = [(1/q_{max}) * C_e] + [1 + (K_L * q_{max})];$ modelo não-linear: $q_e = (q_{max} * K_L * C_e) / [1 + (K_L * C_e)]$, em que: q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹) ¹); e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹). RLee: a) Cd e b) SXe: c) Cd e d) Pb: PAe: Cd e f) Pb. Pb: e) Figura 9 -Isotermas de Langmuir e seus respectivos parâmetros obtidos para Cd²⁺ e Pb²⁺ nos resíduos. Equação de Langmuir: modelo linear: $C_e/q_e = [(1/q_{max}) * C_e] + [1 + (K_L * q_{max})];$ não-linear: modelo $q_e = (q_{max} * K_L * C_e) / [1 + (K_L * C_e)]$, em que: q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻ ¹); e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹). MUC: a) Cd e b) Pb: FD: FIB: c) Cd e d) e) Cd e Pb. Pb: f) Figura 10 -Correlação de Spearman entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de sisal aplicados no solo, biodisponibilidade e solubilidade de metais. (a)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Características químicas e físicas do solo utilizados nos ensaios	
	(profundidade de 0-20 cm)	38
Tabela 2 –	Características químicas dos resíduos de sisal utilizados nos ensaios	38
Tabela 3 –	Características lignocelulósicas dos resíduos de sisal utilizados nos	
	ensaios	39
Tabela 4 –	Teores de cádmio no solo aos 0, 30 e 60 dias de plantio com Sorghum bicolor	
	L. em função do tipo e doses de resíduos de sisal aplicados no	
	solo	40
Tabela 5 –	Teores de chumbo no solo aos 0, 30 e 60 dias de plantio com Sorghum	
	bicolor L. em função do tipo e doses de resíduos de sisal aplicados no	
	solo	40
Tabela 6 –	Características químicas e físicas dos solos usados nos experimentos	63
Tabela 7 –	Características químicas dos resíduos de sisal (Agave sisalana)	63
Tabela 8 –	Teores biodisponíveis de Cd ²⁺ no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação	
	em função do tipo de resíduos de sisal aplicados nos solos	68
Tabela 9 –	Teores biodisponíveis de Pb ²⁺ no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação	
	em função do tipo de resíduos de sisal aplicados nos solos	70
Tabela 10 –	Teores solúveis de Cd ²⁺ no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação em	
	função do tipo de resíduos de sisal aplicados nos solos	71
Tabela 11 –	Teores solúveis de Pb ²⁺ no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação em	
	função do tipo de resíduos de sisal aplicados nos solos	72

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

ACP	Análises de componentes principais
Aw	Clima tropical quente - classificação de Köppen
BSh	Clima tropical quente semiárido - classificação de Köppen
BSwh	Clima quente e semiárido - classificação de Köppen
CE	Condutividade elétrica
CTC	Capacidade de troca de cátions
DCS	Departamento de Ciências do Solo
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentaacético
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FBC	Fator de bioconcentração
FD	Pó de fibra
FIB	Fibrilas
FT	Fator de translocação
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP	Espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
MSPA	Massa seca da parte aérea
MSR	Massa seca da raíz
MUC	Mucilagem
PAe	ARGISSOLO AMARELO Eutrófico
рН	Potencial hidrogeniônico
RLe	NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico
SB	Soma de bases
SXe	PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico
TFSA	Terra fina seca ao ar

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau celsius
nd	Não detectado
%	Porcentagem
\mathbb{R}^2	Coeficiente de determinação
р	Significância
q _e	Quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio
<i>q_{max}</i>	Capacidade máxima de adsorção
Ce	Concentração do adsorvato no equilíbrio
K _L	Constante de interação adsorvato/adsorvente
m/m	Massa por massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	17
2	HIPÓTESES	19
3	OBJETIVO GERAL	20
3.1	Objetivos Específicos	20
4	REVISÃO DE LITERATURA	21
4.1	Contaminação do solo por metais pesados	21
4.2	Disponibilidade e mobilidade de metais pesados no solo	23
4.3	Técnicas para mitigação de impactos em áreas contaminadas com metais	
	pesados	24
4.4	Biossorção de metais pesados por resíduos orgânicos	25
4.5	Resíduos do sisal (Agave sisalana)	27
5	CAPÍTULO 1 - REDUÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE Cd ²⁺ e Pb ²⁺	
	EM SOLO CONTAMINADO TRATADO COM RESÍDUOS DE SISAL	
	(Agave sisalana)	29
5.1	Introdução	31
5.2	Material e métodos	32
5.2.1	Amostragem de solo e resíduos e montagem de experimento	32
5.2.2	Análises de caracterização antes da montagem dos experimentos	34
5.2.2.1	Amostras de solo	34
5.2.2.2	Amostras de resíduos	35
5.2.3	Disponibilidade de Cd e Pb no solo	36
5.2.4	Biodisponibilidade de Cd e Pb	36
5.2.5	Análises estatísticas	37
5.3	Resultados e discussão	37
5.3.1	Características do solo e resíduos	37
5.3.2	Disponibilidade de Cd ²⁺ e Pb ²⁺ no solo	39
5.3.3	Crescimento de plantas em solo contaminado com $Cd^{2+} e Pb^{2+}$	41
5.3.4	Teor de metais pesados nas plantas	43
5.3.4.1	Cd na raiz e parte aérea	43
5.3.4.2	Pb na raiz e parte aérea	45
5.3.5	Acúmulo de metais pesados nas plantas	45

5.3.6	Fator de translocação (FT) e fator de bioconcentração (FBC) de Cd e	40
5.3.7	Pb Análise de componentes principais para os experimento de Cd e Pb	48 50
5.3.8	Influência da composição dos resíduos na biodisponibilidade de Cd e	
	<i>Pb</i>	53
5.4	Conclusões	54
6	CAPÍTULO 2 - CAPACIDADE DE SORÇÃO DE Cd ²⁺ e Pb ²⁺ EM	
	RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE SISAL E	
	BIODISPONIBILIDADE EM SOLOS ARENOSOS	56
6.1	Introdução	58
6.2	Material e métodos	59
6.2.1	Amostragem e caracterização dos solos e resíduos	59
6.2.2	Ensaio de adsorção	60
6.2.3	Ensaio de biodisponibilidade de Cd ²⁺ e Pb ²⁺ em solos arenosos	61
6.2.3.1	Biodisponibilidade de Cd e Pb	61
6.2.3.2	Solubilidade de Cd e Pb	62
6.2.4	Análise estatística	62
6.3	Resultados e discussão	62
6.3.1	Caracterização dos solos utilizados no experimento	62
6.3.2	Isotermas de adsorção de Lagmuir	63
6.3.3	Biodisponibilidade de Cd e Pb	68
6.3.4	Solubilidade de Cd e Pb	71
6.3.5	Parâmetros lignocelulósicos versus biodisponibilidade e solubilidade de Cd e	
	Pb	73
6.4	Conclusões	74
7	CONCLUSÃO GERAL	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A – MANUSCRITO REFERENTE AO CAPÍTULO 1 DO	
	TRABALHO DE TESE PUBLICADO NA REVISTA WATER AIR SOIL	
	POLLUTION	86

1 INTRODUÇÃO GERAL

O aumento da população mundial tem forçado o crescimento da indústria e sua consequente modernização, intensificando cada vez mais o consumo de recursos naturais e energéticos. Dentre as principais atividades que consomem recursos naturais ou geram impactos ao meio ambiente estão a mineração, a agropecuária, a indústria têxtil, a automobilística, entre outras, que depositam no ambiente elementos químicos potencialmente tóxicos, principalmente aos seres vivos.

O solo é um dos principais destinos dos resíduos produzidos pelas atividades antrópicas, que contém grandes quantidades de contaminantes, destacando-se entre estes os metais pesados. Áreas com altos teores de metais pesados, advindos ou não de atividades antrópicas, representam riscos aos seres vivos, pois o solo funciona como um compartimento dinâmico, sendo um canal de transferência desses contaminantes para água, ar e cadeia alimentar.

A busca por métodos que reduzam o impacto das atividades antrópicas no meio ambiente é crescente e tem possibilitado o surgimento de novas tecnologias e adaptações das já existentes, como forma de mitigar os efeitos negativos das fontes poluidoras como: pesticidas, resíduos industriais e urbanos de características orgânicas ou inorgânicas, combustíveis fósseis e os metais pesados.

Existem várias técnicas para mitigação dos impactos ambientais provenientes da contaminação com metais pesados, envolvendo processos físico-químicos como precipitação, troca iônica, oxidação/redução, filtração por membranas e osmose. A biossorção é uma técnica de origem biológica, de baixo custo e que não causa impactos ao ambiente, visto que, são utilizados materiais de origem orgânica para a sorção dos elementos químicos do meio.

Os adsorventes de origem orgânica (biossorventes) são constituídos basicamente por macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsortivos, capazes de adsorverem as espécies metálicas por processos de troca iônica e/ou de complexação.

A biossorção torna-se uma técnica ainda mais atrativa quando os biossorventes são originados de fontes que não possuem valor econômico ou destino devido para descarte, como por exemplo os resíduos das produções agrícolas e agroindustriais.

A produção de fibras de sisal (*Agave sisalana*) é destaque na região nordeste do Brasil, pois a cultura apresenta rusticidade, pouca exigência em relação as condições de clima e solo, o que à torna altamente adaptada as condições climáticas da região semiárida, produzindo grande quantidade de biomassa. A planta é a principal cultura utilizada para produção de fibra dura no mundo, principalmente pelas características físicas e químicas das fibras que garantem alta resistência a tração e flexão. No entanto, no processamento das fibras de sisal são gerados grande quantidade de resíduos orgânicos, haja visto que, apenas cerca de 3 a 5% da biomassa das folhas de sisal constitui-se de fibras longas de interesse econômico, e mais de 95% são considerados resíduos. Esses resíduos, tem constituição semelhantes as fibras, podendo apresentar componentes estruturais como lignina, celulose e hemicelulose, macromoléculas que possuem radicais orgânicos com capacidade de adsorção/complexação de metais pesados.

Dessa forma, a composição dos resíduos do sisal pode mostrar-se como uma alternativa na biossorção de metais pesados da solução do solo, resultando na redução de impactos ambientais pela contaminação por estes elementos, oriundos de atividades antrópicas ou mesmo do material de origem do solo.

O aproveitamento desses resíduos na biossorção de metais pesados no solo, resulta, além da redução dos impactos ambientais por esses elementos, a agregação valor aos resíduos que são subutilizados, e garante maior retorno econômico aos produtores de sisal. Assim, tornase importante a investigação da viabilidade do uso desses resíduos visando a imobilização dos metais pesados, bem como a redução da toxicidade e biodisponibilidade para as plantas.

2 HIPÓTESES

Os resíduos do processamento das fibras de sisal (*Agave sisalana*) possuem potencial de remover metais pesados da solução do solo via adsorção, e sua capacidade de adsorção é governada pelas características físico-químicas dos materiais.

Os resíduos originados no processamento das fibras de sisal possuem capacidade de adsorção diferentes entre si.

A biossorção de metais pesados pelos resíduos do sisal é influenciada diretamente pelas características químicas e mineralógicas do solo, concentração de íons metálicos e quantidade de resíduos aplicados.

3 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência dos resíduos do beneficiamento das fibras de sisal na adsorção de metais pesados no solo.

3.1 Objetivos Específicos

Caracterizar quimicamente os três resíduos oriundos do processamento das fibras de sisal quanto a composição elementar e a composição lignocelulósica;

Determinar a capacidade máxima de adsorção de Cd e Pb por unidade de biomassa dos resíduos;

Avaliar a biodisponibilidade e solubilidade de metais pesados (Cd e Pb) no solo após aplicação de doses dos adsorventes;

Avaliar a adsorção de Cd e Pb pelos resíduos do processamento da fibra do sisal em solos arenosos contaminados com metais pesados.

Avaliar desenvolvimento de plantas de sorgo forrageiro em solos contaminados com Cd e Pb tratados com resíduos de sisal.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Contaminação do solo por metais pesados

Na literatura não há um consenso para a definição de contaminantes inorgânicos encontrados no ambiente e principalmente no solo. Alguns pesquisadores costumam definir esses contaminantes com termos como metais pesados, metaloides, elementos traço e metaloides pesados (XING *et al.*, 2019; MOLLON *et al.*, 2016; SCHNEIDER *et al.*, 2019; KHALID *et al.*, 2016). O conceito mais comum para metais pesados consiste em elementos cujas formas iônicas possuem densidade atômica maior que 5,0 g cm⁻³, e quando presentes no ambiente, mesmo em baixas concentrações, podem ser tóxicos para plantas e animais pois são altamente reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los. (LEGUIZAMO *et al.*, 2016).

Dentre os elementos enquadrados como metais pesados, há duas classificações distintas, sendo os elementos que não são essenciais, ou seja, não desempenham funções vitais conhecidas nos seres vivos, como o Hg, Cd, Pb, Sb e U; e os essências, que são requeridos em funções metabólicas, como o Co, Cr, Se, Zn, B, Mo, Ni, Mn, Fe e Cu (GILLER *et al.*, 1998).

Os metais pesados têm sua origem associada às emissões vulcânicas, transporte continental via erosão eólica e hídrica de sedimentos e ao intemperismo de materiais cujo material de origem esteja associado a formações contendo metais pesados em sua composição. No entanto, em condições naturais dificilmente encontra-se contaminações por metais pesados, normalmente essas contaminações estão associadas às atividades antrópicas (LI *et al.*, 2019).

O acúmulo de contaminantes inorgânicos no ambiente iniciou-se a partir das primeiras atividades humanas sobre o meio, e com o surgimento da indústria ocorreu um aumento no consumo de matéria prima e energia, gerando altos volumes de resíduos que ao serem descarregados começaram a superar a resiliência natural do ambiente (GILLER *et al.*, 1998). O solo sempre foi visto como um sistema capaz de receber a descarga de diversos tipos de poluentes, pois atua como um tampão natural, por meio do controle e transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biosfera (HUANG *et al.*, 2009). No entanto, a capacidade de amortizar os grandes impactos gerados pelas fontes contaminadoras pode ser superada gerando maiores danos ambientais.

Dentre as atividades antrópicas que mais contribuem para aumentar o teor de metais pesados no meio ambiente, pode-se citar a extração de minério, aplicação indiscriminada de resíduos de esgoto urbano, descarte de resíduos em lixões, aplicação intensiva de fertilizantes e pesticidas e a utilização de combustíveis fósseis (HU *et al.*, 2017). O acúmulo de metais pesados no solo tornou-se uma questão ambiental mundial que vem atraindo considerável atenção pública em grande parte pela crescente preocupação com a segurança dos produtos agrícolas. Estima-se que a poluição por metais pesados gera um impacto econômico mundial de mais 10 bilhões de dólares por ano (HE *et al.*, 2015).

Os metais pesados estão entre os poluentes mais comuns encontrados no solo, água, ar, fauna e flora. No solo, eles podem ser encontrados na solução do solo; adsorvidos eletrostaticamente aos coloides; fixados à superfície dos óxidos de Al, Fe e de Mn; participando de reações de precipitação e dissolução; e ligados a compostos orgânicos. Quando disponíveis no solo, estes estão passíveis de lixiviação, atingindo o lençol freático e os mananciais de abastecimento de água; e podem ser absorvidos e facilmente bioacumulados nas plantas, passíveis de incorporação na cadeia trófica, podendo causar efeitos prejudiciais ao ambiente e a saúde humana. (BARAKAT, 2011; VENEGAS *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2019).

A atividade de mineração e fundição são as principais atividades antrópicas fontes de contaminação por metais pesados no ambiente (CAI *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; LOPES *et al.*, 2015), principalmente pelas grandes quantidades de rejeitos de minério que são depositados no ambiente durante as etapas de produção, e que contém metais pesados na sua composição. Os países que possuem atividade mineradora elevada e intensiva como Brasil (LOPES *et al.*, 2015), Estados Unidos (FAYIGA *et al.*, 2011) e China (LU *et al.*, 2015; ZHUANG *et al.*, 2014), já relatam a elevação dos teores de metais no ambiente oriundos de resíduos de mineração, dos quais os principais metais são Ni, Cu, Pb, Cr, Zn, Mn e Cd (BAKER *et al.*, 1994).

Dentre os principais metais pesados contaminantes do meio ambiente o Cd e o Pb, destacam-se como os dois elementos que causam maiores riscos à saúde humana, quando estes entram na cadeia alimentar, pois além de acumulativos, são altamente reativos e causadores de diversas doenças (LI *et al.*, 2019). Segundo Ghosh e Indra (2018), o Cd causa uma variedade de efeitos deletérios em moléculas celulares, principalmente por causar desequilíbrio em moléculas oxidante e antioxidante. Além disso, o Cd tem sido associado a patogênese de muitos tipos de câncer, doenças ósseas, infarto do miocárdio, doença arterial periférica, hipertensão e nefropatia diabética.

O Cd e Pb não são elementos essenciais para os organismos vivos nem fazem parte de nenhum sistema enzimático. O consumo de Pb pode ter impactos adversos nos sistemas nervoso, esquelético, enzimático, endócrino, imunológico e circulatório (KANKIA e ABDULHAMID, 2014). A entrada de Pb via cadeia alimentar também tem provocados uma série de doenças aos seres humanos. De acordo com Ayangbenro and Babalola (2017), sintomas como anorexia, nefropatia crônica, hipertensão arterial, hiperatividade, insônia, déficits de aprendizado, redução da fertilidade, dano ao sistema renal e alzheimer tem sido associada ao acúmulo desse elemento no organismo de seres humanos.

4.2 Disponibilidade e mobilidade de metais pesados no solo

No solo a disponibilidade de metais pesados está inteiramente ligada às diferentes formas de interações manifestadas pelos íons metálicos com as superfícies dos colóides do solo, em decorrência da dinâmica de equilíbrio entre os constituintes do solo e as condições do ambiente circundante (pH, condutividade elétrica, umidade, etc.) (VAREDA *et al.*, 2016). Assim, as propriedades do solo e a composição da solução do solo são responsáveis pelo equilíbrio dinâmico entre os metais presentes em solução e a fase sólida do solo (BOLAN *et al.*, 2014).

A disponibilidade e a mobilidade dos metais pesados podem ser controladas por vários processos, visto que os íons metálicos quando presentes no solo podem ser encontrados de diferentes formas e níveis de solubilidade: (I) dissolvido (na solução do solo), (II) complexado (em componentes orgânicos e inorgânicos), (III) ligado aos componentes estruturais do solo e (IV) precipitado insolúvel com outros componentes do solo (ZALIDIS *et al*, 1999; AYDINALP e MARINOVA, 2003).

A absorção de metais pelas plantas depende principalmente da mobilidade e sua disponibilidade na solução do solo, que são influenciadas pelos mecanismos de adsorção e dessorção. Para os metais pesados no solo, estes mecanismos demonstram estar associada às propriedades do solo, como o teor de matéria orgânica, pH, capacidade de troca de cátions, oxidação e redução, conteúdo de argila, carbonatos, óxidos de ferro e manganês (ANTONIADIS *et al.*, 2008). Os mecanismos de adsorção/dessorção e precipitação/dissolução são considerados os principais processos que controlam a concentração de espécies químicas na solução do solo (ALLEONI *et al.*, 2009).

Como o solo é um sistema heterogêneo, são essas propriedades e mecanismos que precisam ser levadas em consideração para compreender a disponibilidade e mobilidade desses íons metálicos, assim como o seu comportamento químico. Solos contendo elevado teor de argila, alta CTC, presença de carbonatos e alto conteúdo de matéria orgânica possuem maior capacidade de reter metais pesados, o que diminui a disponibilidade e mobilidade diminuindo o potencial de poluição desses elementos (HOODA e ALLOWAY, 1998).

O conhecimento dos fatores que alteram a disponibilidade e mobilidade dos metais

pesados no meio ambiente é fundamental para que se possa escolher a estratégia mais adequada para remediar áreas contaminadas ou com teores naturalmente elevados de metais pesados no solo.

Resíduos orgânicos ricos em carbono, são excelentes adsorventes para uma grande variedade de contaminantes dentre eles íons metálicos, devido suas propriedades, como as cargas superficiais, área superficial e grande volume de poros (WANG *et al.*, 2014). A biossorção por resíduos vegetais está sendo amplamente utilizada, como forma de reduzir a disponibilidade de elementos contaminantes, visto que é capaz de formar complexos com íons metálicos sobre sua superfície especifica, reduzindo sua biodisponibilidade (BENDJEFFAL, *et al.*, 2018; PENIDO *et al.*, 2019).

Portanto a imobilização de metais e a redução de sua disponibilidade no ambiente utilizando técnicas de natureza biológica tornam-se fundamentais, principalmente por serem realizadas *in situ* evitando que esses contaminantes cheguem a outras áreas garantindo a preservação do meio ambiente.

4.3 Técnicas para mitigação de impactos em áreas contaminadas com metais pesados

O crescimento populacional mundial tem forçado o crescimento da indústria e intensificado o consumo de recursos naturais e energéticos, gerando impactos e contaminações ao meio ambiente, principalmente para o solo que funciona como depósito da maioria dos resíduos produzidos pela indústria (LI *et al.*, 2019). A poluição por metais pesados no solo tornou-se uma questão ambiental mundial que tem atraído muita atenção pública em grande parte devido à crescente preocupação com a segurança dos produtos agrícolas (HU *et al.*, 2017).

Levantamentos mundiais apontam que há cerca de 5 milhões de locais com solo contaminado, cobrindo 20 milhões de hectares de terra, nos quais os solos estão contaminados por diferentes metais pesados ou metaloides, com concentrações atuais acima dos valores de referência instituídos pelos órgãos reguladores (LIU *et al.*, 2018). Dessa forma, muitos métodos e estratégias têm sido adotadas para resolver o problema da contaminação do solo. Em geral, as tecnologias de remediação podem ser categorizadas em duas estratégias principais: remediação *in situ* e *ex situ* (GOMES *et al.*, 2013; VAREDA *et al.*, 2016).

As práticas de remediação *ex situ* envolvem escavação e remoção da camada do solo contaminado para tratamento em local adequado. Esse tipo de tratamento é considerado inapropriado, pois promove alto grau de distúrbio no ambiente, reduz a fertilidade, destrói a

estrutura do solo, deixando-o suscetível a erosão, além de demandar alto investimento, o que torna essa prática inviável para grandes áreas (SONG *et al.*, 2017).

A remediação *in situ* é o tratamento do poluente no local original, sem remoção do solo contaminado. Comparada com a remediação *ex situ*, a remediação *in situ* oferece várias vantagens técnicas, econômicas e ambientais. Dessa forma, alternativas que buscam a imobilização do contaminante *in situ* têm despertado o interesse de pesquisadores por se tratar de uma técnica menos invasiva, que preserva a estrutura do solo e com custos que fazem o processo viável do ponto de vista econômico (HOUBEN *et al.*, 2013).

Dentre as técnicas de remediação *in situ*, o emprego de resíduos orgânicos mostrase como uma prática de baixo custo, que não compromete a estrutura do solo, além de aumentar o teor de matéria orgânica, a CTC, e a fertilidade do solo (BOLAN *et al.*, 2014). Além disso, é uma alternativa sustentável, visto que há o reaproveitamento de resíduos de outros processos industriais/agrícolas/sanitários.

O uso de resíduos orgânicos é baseado no princípio de que o resíduo empregado é capaz de reduzir a disponibilidade do metal em questão, por meio de mecanismos químicos de interação entre o solo e os resíduos, ao mesmo tempo o material torna o ambiente edáfico favorável ao desenvolvimento vegetal (BOLAN *et al.*, 2014). Com o uso desses condicionadores busca-se a imobilização dos metais, formando produtos estáveis e inertes, de forma que ele não seja liberado para a solução do solo em decorrência de flutuações nas propriedades físicas e químicas do solo.

4.4 Biossorção de metais pesados por resíduos orgânicos

A biossorção de metais pesados por resíduos orgânicos ou subprodutos lignocelulósicos tem sido identificada como uma alternativa aplicada à remoção de íons metálicos tóxicos em ambientes contaminados (THREEPANICH e PRAIPIPAT, 2021). As características de mobilidade e biodisponibilidade dos metais são naturalmente reduzidas no solo pelos processos de adsorção, precipitação e por reações de complexação, e esses processos podem ser acelerados pela adição de aditivos orgânicos (BOLAN *et al.*, 2014). Os grupos funcionais hidroxílicos, carboxílicos, éteres, amino e carbonilas presentes nos resíduos orgânicos são responsáveis por reter estes contaminantes presentes na solução (AHMED *et al.*, 2016).

A remediação de áreas contaminadas com resíduos orgânicos, além do baixo custo e de reaproveitamento de resíduos, torna-se interessante por ser uma técnica *in situ*, o que reduz os custos associados a recuperação. Além disso, não causa a destruição da estrutura do solo e é melhor do ponto de vista da sustentabilidade econômica, ambiental e social (FARRELL e JONES, 2010).

Resíduos orgânicos principalmente os lignocelulósicos têm características e compostos estruturais eficientes na adsorção de metais pesados, devido a interação da superfície dos íons metálicos com os grupos funcionais químicos orgânicos (ABDOLALI *et al.*, 2014; THREEPANICH e PRAIPIPAT, 2021). A aplicação de resíduos acompanhada da utilização de espécies fito-acumuladoras, possibilita a recuperação e, simultaneamente, a implantação de uma cobertura vegetal na área, fato que colabora para a redução da disseminação da contaminação via erosão eólica/hídrica e protege o solo, reduzindo a compactação e aumentando a retenção de água no solo (VAN HERWIJNEM *et al.*, 2007).

A aplicação de resíduos orgânicos imobiliza e reduz a toxidade dos metais pesados no solo, além de melhorar as propriedades do solo (estrutura, atividade dos microrganismos e disponibilidade de nutrientes). No entanto, a variação na composição química do resíduo orgânico utilizado, as características físico-químicas e mineralógicas do solo que o recebe, bem como o comportamento biogeoquímico dos metais pesados envolvidos podem provocar variações no comportamento desses elementos, aumentando ou diminuindo a concentração dos íons metálicos na solução do solo (BEESLEY *et al.*, 2010).

Vários trabalhos têm mostrado resultados positivos na imobilização de metais pesados no solo utilizando resíduos orgânicos, principalmente para Cd, Zn e Pb (MIERZWA-HERSZTEK e GONDEK, 2016; PUGA *et al.*, 2015; VENEGAS *et al.*, 2016). No entanto, Van Herwijnen *et al* (2007) obtiveram resultados não desejáveis, como a mobilidade desses elementos, utilizando diferentes compostos orgânicos em áreas contaminadas, resultados que foram associados à formação de complexos solúveis com o carbono orgânico presente nos resíduos.

Por conta dessa variação de comportamentos observados advindos da adição de compostos orgânicos em solos contaminados com metais pesados e dada a grande variedade de resíduos disponíveis, é frequente a realização de pesquisas que buscam investigar a eficácia de diferentes compostos orgânicos na remediação de áreas contaminadas e compreender os mecanismos que governam a disponibilidade dos metais após a aplicação de resíduos de fontes distintas no solo. Assim, é importante que se avalie a capacidade de imobilização dos metais pesados, bem como a redução da toxicidade proporcionada por eles (PENIDO *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019).

4.5 Resíduos do sisal (Agave sisalana)

O sisal é uma planta originária da América Central, totalmente adaptada a condições de clima semiárido. Constitui-se como a principal fibra dura produzida no mundo, correspondendo a aproximadamente 70% da produção comercial de todas as fibras desse tipo. No Brasil, o cultivo do sisal se concentra na região Nordeste, sendo os estados da Bahia e Paraíba os principais produtores, com representação de 97% da produção nacional (MARTIN et al., 2009). No ano de 2022, a produção de fibras de sisal foi de quase 92 mil toneladas, numa área colhida de aproximadamente 98 mil ha, o que corresponde a uma produtividade de 938 kg ha⁻¹ de fibras beneficiadas (IBGE, 2022).

A planta é da família Agavaceae, possui folhas de 8 a 10 cm de largura e de 150 a 200 cm de comprimento, de onde são extraídas as fibras. As fibras são constituídas de fibrilas ou fibras elementares que tem de 1,5 a 4 mm de comprimento, diâmetro de 10 a 30 μm , e a espessura da parede celular varia de 6 a 9 μm . A folha é constituída por cerca de 3 a 5% do seu peso em fibras. Os 95 a 97% restantes constituem os chamados resíduos do beneficiamento (MARTIN et al., 2009). A estimativa de produção de resíduos de sisal no Brasil, baseada nos valores de produção do ano de 2022 (IBGE, 2022), é de mais de 1,7 milhões de toneladas, que dividido pela área colhida chega-se a uma produtividade superior a 17,8 t ha⁻¹ de resíduos.

O desfibramento consiste no processo de eliminação da polpa ou mucilagem que envolve a fibra da folha, mediante uma raspagem mecânica, onde ocorre a separação da fibra e do resíduo do beneficiamento. Após o desfibramento, ocorre à lavagem da fibra em tanques com água, imersa por 8 a 12 horas e em seguida, as fibras são secas ao sol em varais. A próxima etapa é o batimento, que consiste em remover o pó que envolve a fibra de sisal, gerando mais um resíduo lignocelulósicos, que normalmente é utilizado no preparo de ração animal (ALVES e SANTIAGO, 2006). Nas etapas do processamento da fibra são produzidos vários tipos de resíduos: 1) resíduos da raspagem mecânica das folhas (mucilagem e suco); 2) pequenas fibras sem interesse comercial que são separadas por peneiramento e 3) resíduos do batimento das fibras, após a secagem ao sol.

Os resíduos do sisal, praticamente não são aproveitados, principalmente pelos pequenos produtores. Normalmente tem-se utilizado a mucilagem como complemento alimentar para rebanhos bovinos e caprinos, no entanto, essa mucilagem apresenta baixa digestibilidade pelos animais, mesmo quando separado do material mais fibroso (bucha); o resíduo mais fibroso é usado como adubo orgânico para o sisal e/ou cultivo de hortaliças (ALVES e SANTIAGO, 2006).

O suco do sisal, que é rico em hecogenina, tem sido utilizado pela indústria farmacêutica na fabricação de sabonete e pasta cicatrizante (APOLINARIO et al., 2017; ARALDI et al., 2018) e ainda pode ser utilizado em cultivos agrícolas como bio-inseticida, no controle de lagartas, nematoides e carrapatos (ALVES e SANTIAGO, 2006).

As fibras de sisal são constituídas basicamente de holocelulose (74%), lignina (12%), hemicelulose (11%) e pectina (2%), sendo que a lignina e a hemicelulose são macromoléculas amorfas, e as moléculas de celulose são orientadas aleatoriamente tendo a tendência de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Pesquisas mostram que as fibras de sisal possuem uma área superficial específica de até 0,0301 m² g⁻¹, sendo eficientes também como biossorventes de metais pesados (BENDJEFFAL et al., 2018).

Nos estudos relacionados a biossorção de metais pesados têm-se utilizado como resíduos orgânico diversos materiais, desde resíduos agrícolas e agroindustriais (FURLAN et al., 2018), lodo de esgoto (PENIDO et al., 2019) e em menor proporção a fibra do sisal (SANTOS et al., 2011; BENDJEFFAL et al., 2018; ALASWAD et al., 2020), pois estes tornamse biossorventes econômicos e de baixo custo, devido às suas propriedades, como morfologia de superfície, área superficial, porosidade, permeabilidade a gases, diâmetros e pequeno tamanho de poros inter-fibrosos, o que facilita a sorção dos metais pesados aos resíduos.

Assim como os demais resíduos agrícolas e agroindustriais, os resíduos do beneficiamento das fibras de sisal que também são ricos em constituintes lignocelulósicos e podem possuir capacidade de biossorção, necessitando de pesquisas para comprovação do uso desses resíduos na biossorção de metais pesados no solo.

5 CAPÍTULO 1 - REDUÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE Cd²⁺ e Pb²⁺ EM SOLO CONTAMINADO TRATADO COM RESÍDUOS DE SISAL (*Agave sisalana*)

RESUMO

A biossorção é uma técnica que utiliza materiais de origem biológica para acumular contaminantes e representa uma alternativa para o tratamento de solos contaminados por metais pesados. Em nosso estudo, analisamos a biodisponibilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ em um Planossolo após aplicação de resíduos de sisal (Agave sisalana) e relacionamos a adsorção desses íons com as características dos resíduos. Em um experimento em casa de vegetação, para avaliar a biodisponibilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺, expusemos plantas de Sorghum bicolor a diferentes tipos (mucilagem "MUC", fibrilas "FIB" e pó de fibra "FD") e teores de resíduos de sisal (0,0; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0% m/m), por 60 dias. A aplicação de resíduos de FIB e MUC no solo foi capaz de reduzir em até 40% os teores disponíveis de Cd²⁺ e Pb²⁺ na solução do solo, independente da dose aplicada. Além dos menores teores e acúmulos de Cd nas raízes e parte aérea, a aplicação de resíduos aumentou a massa seca da parte aérea e raiz das plantas. Por outro lado, plantas cultivadas em solo contaminado por Pb2+ e que receberam aplicação dos resíduos, não apresentaram sintomas de fitotoxicidade e isso se justifica pelo menor teor e acúmulo de Pb²⁺ e pelo índice de translocação <1 nas plantas. O Cd²⁺ apresentou forte correlação com todos os parâmetros lignocelulósicos, enquanto o Pb2+ apresentou menor correlação. Juntos, nossos resultados sugerem que a aplicação de resíduos diminui a disponibilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ na solução do solo, alivia a fitotoxicidade e maximiza o desenvolvimento do Sorghum b.

Palavras-chave: Biossorção; sorção de metais; biodisponibilidade de metais pesados; índice de translocação; fator de bioconcentração; biomassa lignocelulósica

ABSTRACT

Biosorption is a technique that uses materials of biological origin to accumulate contaminants and represents an alternative for the treatment of soils contaminated by heavy metals. In our study, we analyzed the bioavailability of Cd^{2+} and Pb^{2+} in an Alfisol after the application of sisal residues (Agave sisalana) and related the adsorption of these ions with the characteristics of the residues. In a greenhouse experiment, we exposed the Sorghum bicolor plants to different types (mucilage "MUC", fibrils "FIB" and fiber dust "FD") and levels of residues of sisal (0.0; 0.5; 1.0; 2.0 and 3.0% w/w) for 60 days. The application of FIB and MUC residues in the soil was able to reduce by up to 40% the available levels of Cd^{2+} and Pb^{2+} in the soil solution, regardless of the applied dose. In addition to the lower levels and accumulations of Cd in the roots and shoots, the application of residues increased dry mass of the plants. On the other hand, plants grown in soil contaminated by Pb²⁺ and which received application of the residues did not show symptoms of phytotoxicity; this is justified by the lower content and accumulation of Pb^{2+} in the plants that had a translocation factor <1. Cd^{2+} was strongly correlated with all lignocellulosic parameters, while Pb²⁺ showed a lower correlation. Our results suggest that the application of residues decreases the availability of Cd^{2+} and Pb^{2+} in the soil solution, alleviates phytotoxicity and maximizes the development of Sorghum b.

Keywords: Biosorption; heavy metals; translocation factor; bioconcentration factor; lignocellulosic biomass

5.1 Introdução

O solo é um dos principais destinos dos resíduos produzidos pelas atividades antrópicas, podendo conter grandes quantidades de contaminantes, como metais pesados (LI *et al.*, 2019; ZENG *et al.*, 2020). Áreas com altos teores de metais pesados, advindos ou não de atividades antrópicas, representam riscos aos seres vivos, pois o solo funciona como um compartimento dinâmico, sendo um canal de transferência desses contaminantes para água, ar e cadeia alimentar (HUANG *et al.*, 2009).

Existem várias técnicas para mitigação dos impactos ambientais provenientes da contaminação com metais pesados, envolvendo processos físico-químicos como precipitação, troca iônica, oxidação/redução, filtração por membranas e osmose. A biossorção é uma técnica de origem biológica, de baixo custo e que não causa impactos ao ambiente, pela utilização de materiais de origem orgânica para a sorção dos elementos químicos do meio (BOLAN *et al.*, 2014; VAREDA *et al.*, 2016).

A biossorção torna-se uma técnica ainda mais atrativa quando os biossorventes são originados de fontes que não possuem valor econômico ou destino adequado para descarte, como por exemplo os resíduos das produções agrícolas e agroindustriais.

A produção de fibras de sisal (*Agave sisalana*) é destaque na região nordeste do Brasil, pois a cultura apresenta rusticidade, pouca exigência em relação as condições de clima e solo, o que a torna altamente adaptada as condições climáticas da região semiárida, produzindo grande quantidade de biomassa (MARTIN *et al.*, 2009). No entanto, no processamento das fibras de sisal são geradas grandes quantidades de resíduos orgânicos, pois somente entre 3 a 5% da biomassa das folhas de sisal constitui-se de fibras longas de interesse econômico, e mais de 95% são considerados resíduos. Esses resíduos apresentam componentes estruturais como lignina, celulose e hemicelulose, as quais são consideradas macromoléculas que possuem radicais orgânicos com capacidade de adsorção/complexação de metais pesados (THREEPANICH e PRAIPIPAT 2021). Dessa forma, a composição dos resíduos torna-se um fator determinante para adsorção dos metais pesados no solo, uma vez que, a maior presença de compostos lignocelulósicos indica maior quantidade de grupos químicos atuando como sítios de adsorção dos metais presentes na solução do solo.

Apesar da pesquisa realizada até o momento com fibras de sisal (SANTOS *et al.*, 2011; BENDJEFFAL *et al.*, 2018; ALASWAD *et al.*, 2020), ainda não há indícios da influência que resíduos de sisal pode exercer na biodisponibilidade de metais. Assim, devido à diversidade na composição dos resíduos do sisal pode ser considerada como uma alternativa na biossorção

de metais pesados, resultando na redução de impactos ambientais pela contaminação por estes elementos, oriundos de atividades antrópicas ou mesmo do material de origem do solo. Diante desse contexto, nosso estudo explorou as seguintes questões: 1) Os resíduos de sisal apresentam características químicas que indicam sua capacidade de sorção de metais? 2) Qual o melhor resíduo em termos de maior adsorção de metais? e 3) Existe alguma relação entre as características dos resíduos que potencialize a capacidade de adsorção destes? Os resultados permitirão estabelecer melhores estratégias para o uso da técnica de biossorção na mitigação da contaminação de solos por metais pesados. Esse trabalho tem por objetivo verificar a biodisponibilidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} em um Planossolo após aplicação de resíduos de sisal (*Agave sisalana*) e relacionar a adsorção desses íons com as características dos resíduos.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Amostragem de solo e resíduos e montagem de experimento

Os resíduos do sisal (*Agave sisalana*) foram coletados no sítio São Paulo, zona rural do município de Caririaçu, estado do Ceará, distante 470 km da capital Fortaleza (7° 02' 32" S; 39° 17' 01" W), e altitude de aproximadamente 715 m (Figura 1). O clima local, segundo a classificação de Köppen, é do tipo 'BSh' (tropical quente semiárido), com temperaturas médias anuais de 24 a 26°C e precipitação média 1120 mm (IPECE, 2009).



Figura 1. Localização da área de coleta dos resíduos de sisal, coleta de solo e condução dos ensaios experimentais.

Foram coletados três tipos de resíduos do beneficiamento das fibras de sisal: mucilagem (MUC), fibrilas (FIB) e o pó das fibras (FB). A mucilagem consiste em fragmentos da raspagem mecânica das folhas de sisal; as fibrilas são pequenas fibras sem interesse comercial que são separadas por peneiramento e, o pó das fibras consiste no resíduo do batimento das fibras após secagem ao sol.

Após a coleta, os resíduos passaram por uma pré-secagem em casa de vegetação e em seguida foram secos em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C por 72 horas. Após secos, foram triturados em moinho tipo Willey, com auxílio de peneira com diâmetro de malha 2,0 mm.

Amostras de solo de um Planossolo Háplico (segundo o sistema de classificação brasileiro equivalente à ordem Alfisol do Soil Taxonomy, de textura arenosa, com intuito de evitar que ocorresse competição entre o solo e os resíduos pelos elementos em estudo) foram coletadas na Fazenda Experimental Vale do Curu (3° 48' 37" S; 39° 20' 49" W), no município de Pentecoste, estado do Ceará, a 120 km da capital Fortaleza, pertencente à Universidade Federal do Ceará (UFC), com área total de aproximadamente 823 hectares e 71 m de altitude

(Figura 1). O clima da região, de acordo com a classificação de Köppen, é do tipo 'BSwh' (quente e semiárido), com chuvas de fevereiro a junho, precipitação pluvial anual média de 800 mm, com período crítico de déficit hídrico ocorrendo nos meses de julho a janeiro (IPECE, 2012). A área de coleta era de vegetação nativa - sem interferência antrópica, na profundidade de 0-20 cm. As amostras foram secas ao ar e passadas por peneira de malha de 2 mm, em seguida retirou-se uma amostra para análise de caracterização química e física antes do estabelecimento dos experimentos.

O delineamento experimental utilizado para cada ensaio foi o inteiramente casualizado, em esquema fatorial 3 x 5 (três tipos de resíduos e cinco doses), com três repetições, totalizando 45 unidades experimentais em cada ensaio (vasos de 2 dm³). As doses de resíduos de sisal aplicadas foram 0,0; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 % (m/m) (CAMPOS, 2017). O nível de contaminação do solo para Cd foi de 30 mg kg⁻¹ (Rajaie *et al.*, 2006) e para Pb foi de 76 mg kg⁻¹ (ANTONANGELO e ZHANG 2019).

Para avaliação da biodisponibilidade dos metais foi cultivado o sorgo forrageiro (*Sorghum bicolor* L.) variedade BRS Ponta Negra, devido seu potencial em tolerar metais pesados (COMPAORE *et al.*, 2019). Cada unidade experimental recebeu 10 sementes de sorgo. No décimo dia após a germinação, foi realizado o desbaste, sendo mantidos três plantas em cada vaso, e realizada adubação com NPK e micronutrientes.

Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação do Departamento de Ciências do Solo (DCS) do Centro de Ciências Agrárias, da UFC (3° 45' 47" S; 38° 31' 23" W, e altitude de aproximadamente 47 m) (Figura 1). O clima local, segundo a classificação de Köppen, é do tipo 'Aw' (tropical quente), com temperaturas médias anuais de 27 °C e precipitação média 1600 mm (PESSOA e CAMPOS 2015).

5.2.2 Análises de caracterização antes da montagem dos experimentos

5.2.2.1 Amostras de solo

Para a caracterização física do solo, foi realizada uma análise granulométrica pelo método da pipeta (GEE e BAUDER 1986). A caracterização química seguiu as metodologias descritas por Teixeira *et al.* (2017). Resumidamente, o pH foi determinado em água (1:2,5); condutividade elétrica (CE) em extrato de saturação; bases trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺) extraídas com solução de acetato de amônio a pH 7,0, determinada por fotometria de chama (K⁺ e Na⁺) e espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA) (Ca²⁺

e Mg²⁺); acidez potencial (H+Al) extraída com acetato de cálcio a pH 7,0 e titulada com NaOH 0,0606 N, enquanto o alumínio foi extraído com cloreto de potássio e titulado com NaOH 0,025 N; micronutrientes (Cu, Zn, Fe e Mn) extraídos em solução Mehlich-1 e determinados por espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA).

5.2.2.2 Amostras de resíduos

Após a secagem dos resíduos de sisal, foram homogeneizados e retirou-se uma amostra de cada tipo para caracterização elementar. Os teores de C, N e S foram determinados por via seca em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 CHNS/O Serie II System). Determinou-se também P, K, Na, Ca, Mg, Cu, Mn, Zn, Cd e Pb pelo método de digestão seca em mufla elétrica sob temperatura de 500 °C por 3 horas (Silva 2009). A quantificação de P foi realizada pelo método colorimétrico de Murphy e Riley (1962), o K e o Na por espectrometria de emissão de chama; e Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA).

Foram determinados os teores totais de metais pesados (Cu, Mn, Zn, Cd e Pb) nos resíduos no mesmo extrato de digestão, sendo quantificados em espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - ACAP 6300 DUO, Thermo Scientific).

Foram quantificados os teores percentuais de umidade, cinzas, extrativos, halocelulose e alfacelulose, hemicelulose e lignina (solúvel, insolúvel e total). Realizou-se a análise lignocelulósica seguindo os procedimentos descritos por Morais *et al.* (2010). Para isso as amostras foram homogeneizadas e moídas em moinho de facas tipo Willey com auxílio de peneira com diâmetro de malha 1,0 mm. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 105° C para obtenção do teor de umidade. Os teores de cinzas foram obtidos levando uma amostra de 2,0 gramas, de cada tipo de resíduo, em cadinhos de porcelana ao forno mufla a 600 °C por 30 minutos.

O teor de extrativo foi determinado após extração em Soxhlet usando uma mistura 1:2 (v/v) de etanol:benzeno de acordo com a norma Tappi (1997). O conjunto balão-extrator foi montado sob uma chapa aquecedora e conectado a um condensador, sendo ajustado o número de refluxos para 24 durante as cinco horas de extração.

A lignina foi determinada pelo método direto (lignina Klason), utilizando-se uma solução diluída de ácido sulfúrico para dissolver todos os carboidratos, restando apenas a lignina insolúvel, que foi filtrada, e sua massa foi verificada de acordo com a norma Tappi T-222 om-02 (2002). Para determinação da lignina solúvel, o filtrado foi coletado e armazenado

em frasco protegido da luz. Em seguida, foi realizada uma varredura da absorbância de 280 nm a 215 nm (GOLDSCHIMID, 1971). A amostra foi diluída com ácido sulfúrico a 4% até que a absorbância ficasse menor que 1,0.

A holocelulose foi determinada a partir de 3,0 g de cada resíduo (sem umidade e extrativos) utilizando 120 mL de água destilada, 7,5 g de clorito de sódio (NaClO₂) e 3 mL de ácido acético glacial em banho-maria a 70 °C. A alfacelulose foi determinada a partir de 1,0 g de holocelulose utilizando 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5%. Em seguida, determinouse a hemicelulose a partir da diferença entre os teores de holocelulose e alfacelulose.

5.2.3 Disponibilidade de Cd e Pb no solo

O experimento foi conduzido por 60 dias, sendo realizada a coleta de uma amostra de solo em três épocas (0, 30 e 60 dias) em cada unidade experimental (vaso) para a avaliação da disponibilidade de Cd e Pb pela solução extratora DTPA (ANTONANGELO e ZHANG 2019).

As amostras foram secas ao ar (TFSA), e procedeu-se a análise seguindo a metodologia proposta por Abreu *et al.* (2001) utilizando a solução extratora DTPA - ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA 0,005 mol L^{-1}) + trietanolamina (0,1 mol L^{-1}) + cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O 0,01 mol L^{-1}), a pH 7,30 e uma relação solo:extrator (1:2) (Silva 2009).

A quantificação de Cd e Pb foi realizada por espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA).

5.2.4 Biodisponibilidade de Cd e Pb

Após 60 dias do estabelecimento em casa de vegetação com o sorgo, foi realizada a coleta da parte vegetativa, consistindo da retirada das raízes e parte aérea (colmos e folhas) que foram pesados, para determinação da massa úmida e em seguida, acondicionados em sacos de papel para secagem em estufa de circulação de ar a 65°C até atingirem peso constante, para determinação da massa seca. Após a secagem (raízes e parte aérea) passaram por moagem, em moinho tipo Willey, e foi realizada digestão ácida do material em forno micro-ondas (8 mL HNO₃ + 2 mL H₂O₂) (SILVA, 2009).

Os teores totais de metais pesados (Cd e Pb) foram quantificados em espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - ACAP 6300 DUO, Thermo Scientific).
A partir dos dados de massa seca e dos teores de metais pesados em cada parte da planta (raízes e parte aérea), calculou-se o fator de translocação (FT), que descreve a capacidade da espécie vegetal em translocar os metais pesados absorvidos pelas raízes para a parte aérea, segundo Ghosh e Singh (2005), pela seguinte equação:

$$FT = \frac{quantidade \ acumulada \ na \ parte \ aérea \ (folhas \ e \ colmo)}{quantidade \ acumulada \ na \ planta \ (parte \ aéra \ + \ raiz)}$$

A absorção dos metais pesados pela parte aérea e raízes das plantas foi avaliado pelo fator de bioconcentração (FBC), que é a relação entre a concentração de metais na planta sobre a concentração de metais no solo (LI *et al.*, 2009), calculado pela seguinte equação:

$$FBC = \frac{concentração na planta (mgkg^{-1})}{concentração no solo (mgkg^{-1})}$$

O acúmulo de Cd e Pb foi determinado por meio da relação entre o teor do elemento (mg kg⁻¹) e a massa seca de cada parte da planta (mg kg⁻¹), onde foi calculado pela seguinte expressão:

Acúmulo (mg/parte) = massa seca (mg/parte) * teor (mg/parte)

5.2.5 Análises estatísticas

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância, por meio do teste F ($p \le 0,05$). Mediante constatação de diferença significativa, os dados qualitativos tiveram as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott, e os quantitativos foram analisados por meio de análise de regressão, a 5 % de probabilidade, utilizando o programa estatístico Sisvar versão 5.3 (FERREIRA, 2011). Adicionalmente, análises multivariadas do tipo discriminante e componentes principais (ACP) foram realizadas utilizando o programa estatístico SAS University (SAS, 2015). Por fim, a análise de correlação de Spearman foi realizada entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de sisal aplicados no solo e a biodisponibilidade de Cd e Pb para as plantas de sorgo forrageiro, utilizando-se o software R (versão 3.6.3).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Características do solo e resíduos

Os resultados da análise de caracterização do solo utilizado nos ensaios (Tabela 1) apresentaram pH ácido, baixo teor de bases trocáveis (K, Na, Ca e Mg) (1,96 cmol_c kg⁻¹), baixa disponibilidade de P e micronutrientes, necessitando de adubação para suprir a demanda nutricional do sorgo. Com relação á granulometria, apresentou classe de textura areia franca, com baixo teor de argila.

20 cm).							
pН	CE	Κ	Na	Ca	Mg	Al	H+Al
H ₂ O	dSm ⁻¹			cmol	l _c kg ⁻¹		
5,10	1,40	0,17	0.09	1,18	0,52	0,05	1,80
Р	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd Pb	Cd* Pb*	M.O.
			mg kg ⁻¹				g kg ⁻¹
1,21	0,48	14,21	10,92	0,63	nd nd	0,03 4,30	6,19
			Análise Gra	nulométrica	a		
Drof	Aroio	Silta	Arcilo	Arcio	Silto	Arcilo	Classe
PIOI.	Alela	Sille	Alglia	Alela	Sille	Algila	textural
cm		g kg ⁻¹			······································		Areia
0-20	841,50	90,53	67,97	84,15	9,05	6,80	franca

Tabela 1. Características químicas e físicas do solo utilizados nos ensaios (profundidade de 0-20 cm).

M.O. = Matéria Orgânica do solo; CE = Condutividade elétrica; *Valores Pseudo-totais no solo pelo método da USEPA 3051A.

Os resíduos de sisal apresentaram alto teor de carbono, próximo a 40% do teor total da massa seca (Tabela 2). FD apresentou maior teor de C (g kg⁻¹) e menor teor de N e P o que lhe conferiu uma maior relação C/N e C/P em relação aos resíduos FIB e MUC. Para macronutrientes (K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (Cu, Mn e Zn) os teores foram até 10 vezes maiores em FIB e MUC em relação ao FD. O metais pesados (Cd e Pb) não foram detectados em nenhum dos tipos de resíduos de sisal pela espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Pasíduos	С	Ν	S	Р	Κ	Ca	Mg
Residuos				g kg ⁻¹			
MUC	398,13	15,30	18,17	7,20	15,50	36,70	11,40
FIB	386,63	11,80	17,80	6,20	13,20	23,70	8,40
FD	419,17	8,90	16,70	1,00	2,80	2,80	1,40
	Cu	Mn	Zn	Cd	Pb	Rel	ação
			mg kg ⁻¹			C/N	C/P
MUC	13,6	75,4	173,3	nd	nd	26,02	55,30
FIB	12,8	58,2	114,9	nd	nd	32,77	62,36
FD	5.6	19.2	60	nd	nd	47,10	419,17

Tabela 2. Características químicas dos resíduos de sisal utilizados nos ensaios.

MUC = mucilagem; FIB = fibrilas; FD = pó das fibras.nd = não detectado.

A caracterização lignocelulósica dos resíduos de sisal utilizados nos ensaios (Tabela 3) evidenciam maiores teores percentuais de umidade, cinzas e extrativos para os resíduos FIB e MUC em relação a FD, que apresentou maiores teores de celulose (holocelulose e alfacelulose) e hemicelulose. A lignina, subdividida em lignina solúvel e insolúvel, apresentou valores semelhantes entre FIB e MUC. Para FD não foi quantificado lignina solúvel, no entanto, observou-se alto teor de lignina insolúvel, assim como FIB. Dessa forma, a presença de celulose, hemicelulose e lignina, componentes da parede celular de plantas, determinam a presença de grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos, responsáveis pela adsorção de íons como Cd^{2+} e Pb^{2+} (BENDJEFFAL *et al.*, 2018; ALASWAD *et al.*, 2020).

Resíduos de sisal Atributos MUC FIB FD Umidade (%) 12,745 14,063 7,828 Cinzas (%) 17,317 12,089 2,240 Extrativos (%) 7,565 5.613 0.376

56,509

45,103

11,406

3,867

1,998

5,865

63,064

43,769

19,295

0,818

4,353

5,172

Tabela 3. Características lignocelulósicas dos resíduos de sisal utilizados nos ensaios.

MUC = mucilagem; FIB = fibrilas; FD = pó das fibras. nd = não detectado.

5.3.2 Disponibilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ no solo

Holocelulose (%)

Alfacelulose (%)

Hemicelulose (%)

Lignina Total (%)

Lignina solúvel (%)

Lignina insolúvel (%)

A disponibilidade de Cd e Pb no solo foi avaliada em três épocas (0, 30 e 60 dias) durante a condução do experimento em casa de vegetação. Os resultados mostram que houve diminuição nos teores de Cd e Pb disponíveis no solo com a aplicação de doses de resíduo de sisal, independentemente dos tipos de resíduos (Tabela 4). No início do experimento (0 dias), houve menor disponibilidade de Cd no solo (15,47 mg kg⁻¹) no tratamento MUC, na dose de 3%. Nesta mesma condição, o tratamento com MUC diferiu significativamente entre FIB e FD, respectivamente (Tabela 4). Aos 30 e 60 dias, a menor disponibilidade de Cd no solo também foi observada na dose de 3%, nos tratamentos MUC e FIB, que não diferiram entre si (Tabela 4). FD foi o resíduo que menos influenciou os teores de Cd disponível no solo.

86,163

60,647

25,516

0,000

3,393

3,393

	Doses de resíduos (%)					
Desíduos			0 dias			
Residuos	0	0,5	1	2	3	
		Cd	no solo (mg k	g ⁻¹)		
FIB	26,56 Ac	22,81 Ab	22,89 Bb	20,28 Ba	19,65 Ba	
MUC	26,56 Ad	21,72 Ac	18,94 Ab	17,10 Ab	15,47 Aa	
FD	26,56 Ac	22,98 Aa	24,58 Cb	23,06 Ca	22,53 Ca	
			30 dias			
FIB	23,24 Ab	21,51 Ab	22,16 Bb	18,42 Aa	18,95 Ba	
MUC	23,24 Ad	20,76 Ac	18,96 Ab	17,26 Aa	16,98 Aa	
FD	23,24 Ab	22,18 Ab	23,65 Bb	24,01 Bb	21,34 Ca	
			60 dias			
FIB	24,29 Ad	23,35 Ac	22,62 Bc	18,24 Ab	16,25 Aa	
MUC	24,29 Ad	22,65 Ac	20,91 Ab	17,71 Aa	16,92 Aa	
FD	24,29 Ab	23,77 Ab	22,68 Ba	22,15 Ba	21,78 Ba	

Tabela 4. Teores de cádmio no solo aos 0, 30 e 60 dias de plantio com *Sorghum bicolor* L. em função do tipo e doses de resíduos de sisal aplicados no solo.

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e letra minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5%.

Para Pb, no início do experimento (0 dias), a menor disponibilidade deste elemento no solo foi encontrada no tratamento FIB (34,25 mg kg⁻¹) e MUC (36,14 mg kg⁻¹), na dose de 2% (Tabela 5). Nesta mesma condição, FIB e MUC diferiram significativamente apenas de FD. Aos 30 e 60 dias, a menor disponibilidade de Pb no solo também foi observada nos tratamentos FIB e MUC, nas doses de 2% e 3% (Tabela 5).

	Doses de resíduos (%)						
Daaiduaa			0 dias				
Residuos	0	0,5	1	2	3		
		Pb	no solo (mg k	g ⁻¹)			
FIB	55,40 Ac	49,21 Ab	47,24 Bb	34,25 Aa	37,54 Aa		
MUC	55,40 Ac	45,58 Ab	38,97 Aa	36,14 Aa	39,29 Aa		
FD	55,40 Ab	55,62 Bb	51,50 Ba	50,46 Ba	47,37 Ba		
			30 dias				
FIB	54,35 Ae	48,40 Bd	40,30 Bc	31,80 Aa	34,70 Ab		
MUC	54,35 Ac	44,62 Ab	35,68 Aa	34,02 Aa	34,76 Aa		
FD	54,35 Ac	49,05 Bb	47,77 Cb	44,33 Ba	42,66 Ba		
			60 dias				
FIB	48,67 Ad	46,05 Bc	39,11 Ab	32,43 Aa	31,32 Aa		
MUC	48,67 Ad	42,52 Ac	36,94 Ab	33,71 Aa	35,91 Bb		
FD	48,67 Ac	48,22 Bc	47,39 Bc	45,20 Bb	42,29 Ca		

Tabela 5. Teores de chumbo no solo aos 0, 30 e 60 dias de plantio com *Sorghum bicolor* L. em função do tipo e doses de resíduos de sisal aplicados no solo.

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e letra minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5%.

A disponibilidade de metais pesados no solo está inteiramente ligada às diferentes formas de interação manifestadas pelos íons metálicos com as superfícies dos colóides do solo e as cargas elétricas dos compostos orgânicos que compõem a matéria orgânica do solo (VAREDA *et al.*, 2016; AHMED *et al.*, 2016). Por serem ricos em carbono, os resíduos de sisal são considerados excelentes adsorventes devido às suas diferentes propriedades, como aumento das cargas superficiais, área superficial e grande volume de poros (WANG *et al.*, 2014). Com base em nossos resultados, verificamos que a menor disponibilidade de Cd e Pb no solo, nos tratamentos MUC e FIB, pode ser explicada por esses resíduos apresentarem composição lignocelulósica e por possuírem elevada área superficial, capaz de formar complexos com Cd rapidamente, diminuindo sua disponibilidade no solo e favorecendo o desenvolvimento do *Sorghum b.* Resultados semelhantes também foram observados por Bendjeffal *et al.* (2018) e Penido *et al.* (2019). Com base em nossos resultados, vale ressaltar que houve uma maior adsorção de Pb, quando comparada ao Cd, em todos os resíduos utilizados, porém, os maiores valores de Pb disponível encontrados se devem ao maior teor deste elemento aplicado na contaminação do solo.

5.3.3 Crescimento de plantas em solo contaminado com Cd²⁺ e Pb²⁺

Inicialmente, a MSR e MSPA das plantas de *Sorghum b*. cultivadas no solo contaminado com Cd apresentaram uma tendência de aumento, ao passo que, à medida que as doses dos resíduos aumentaram, passou a diminuir em todos os tratamentos, ajustando-se a um modelo de regressão quadrática (Figura 2). Os resíduos FIB e MUC proporcionaram maior desenvolvimento das plantas de *Sorghum b*. com incremento de 1,53 g e 1,44 g na MSR e 2,39 g e 2,76 g na MSPA, nas doses estimadas de 1,83 e 2,55% para MSR e 1,837 e 3,581% para MSPA. O tratamento FD foi considerado menos expressivo, quando comparado aos demais e, apresentou incremento máximo de 1,09 g para MSR e 2,00 g para MSPA, nas doses estimadas de 1,72 e 1,44%, respectivamente (Figura 2).

O crescimento das plantas de *Sorghum b*. foi influenciado negativamente pela presença do Cd no solo. Esse comportamento foi mais intensivo nos tratamentos em que não houve adição dos resíduos de sisal e, por conseguinte, apresentou maior disponibilidade de Cd no solo. Nessa condição, foi observado sintomas mais expressivos da toxidez por Cd, como clorose e necrose foliar, o que levou a uma diminuição do crescimento das plantas, em termos de massa seca. Esses sintomas também foram relatados por Pandian *et al.* (2020) e são

associados a mecanismos de defesa a toxidez pelo metal na planta, uma vez que os metais pesados induzem o estresse oxidativo pela geração de radicais superóxido (O₂-), hidroxila (OH), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), conhecidos como espécies reativas de oxigênio (ERO). Por outro lado, a adição de resíduos de sisal (MUC, FIB ou FD), de maneira geral, atuaram na complexação de Cd no solo, o que resultou na ausência de toxidez e melhoria no crescimento das plantas (MURATOVA *et al.*, 2015; EL-MEIHY *et al.*, 2019; ABOU-ALY *et al.*, 2019).



Figura 2. Massa seca de *Sorghum bicolor* L. Efeito da dupla interação (teste F, $p \le 0,05$) entre doses de resíduos de sisal (*Agave sisalana*) e diferentes tratamentos com tipos de resíduos de sisal na massa seca da raiz (MSR) (A - ensaio Cd) (B - ensaio Pb), massa seca da parte aérea (MSPA) (C - ensaio Cd) (D - ensaio Pb).

A MSR e MSPA das plantas de *Sorghum b*. cultivadas no solo contaminado com Pb diminuíram em função do aumento das doses dos resíduos para todos os tratamentos, os quais

ajustaram-se a um modelo de regressão linear decrescente (Figura 2). Na maior dose de resíduo aplicada (3%), a diminuição na MSR e MSPA foi bem menos expressiva no tratamento com MUC e FIB, respectivamente, quando comparado ao tratamento FD (Figura 2).

Apesar da diminuição na taxa de crescimento das plantas e detecção de Pb nos tecidos das plantas, não foram observados sintomas de fitotoxidez e as plantas mostraram-se tolerantes a esse tipo de metal, não sendo esse, nessa concentração, um fator limitante ao crescimento das plantas. Em nosso estudo, essa diminuição mais expressiva no crescimento das plantas em função do aumento das doses dos resíduos pode ser atribuída à adsorção de alguns nutrientes essenciais. As condições do solo determinam as respostas das plantas aos metais pesados, definindo as reações de tolerância, absorção e acumulação associadas à disponibilidade dos íons no solo e não necessariamente à quantidade total (WILLEY, 2007). O Pb, exibe forte interação com as partículas do solo, é pouco solúvel e dificilmente absorvido pelas raízes das plantas (MEMOLI *et al.*, 2017). Essas propriedades intrínsecas a este íon proporcionam as plantas certa tolerância, como foi visualizado no presente estudo, mesmo com teores disponíveis acima de 55 mg kg⁻¹ (solução extratora DTPA).

5.3.4 Teor de metais pesados nas plantas

5.3.4.1 Cd na raiz e parte aérea

Os teores de Cd na raiz e parte aérea apresentaram uma tendência de diminuição em função da adição das doses dos resíduos de sisal em todos os tratamentos, os quais ajustaram-se a um modelo de regressão quadrática (Figura 3). Os resíduos FIB e MUC proporcionaram os menores valores de Cd nas raízes, na ordem de 78,49 mg kg⁻¹ e 62,42 mg kg⁻¹, respectivamente, nas doses estimadas de 2,27% e 2,33%, enquanto, para o tratamento FD foram encontrados valores mais elevados (121,29 mg kg⁻¹), quando comparado ao tratamento FIB e MUC, respectivamente (Figura 3).



Figura 3. Teor de Cd e Pb na raiz e parte aérea de *Sorghum bicolor L*. Efeito da dupla interação (teste F, $p \le 0,05$) entre doses de resíduos de sisal (*Agave sisalana*) e diferentes tratamentos com tipos de resíduos de sisal no teor de Cd na raiz (A), Cd na parte aérea (B), Pb na raiz (C) e Pb na parte aérea (D).

Na parte aérea, houve um comportamento semelhante ao da raiz. Os menores teores de Cd na parte aérea também foram observados em plantas que receberam a adição dos resíduos FIB e MUC. Esses valores foram da ordem de 6,38 mg kg⁻¹ e 8,34 mg kg⁻¹ nas doses estimadas de 2,05% e 2,18%, respectivamente, enquanto, para o tratamento FD foram encontrados valores mais elevados, quando comparado ao tratamento FIB e MUC, respectivamente (Figura 3). Esse comportamento para plantas de *Sorghum b*. também foi observado por Soudek *et al.* (2014), que também verificaram que a partir da elevação dos teores de Cd disponível no solo, os teores aumentaram na raiz e promoveu maior translocação para a parte aérea, causando diminuição no crescimento, no teor de clorofila e aparecimento de sintomas de toxidez, como foi observado nos tratamentos sem aplicação dos resíduos de sisal, onde o teor de Cd foi maior tanto na raiz

quanto na parte aérea da planta.

A aplicação de resíduos de sisal mostrou-se eficiente na redução do teor de Cd absorvido pelas plantas de *Sorghum b*. as quais apresentaram redução na absorção de Cd de até 79,63% e 88,97% na raiz e parte aérea, respectivamente. Dessa forma, a menor absorção de Cd pelo *Sorghum b*. favorece o crescimento vegetativo em áreas contaminadas por esse metal em virtude da menor disponibilidade, que proporciona um ambiente mais favorável para o desenvolvimento das plantas (KIDD *et al.*, 2009; MEMOLI *et al.*, 2017).

5.3.4.2 Pb na raiz e parte aérea

Os teores de Pb na raiz e parte aérea apresentaram uma tendência de diminuição em função da adição dos resíduos de sisal em todos os tratamentos, os quais ajustaram-se a um modelo de regressão quadrática (Figura 3). Os resíduos FIB e MUC proporcionaram os menores valores de Pb nas raízes, na ordem de 55,35 mg kg⁻¹ e 37,72 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto, para o tratamento FD foram encontrados valores mais elevados, quando comparado ao tratamento FIB e MUC, respectivamente (Figura 3).

Na parte aérea, novamente houve um comportamento semelhante ao da raiz. Os menores teores de Pb na parte aérea também foram observados em plantas que receberam a adição dos resíduos FIB e MUC. Esses valores foram da ordem de 2,69 mg kg⁻¹ e 2,62 mg kg⁻¹ nas doses estimadas de 2,89% e 2,94%, respectivamente, enquanto, para o tratamento FD foram encontrados valores mais elevados, quando comparado ao tratamento FIB e MUC, respectivamente (Figura 3).

As plantas de *Sorghum b.* que não receberam a aplicação dos resíduos de sisal apresentaram maior incremento de Pb na parte aérea (7,061 mg kg⁻¹), valores maiores do que os observados por Compaore *et al.* (2019) (4,16 mg kg⁻¹) em sorgo cultivado em solo de mineração (Pb: 175 mg kg⁻¹). Os menores teores de Pb, em relação ao Cd, na raiz e parte aérea da planta, deve-se à baixa solubilidade do íon Pb²⁺, o que dificulta sua absorção pelas raízes das plantas, semelhante ao observado por Memoli *et al.* (2017) também em sorgo forrageiro, os quais apresentaram teores de Pb de 14,0 mg kg⁻¹ na raiz e apenas 0,3 mg kg⁻¹ na parte aérea. Dessa forma, fica evidente que o Pb tem uma tendência maior de permanecer acumulado nos tecidos radiculares após absorção pelas plantas.

5.3.5 Acúmulo de metais pesados nas plantas

Inicialmente, o acúmulo de Cd na raiz apresentou uma tendência de aumento, de modo que, à medida que as doses dos resíduos aumentaram, passou a diminuir em todos os tratamentos, os quais ajustaram-se a um modelo de regressão quadrática (Figura 4). Doses dos resíduos acima de 1%, de maneira geral, passaram a diminuir o acúmulo de Cd na raiz. Os menores valores para essa variável foram observados no tratamento em que foi adicionado a dose de 3%, para todos os resíduos de sisal (MUC=0,10mg; FIB=0,09mg; FD=0,09mg) (Figura 4).

O acúmulo de Cd na parte aérea apresentou uma tendência de diminuição em função da adição das doses dos resíduos de sisal em todos os tratamentos, os quais ajustaram-se a um modelo de regressão linear decrescente (Figura 4). Na maior dose de resíduo adicionado, que foi de 3%, foram observados os menores valores de acúmulo de Cd na parte aérea para todos os tratamentos. Esses valores foram da ordem de 0,034mg, 0,026mg e 0,029mg para os tratamentos MUC, FIB e FD, respectivamente (Figura 4).

Em relação ao acúmulo total de Cd na planta, foi observado um comportamento variável em função da adição das doses de resíduos de sisal (Figura 4). Os tratamentos FIB e FD, inicialmente apresentaram uma tendência de aumento no acúmulo total de Cd na planta em função da adição das doses dos resíduos de sisal, ao passo que, à medida que as doses dos resíduos aumentaram, passou a diminuir em ambos os tratamentos, enquanto um modelo linear decrescente se ajustou aos dados do tratamento MUC, em função do aumento das doses dos resíduos de sisal (Figura 4). Na maior dose de resíduo adicionado, que foi de 3%, também foram observados os menores valores de acúmulo total de Cd na planta para todos os tratamentos. Esses valores foram da ordem de 0,14mg, 0,12mg e 0,12mg, para os tratamentos MUC, FIB e FD, respectivamente (Figura 4).

O acúmulo de Cd no *Sorghum b*. ocorreu principalmente nas raízes devido à alta disponibilidade do íon no solo, principalmente na ausência dos resíduos de sisal (dose 0%) e a relação acúmulo de Cd na raiz/parte aérea aumentou com a aplicação dos resíduos (MUC=3,09; FIB=3,69; FD=3,21), indicando menor translocação de Cd da raiz para a parte aérea do sorgo (IZADIYAR e YARGHOLI 2010; SOUDEK *et al.*, 2014).



Figura 4. Acúmulo de Cd e Pb na raiz, parte aérea e total de *Sorghum bicolor* L. Efeito da dupla interação (teste F, $p \le 0.05$) entre doses de resíduos de sisal (*Agave sisalana*) e diferentes tratamentos com tipos de resíduos no acúmulo de Cd na raiz (A), Cd na parte aérea (B), Cd total na planta (C), Pb na raiz (D), Pb na parte aérea (E) e Pb total na planta (F).

O acúmulo de Pb na raiz, parte aérea e total na planta, diminuíram em função do aumento da adição das doses de resíduos de sisal, em todos os tratamentos, os quais ajustaramse a um modelo de regressão quadrática (Figura 4). Para o acúmulo de Pb na raiz, os menores valores (0,15mg, 0,07mg e 0,04mg) foram observados nas doses estimadas de 2.75%, 3.41% e 4.46%, respectivamente, para os tratamentos FIB, FD e MUC (Figura 4). Comportamento semelhante a raiz, também foi observado para o acúmulo de Cd na parte aérea. Para essa variável, os menores valores (0,017mg, 0,011mg e 0,003 mg) foram observados nas doses estimadas de 2,85%, 2,99% e 2,42%, respectivamente, para os tratamentos FIB, MUC e FD (Figura 4). Para o acúmulo total de Pb na planta, os menores valores (0,169mg, 0,086mg e 0,101mg) foram observados nas doses estimadas de 2,77%, 3,30% e 3,51%, respectivamente, para os tratamentos FIB, MUC e FD, respectivamente (Figura 4).

No *Sorghum b.* o Pb acumulou-se principalmente nas raízes, indicando uma baixa translocação para a parte aérea do sorgo forrageiro. Esse comportamento também foi verificado em vários trabalhos (MARCHIOL *et al.*, 2007; SOUDEK *et al.*, 2014; MEMOLI *et al.*, 2017; COMPAORE *et al.*, 2019) em virtude das propriedades químicas do íon Pb²⁺, como a forte interação com as cargas elétricas do solo e de compostos orgânicos e a sua baixa solubilidade que inibem a absorção e o transporte para a parte aérea das plantas. A relação acúmulo de Pb na parte aérea/acúmulo total, para o tratamento testemunha (dose 0%) foi de 0,211, enquanto para os tratamentos com aplicação dos resíduos MUC, FIB e FD, nas doses de menor acúmulo, foram 0,026, 0,017 e 0,004, respectivamente, indicando que a aplicação dos resíduos de sisal proporcionou diminuição na acumulação de Pb na parte aérea da planta, reduzindo a possibilidade desse elemento alcançar a cadeia alimentar (MALISSIOVA *et al.*, 2022).

5.3.6 Fator de translocação (FT) e fator de bioconcentração (FBC) de Cd e Pb

O FT de Cd e Pb diminuiu em função do aumento das doses de resíduos de sisal, em todos os tratamentos (Figura 5). Com relação ao FT de Cd, os menores valores (0,147 e 0,189) foram observados nas doses estimadas de 1,84% e 1,66%, respectivamente, para os tratamentos FIB e MUC, os quais ajustaram-se a um modelo de regressão quadrática, enquanto, FD ajustou-se a um modelo de regressão linear decrescente e apresentou valores de FT mais elevados, quando comparado aos tratamentos FIB e MUC, respectivamente (Figura 5). Para o Pb, os menores valores (0,103 e 0,094) do FT foram observados na dose de 3%, respectivamente, para os tratamentos FIB e MUC, os quais ajustaram-se a um modelo de regressão linear decrescente, enquanto, FD ajustou-se a um modelo de regressão quadrático e apresentou seu menor valor (0,060) de FT na dose estimada de 2,93% (Figura 5).



Figura 5. Fator de translocação (FT) de Cd (A) e Pb (B), e Fator de bioconcentração (FBC) de Cd (C) e Pb (D) em *Sorghum bicolor* L. Efeito da dupla interação (teste F, $p \le 0,05$) entre doses de resíduos de sisal (*Agave sisalana*) e diferentes tratamentos com tipos de resíduos de sisal.

O FT de Cd e Pb nas plantas de *Sorghum b*. foi menor que 1, indicando que os metais foram efetivamente acumulado nas raízes da planta (FAYIGA e MA 2006). A translocação máxima de Cd e Pb foi observada no tratamento testemunha (dose 0%) e para os tratamentos que receberam os resíduos de sisal o FT obedeceu a seguinte ordem: FD > MUC > FIB. Para os resíduos FIB e MUC, a maior diferença entre as concentrações de Cd e Pb nas raízes e parte aérea do sorgo forrageiro indica uma importante restrição do transporte interno desses íons, resultando em maiores concentrações nas raízes em vez de translocação para a parte aérea, que provavelmente estão relacionadas a uma estratégia de exclusão dos metais pesados pela planta (GROSH e SINGH 2005) e que foi favorecida pela aplicação desses resíduos no solo. Para Pb, a capacidade das plantas de *Sorghum b*. em tolerar maior teor de Pb²⁺ disponível

no solo também favoreceu o acúmulo desse íon em seus tecidos permitindo a elevação do FT (tratamento testemunha) como foi observado por Romeh (2021), no entanto, a menor disponibilidade de Pb²⁺ no solo promovida pela aplicação dos resíduos de sisal permitiu menor absorção pelas raízes do sorgo reduzindo o FT, uma vez que o maior teor de Pb na raiz favorece a translocação para a parte aérea das plantas (COMPAORE *et al.*, 2019).

Comportamento semelhante ao FT foi observado também para o FBC de Cd e Pb. O FBC de Cd e Pb passou a diminuir em função do aumento das doses de resíduos de sisal, em todos os tratamentos, os quais ajustaram-se a um modelo de regressão quadrática (Figura 5). Para o FBC de Cd, os tratamentos FIB e MUC apresentaram os menores valores (1,421 e 1,182) nas doses estimadas de 2,22% e 2,31%, respectivamente, para os tratamentos FIB e MUC, enquanto, FD apresentou valor para o FBC mais elevado (Figura 5). Para o FBC de Pb, os tratamentos FIB e MUC também apresentaram os menores valores (0,406 e 0,283) nas doses estimadas de 2% e 3,13%, respectivamente, enquanto, no tratamento FD essa diminuição foi menos intensa e apresentou um valor de FBC mais elevado, quando comparado a FIB e MUC, respectivamente (Figura 5).

O FBC de Cd em plantas de *Sorghum b.* ficou abaixo do nível de Cd²⁺ no solo, tanto nos tratamento com aplicação de resíduos de sisal quanto na dose 0%, que apresentou o maior FBC (6,072). De acordo com Grosh e Singh (2005) valores de FBC maior que teor de Cd²⁺ no solo só têm sido relatados em áreas com baixos níveis desse metal. No entanto, FBC maior que 1 indicam que o Cd pode ser considerado um metal facilmente absorvido pelas plantas (Melo *et al.*, 2014). Para Pb, o FBC foi menor que 1, confirmando que o Pb²⁺ mesmo disponível no solo apresenta restrição na absorção pelas raízes das plantas (MELO *et al.*, 2014; MEMOLI *et al.*, 2017), sendo no tratamento testemunha (dose 0%) FBC próximo a 1 (0,726). Com base nesses resultados, podemos afirmar efeito redutor na bioacumulação de Cd e Pb por plantas de *Sorghum b.* após aplicação de resíduos de sisal, favorecendo o crescimento da planta em áreas contaminadas por esses metais pesados.

5.3.7 Análise de componentes principais para os experimento de Cd e Pb

A ACP indicou que os parâmetros de acúmulo de Cd na raiz, parte aérea e total (quadrante I) tiveram influência negativa para as doses de 3% (FIB e FD) e 2% (MUC), indicando que essas doses proporcionaram os menores acúmulos de Cd no sorgo forrageiro (Figura 6). As variáveis de MSR e MSPA, foram influenciadas principalmente pelos resíduos FIB e MUC, nas doses de 1 e 2%, respectivamente (quadrante II), em contraste com o

tratamento controle (dose 0%) localizados no quadrante IV, os quais apresentaram as menores médias para as variáveis de MSR e MSPA. Ainda no quadrante IV, as variáveis teor de Cd na raiz e parte área, FT, FBC e Cd disponível no solo, como estão próximas entre si, indicam que estão fortemente correlacionadas, sendo influenciadas positivamente pelas médias do tratamento sem a aplicação de resíduos de sisal (dose 0%) e FD (dose 0,5%) que apresentaram maiores valores (Figura 6) (JOLIFFE e CADIMA 2016; JAMES *et al.*, 2021).



Figura 6. Gráfico Biplot mostrando a projeção das variáveis nos dois primeiros componentes principais, sob efeito de doses e tipos de resíduos de sisal (*Agave sisalana*) aplicados no solo. (A) Ensaio cádmio (Cd); (B) Ensaio chumbo (Pb).

Para o Pb, a ACP mostrou que os teores de Pb na raiz, parte aérea e Pb disponível no solo (quadrante I), tiveram redução com a aplicação dos resíduos FIB e MUC, nas doses de 1, 2 e 3% (quadrante III) (Figura 6). MSR e MSPA (quadrante IV) não apresentaram influência da presença dos teores de Pb disponível no solo, apenas o resíduo FD, nas doses 2 e 3% influenciaram a redução dessas variáveis (quadrante II) (Figura 6). As variáveis de acúmulo de Pb na raiz, parte aérea e total mostraram-se fortemente correlacionadas, enquanto no tratamento controle (dose de 0%) e na dose de 0,5% dos resíduos FIB e MUC, apresentaram-se maior. O FBC apresentou forte correlação como o teor de Pb na raiz, justamente pela alta concentração do Pb na raiz em relação a parte aérea, além disso, verificou-se que o FBC diminuiu nas doses de 1, 2 e 3% dos resíduos FIB e MUC (Figura 6). Para o FT de Pb, localizado no quadrante IV, no tratamento controle (dose 0%) e nas doses mais baixas dos resíduos FIB e MUC, observou-se influência positiva, ou seja, nesses tratamentos a translocação de Pb da raiz para a parte aérea foi maior (Figura 6).

5.3.8 Influência da composição dos resíduos na biodisponibilidade de Cd e Pb

A correlação de Spearman entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de sisal aplicados no solo e a biodisponibilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ para plantas de *Sorghum bicolor* mostrou influência positiva ou negativa, bem como significância estatística dos parâmetros analisados sob a biodisponibilidade dos metais pesados para as plantas (Figura 7).

Para Cd, observou-se uma forte correlação negativa e significativa dos parâmetros lignocelulósicos sob todas as variáveis de biodisponibilidade desse metal, exceto para teor de Cd na raiz (Figura 7). MSR e MSPA sofreram influência negativa significativa dos parâmetros de alfacelulose e lignina total. Para as variáveis de teor de Cd na parte aérea, acúmulo (raiz, parte aérea e total) e FT de Cd, apresentou correlação negativa forte e significativa para os parâmetros lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), indicando que a presença desses componentes proporcionam diminuição na biodisponibilidade de Cd para as plantas de sorgo, devido a maior adsorção do Cd aos grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes na estrutura dessas moléculas lignocelulósicas (NERIS *et al.*, 2019; KAJEIOU *et al.*, 2020).



Figura 7. Correlação de Spearman entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de sisal aplicados no solo e a biodisponibilidade de metais para Sorghum bicolor L. (a) Ensaio cádmio (Cd); (b) Ensaio chumbo (Pb).

Para o Pb, observou-se uma menor correlação entre os parâmetros lignocelulósicos e as variáveis de biodisponibilidade desse metal, devido às características intrínsecas do elemento (MEMOLI *et al.*, 2017). MSR e MSPA tiveram influência positiva com halocelulose, hemicelulose e lignina insolúvel (Figura 7). As variáveis de teor e acúmulo de Pb na raiz e na parte aérea, FBC e Pb disponível no solo, foram influenciadas negativamente e significativamente pela celulose e hemicelulose, indicando que os resíduos ricos nesses componentes proporcionam diminuição na biodisponibilidade de Pb para as plantas de sorgo, e que esses materiais possuem radicais com cargas elétricas capazes de adsorverem o Pb da solução do solo tornando-o indisponível (SANTOS *et al.*, 2019; NERIS *et al.*, 2019).

5.4 Conclusões

Os resíduos de sisal proporcionaram diminuição na disponibilidade de $Cd^{2+} e Pb^{2+}$ no solo, mais expressivamente sob a aplicação de FIB e MUC, os quais atenuaram os sintomas de fitotoxidez e maximizaram o desenvolvimento de *Sorghum bicolor*. Além disso, os resíduos FIB e MUC, mostraram-se mais eficazes até a dose de 2%, para diminuir a disponibilidade dos metais na solução do solo e maximizar o desenvolvimento de plantas de *Sorgum b*. sob estresse de $Cd^{2+} e Pb^{2+}$. Porém, é possível que essa dose possa diferir dependendo do tipo de solo, metal e espécie de planta. Os menores valores do FT e do FBC em *Sorgum b*. indicam a alta eficiência dos resíduos em diminuir a disponibilidade dos metais pesados no solo. Ao contrário do Pb²⁺, foi observada uma forte correlação do Cd^{2+} com os parâmetros lignocelulósicos dos resíduos. Isso indicou que todos os constituintes poliméricos (celulose, hemicelulose e lignina) são fatores importantes que afetam a disponibilidade de metais pesados no solo. Em uma perspectiva futura, nossos resultados podem servir como base para auxiliar em estratégias de recuperação de solos contaminados por Cd^{2+} e Pb^{2+} .

6 CAPÍTULO 2 - CAPACIDADE DE SORÇÃO DE Cd²⁺ e Pb²⁺ EM RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE SISAL E BIODISPONIBILIDADE EM SOLOS ARENOSOS

RESUMO

O uso de resíduos do processamento das fibras de sisal na biossorção de metais pesados no solo pode resultar na redução dos impactos ambientais causados por esses elementos e agregar valor econômico aos resíduos que são subutilizados, tornando-se importante a investigação da viabilidade do uso destes resíduos visando a imobilização, redução da toxidade, disponibilidade e solubilidade de metais no solo. Assim, objetivou-se determinar a capacidade máxima de adsorção de metais pelos resíduos e o potencial destes na biossorção de metais pesados em solos arenosos. Para isso, ensaios de adsorção foram conduzidos utilizando o método de batelada, com soluções eletrolíticas com concentrações monometálicas crescentes de Cd e Pb. Em seguida, os dados foram ajustados aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir. Foram conduzidos dois ensaios em casa de vegetação, em esquema fatorial 4 x 3 (três tipos de resíduos + um controle e três solos arenosos), com três repetições. Os ensaios foram conduzidos por 120 dias, e avaliou-se a biodisponibilidade e solubilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺. Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância, as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott, e os quantitativos foram analisados por meio de análise de regressão, a 5% de probabilidade. O modelo de Langmuir apresentou bons ajustes para os solos ($\mathbb{R}^2 > 0.75$) e os resíduos de sisal $(R^2 > 0.90)$. Nos solos, observou-se a formação de isotermas de adsorção do tipo C e tipo L, enquanto nos resíduos de sisal apenas tipo L. Os resíduos FIB e MUC, apresentaram maior capacidade de adsorção de Cd²⁺ e Pb²⁺, enquanto FD apresentou maior energia de ligação. Os resíduos de sisal proporcionaram diminuição na disponibilidade e solubilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ em todos os solos analisados, mais expressivamente sob a aplicação de FIB e MUC, os quais apresentaram os menores teores dos metais. Observou-se uma forte correlação de Cd²⁺ e Pb²⁺ com os parâmetros lignocelulósicos dos resíduos. Nossos resultados demonstram o grande potencial dos resíduos na atenuação dos impactos ambientais e servirão de suporte para auxiliar em estratégias de recuperação de solos contaminados.

Palavras-chave: Biossorção; Langmuir; solubilidade de metais; biomassa lignocelulósica; *Agave sisalana*.

ABSTRACT

The use of residues from the processing of sisal fibers in the biosorption of heavy metals in the soil can result in the reduction of environmental impacts caused by these elements and add economic value to waste that is underused, making it important to investigate the feasibility of using these residues aiming at immobilization, reduction of toxicity, availability and solubility of metals in the soil. Thus, the objective was to determine the maximum adsorption capacity of metals by waste and their potential in the biosorption of heavy metals in sandy soils. For this, adsorption tests were conducted using the batch method, with electrolyte solutions with increasing monometallic concentrations of Cd and Pb. Then, the data were adjusted to the Langmuir adsorption isotherm models. Two trials were conducted in a greenhouse, in a 4 x 3 factorial scheme (three types of residue + one control and three sandy soils), with three replications. The experiments were conducted for 120 days, and the bioavailability and solubility of Cd²⁺ and Pb²⁺ were evaluated. The data obtained were subjected to analysis of variance, the means compared using the Scott-Knott test, and the quantitative data were analyzed using regression analysis, at 5% probability. The Langmuir model presented good adjustments for soils ($R^2 > 0.75$) and sisal residues ($R^2 > 0.90$). In the soils, the formation of type C and type L adsorption isotherms was observed, while in the sisal residues only type L was observed. The FIB and MUC residues presented a greater adsorption capacity for Cd²⁺ and Pb²⁺, while FD presented a higher adsorption energy. Sisal residues provided a decrease in the availability and solubility of Cd²⁺ and Pb²⁺ in all analyzed soils, more significantly under the application of FIB and MUC, which presented the lowest metal contents. A strong correlation of Cd²⁺ and Pb²⁺ was observed with the lignocellulosic parameters of the waste. Our results demonstrate the great potential of waste in mitigating environmental impacts and will serve as support to assist in recovery strategies for contaminated soils.

Keywords: Biosorption; Langmuir; solubility of metals; lignocellulosic biomass; *Agave sisalana*.

6.1 Introdução

A contaminação do solo por metais pesados tem sido um tema bastante debatido entre cientistas e a sociedade e tem preocupado autoridades a redor do mundo pelo fato da possibilidade do solo transferir esses contaminantes para água, ar e seres vivos. Dessa forma, alternativas que visem eliminar ou reduzir a disponibilidade, solubilidade e consequentemente a mobilidade desses elementos tóxicos no solo tem sido amplamente estudada (SILVA *et al.*, 2023; PUGA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2019), com foco naquelas que sejam economicamente viáveis, tecnicamente aceitáveis e que não causem impactos ambientais.

O uso de estratégias de recuperação *in situ* como a biossorção, que é uma técnica baseada na utilização de resíduos orgânicos, tem despertado interesse. Essa técnica torna-se ainda mais atrativa pelo uso de resíduos que não possuem valor econômico ou destino adequado para descarte (LI *et al.*, 2019). Esses resíduos podem remover os metais pesados presentes na solução via sorção, que é considerado o principal processo químico envolvido na retenção desses elementos com os constituintes do solo (VAREDA *et al.*, 2016; JOSEPH *et al.*, 2019).

No solo, os mecanismos envolvidos no processo de sorção podem variar de acordo com as características do metal, da superfície do adsorvente e condições do meio (pH, força iônica, etc.). Assim, pode-se ter a ocorrência de precipitação, complexação com grupos carboxílicos e fenólicos, atração eletrostática e adsorção específica (BENDJEFFAL *et al.*, 2018).

O uso de resíduos de sisal tem se mostrado eficiente na atenuação dos impactos causados pela contaminação por metais pesados no solo (SILVA *et al.*, 2023). Esses resíduos apresentam componentes estruturais como lignina, celulose e hemicelulose, que podem complexar metais e, quando adicionados ao solo, podem aumentar o pH e promover a precipitação desses cátions (THREEPANICH e PRAIPIPAT, 2021).

As pesquisas realizadas até o momento com resíduos de sisal ainda não mostraram a eficiência que estes podem exercer na biodisponibilidade e solubilidade de metais em diferentes tipos de solos, além da determinação da capacidade máxima de adsorção para os diferentes resíduos extraídos do processamento das fibras. Diante desse contexto, nosso estudo explorou as seguintes questões: 1) Os resíduos de sisal apresentam diferença na capacidade de sorção de metais em diferentes tipos solos arenosos? 2) Qual capacidade máxima de adsorção de metais para cada resíduo? e 3) Qual a influência da aplicação desses resíduos na biodisponibilidade e a solubilidade dos metais em solos arenosos? Os resultados permitirão estabelecer melhores estratégias para o uso da técnica de biossorção na mitigação da contaminação de solos por metais pesados. Dessa forma, objetivou-se com esse trabalho quantificar a capacidade máxima de adsorção, biodisponibilidade e solubilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ em solos arenosos, além de relacionar a adsorção desses íons com as características dos resíduos.

6.2 Material e métodos

6.2.1 Amostragem e caracterização dos solos e resíduos

Para esse ensaio utilizou-se três classes de solos com textura arenosa, sendo: NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico (RLe), PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico (SXe) e ARGISSOLO AMARELO Eutrófico (PAe), segundo o sistema de classificação brasileiro equivalente à ordem Entisols (*Lithic*), Alfisols e Ultisols do Soil Taxonomy, respectivamente. O RLe e SXe foram coletados em área de vegetação nativa sob mínima interferência antrópica, na profundidade de 0-20 cm na Fazenda Experimental Vale do Curu (3° 48' 37" S; 39° 20' 49" W), no município de Pentecoste, estado do Ceará, a 120 km da capital Fortaleza, e o PAe na estação experimental do departamento de Zootecnia do Centro de Ciências Agrárias (3° 44' 33" S; 38° 34' 34" W), ambos pertencente à Universidade Federal do Ceará (UFC). As amostras foram secas ao ar, destorroadas, tamisadas em peneira de malha de 2 mm (TFSA) e subamostras foram utilizadas na caracterização química e física antes da montagem dos ensaios experimentais.

Realizou-se a análise granulométrica pelo método da pipeta (GEE e BAUDER 1986). A caracterização química seguiu as metodologias descritas por Teixeira *et al.* (2017). O pH foi determinado em água (1:2,5), a condutividade elétrica (CE) em extrato de saturação, as bases trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺) extraídas com solução de acetato de amônio a pH 7,0, determinada por fotometria de chama (K⁺ e Na⁺) e espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA) (Ca²⁺ e Mg²⁺), a acidez potencial (H+Al) extraída com acetato de cálcio a pH 7,0 e titulada com NaOH 0,0606 N, enquanto o alumínio foi extraído com cloreto de potássio e titulado com NaOH 0,025 N, e os micronutrientes (Cu, Zn, Fe e Mn) extraídos em solução Mehlich-1 e determinados por espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA).

Foram utilizados três resíduos do beneficiamento das fibras de sisal: mucilagem (MUC), fibrilas (FIB) e o pó das fibras (FB), estes coletados no sítio São Paulo, zona rural do município de Caririaçu. Após a coleta, os resíduos foram secos e subamostras foram utilizadas para análise de caracterização conforme descrito por Silva *et al.* (2023).

Os teores de C, N e S foram determinados por via seca em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 CHNS/O Serie II System), e P, K, Na, Ca, Mg, Cu, Mn, Zn, Cd e Pb pelo método de digestão seca em mufla elétrica sob temperatura de 500 °C por 3 horas (Silva 2009). A quantificação de P foi realizada pelo método colorimétrico de Murphy e Riley (1962), o K e o Na por espectrometria de emissão de chama; e Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA), e os teores totais de metais pesados (Cu, Mn, Zn, Cd e Pb) foram quantificados em espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - ACAP 6300 DUO, Thermo Scientific).

6.2.2 Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos utilizando o método de batelada (banho finito), com volume fixo de solução a ser tratada. Utilizou-se nove soluções eletrolíticas de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com concentrações monometálicas crescentes de cloreto de cádmio (CdCl₂.H₂O) e cloreto de chumbo (PbCl₂) (5, 10, 20, 30, 40, 80, 120, 160 e 240 mg L⁻¹), preparadas em água destilada. Antes do início do ensaio corrigiu-se o pH das soluções de equilíbrio para 5,0 ± 0,1 mediante a adição de NaOH/HCl, a fim de evitar a precipitação dos íons metálicos.

A fim de certificar a não ocorrência de precipitação de metais na solução de entrada antes do contato com os solos e os resíduos empregou-se o software Visual MINTEQ 3.1 (ALLISON *et al.*, 1991). Dessa forma, inseriu-se os dados das soluções eletrolíticas monometálicas de entrada (pH, concentração do metal e concentração de CaCl₂) no software e por meio de interações baseadas nas constantes de equilíbrios das espécies envolvidas, certificando que não houve precipitação na faixa de concentração de metais utilizada neste trabalho.

Para o ensaio de adsorção de Cd²⁺ e Pb²⁺ nos solos, amostras de 2,0 g de TFSA foram transferidas para tubos de polietileno de 50 mL. Para o ensaio de adsorção nos resíduos, amostras de 1,0 g de cada um dos resíduos secos em estufa com circulação forçada de ar a 65° C foram transferidas para tubos de polietileno de 50 mL. Em seguida, adicionou-se 40 mL da solução eletrolítica com concentrações crescentes dos metais e os tubos foram agitados em agitador horizontal a 150 rpm, por 24 h a temperatura ambiente. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Após agitação, as amostras foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm e filtradas. Em seguida aferiu-se o pH das amostras filtradas e quantificou-se a concentração dos metais Cd²⁺ e Pb²⁺ utilizando a espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA). Todas as soluções eletrolíticas utilizadas nos ensaios também tiveram suas concentrações determinadas.

As concentrações de Cd²⁺ e Pb²⁺ adsorvidas foram calculadas pela diferença entre a concentração inicial e final no sobrenadante filtrado. Em seguida, os dados foram ajustados aos modelos de regressão linear (1) e não-linear (2) de Langmuir, conforme equações a seguir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}}C_e + \frac{1}{K_L * q_{max}}$$

$$qe = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e}$$
(1)
(2)

Onde: q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹); e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹).

6.2.3 Ensaio de biodisponibilidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} em solos arenosos

Foram conduzidos dois experimentos por 120 dias em casa de vegetação em um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 4 x 3 (três tipos de resíduos + um controle e três tipos de solos), com três repetições, totalizando 36 unidades experimentais em cada ensaio (vasos de 2 dm³). A dose dos resíduos de sisal aplicadas foi de 2,0% (m/m) e a concentração dos metais nos solos para Cd foi de 30 mg kg⁻¹ e para Pb foi de 76 mg kg⁻¹ (SILVA *et al.*, 2023).

Foram obtidas uma amostra de TFSA aos 30, 60, 90 e 120 dias em cada unidade experimental (vaso) para a avaliação da biodisponibilidade e solubilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ (ANTONANGELO e ZHANG 2019).

6.2.3.1 Biodisponibilidade de Cd e Pb

As amostras de TFSA foram analisadas seguindo a metodologia proposta por Abreu et al. (2001) utilizando a solução extratora DTPA - ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA $0,005 \text{ mol } \text{L}^{-1}$) + trietanolamina (0,1 mol L^{-1}) + cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O 0,01 mol L^{-1}), a pH 7,30 e uma relação solo:extrator (1:2) (SILVA 2009). A quantificação de Cd e Pb foi realizada por espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA).

6.2.3.2 Solubilidade de Cd e Pb

Para a avaliação da solubilidade dos metais no solo as amostras de TFSA foram analisadas seguindo a metodologia proposta por Antonangelo e Zhang (2019) utilizando a solução extratora cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O 0,01 mol L⁻¹) e uma relação solo:extrator (1:2) (SILVA 2009).

A quantificação de Cd e Pb foi determinada por espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA).

6.2.4 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância, por meio do teste F $(p \le 0.05)$. Mediante constatação de diferença significativa, os dados qualitativos tiveram as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott, e os quantitativos foram analisados por meio de análise de regressão, a 5% de probabilidade, utilizando o programa estatístico Sisvar versão 5.3 (FERREIRA 2011). Adicionalmente, a análise de correlação de Spearman foi realizada entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de sisal aplicados no solo, biodisponibilidade e solubilidade de Cd e Pb nos solos em cada época avaliada, utilizando-se o software R (versão 3.6.3).

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Caracterização dos solos utilizados no experimento

Na Tabela 6, encontram-se os resultados de caracterização dos solos utilizados no experimento. De maneira geral, os solos utilizados apresentam pH levemente ácido a neutro, baixa a média disponibilidade de P e micronutrientes. O SXe e PAe apresentaram baixos teores de bases trocáveis (K, Na, Ca e Mg) (1,96 e 1,13 cmol_c kg⁻¹), enquanto o RLe por ser um solo pouco evoluído (constituídos por material mineral primário rico em bases) apresentou maior teor de bases trocáveis, 4,37 cmol_c kg⁻¹. Com relação à granulometria, ambos os solos encontram-se dentro da classe de textural 'areia franca', com baixo teor de argila.

Solos	pН	CE	K	Na	Ca	Mg	Al	H+Al
	H_2O	dSm ⁻¹			cmol _c l	кg ⁻¹		
RLe	6,5	1,65	0,15	0,07	2,52	1,63	0,02	0,92
SXe	6,1	1,40	0,17	0,09	1,18	0,52	0,05	1,80
PAe	7,0	1,59	0,12	0,07	0,68	0,26	0,00	0,01
	Р	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd*	Pb*	M.O
				-mg kg ⁻¹				g kg ⁻¹
RLe	7,1	0,35	10,4	13,0	1,0	nd	4,6	5,75
SXe	11,8	0,32	14,21	7,8	0,4	0,03	4,3	6,19
PAe	6,2	0,37	18,45	9,8	4,8	nd	4,9	6,92
			Aı	nálise granu	ılométrica	l		
	Prof.	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila	Classe textural
	cm		g kg ⁻¹			%		
RLe	0-20	818,0	144,07	37,93	81,80	14,40	3,79	AF
SXe	0-20	841,5	90,53	67,97	84,15	9,05	6,80	AF
PAe	0-20	831,5	93,30	75,20	83,15	9,33	7,52	AF

Tabela 6. Características químicas e físicas dos solos usados nos experimentos.

MO = Matéria orgânica; CE = Condutividade elétrica; AF = areia franca *Valores pseudo-totais do solo pelo método da USEPA 3051A. nd = não detectado.

De maneira geral, os resíduos de sisal apresentaram alto teor de carbono, com destaque para FD com teor de 419 g kg⁻¹. Observou-se também baixos teores de N e P o que lhes conferiu alta relação C/N e C/P, e altos teores de Ca e Mg que são componentes de celuloses, hemiceluloses e pectinas, principais constituintes da parede celular das células vegetais. Não foram detectados em nenhum dos tipos de resíduos de sisal a presença de Cd e Pb utilizado a espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (SILVA *et al.*, 2023).

Davíduas	С	Ν	S	Р	Κ	Ca	Mg
Residuos				g kg ⁻¹			
MUC	398,13	15,30	18,17	7,20	15,50	36,70	11,40
FIB	386,63	11,80	17,80	6,20	13,20	23,70	8,40
FD	419,17	8,90	16,70	1,00	2,80	2,80	1,40
	Cu	Mn	Zn	Cd	Pb	Rela	ação
			mg kg ⁻¹			C/N	C/P
MUC	13,6	75,4	173,3	nd	nd	26,02	55,30
FIB	12,8	58,2	114,9	nd	nd	32,77	62,36
FD	5,6	19,2	60	nd	nd	47,10	419,17

 Tabela 7. Características químicas dos resíduos de sisal (Agave sisalana).

MUC = mucilagem; FIB = fibrilas; FD = pó das fibras. nd = não detectado. (Adaptado de: SILVA*et al.*, 2023).

6.3.2 Isotermas de adsorção de Lagmuir

Os ensaios de sorção por meio de isotermas de adsorção são essenciais para descrever quantitativamente a interação soluto/solvente e otimizar o uso de biossorventes como potenciais redutores da disponibilidade de metais pesados na solução do solo. Por meio do emprego do modelo de Langmuir buscou-se descrever a sorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} nos solos e nos resíduos lignocelulósicos utilizados (Figuras 1 e 2). O modelo apresentou bons ajustes para os solos ($R^2 > 0.75$) e excelentes ajustes para os resíduos de sisal ($R^2 > 0.90$) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para Cd²⁺ no solo, observou-se a formação de isotermas de adsorção do tipo C, onde a relação entre a quantidade adsorvida do elemento e a quantidade remanescente na solução após o equilíbrio é constante para qualquer concentração (Figura 1). Esse comportamento é comum para o Cd²⁺ que apresenta baixa eletronegatividade e constante de hidrolise alta o que lhe confere pouca afinidade as cargas do solo (McBRIDE, 1989), além disso os solos utilizados apresentam baixo teor de argila que lhes confere reduzido número de sítios de adsorção.

No solo, quando se utilizou o Pb²⁺ como adsorbato, houve formação de Isotermas do Tipo L (Figura 1), que basicamente resume-se numa progressiva saturação dos sítios de adsorção, atingindo um platô que caracteriza a adsorção máxima do íon na superfície do adsorvente (ALLEONI, *et al.*, 2016). Em suma, a adsorção de Pb²⁺ no solo foi cerca de dez vezes maior do que a adsorção de Cd²⁺, fator este relacionado a maior eletronegatividade desse elemento, permitindo-o uma adsorção mais estável com os coloides do solo. Esses resultados estão de acordo com os valores de energia de ligação (*K*_L) obtidos para Cd²⁺ e Pb²⁺ pelo modelo de Langmuir, onde para Pb²⁺ os valores de *K*_L foram maiores que os obtidos para Cd²⁺. Por exemplo, no SXe (Figura 1 - c e d) a energia de ligação, quando se utilizou Cd²⁺ foi de (0,003 L mg⁻¹) e quando se utilizou Pb²⁺ foi de (0,039 L mg⁻¹), mostrando que a constante de interação adsorvato/adsorvente foi cerca de 13 vezes maior para o Pb²⁺.

Em todos os resíduos, utilizando-se Cd^{2+} e Pb^{2+} como adsorbato, houve formação de Isotermas do Tipo L (Figura 9), com exceção do FD para Pb^{2+} (Figura 9 f) que houve formação de isoterma do tipo H, que remete a sistemas onde a afinidade entre adsorvente e adsorbato é elevada, além disso, esse tipo de isoterma é característica de adsorventes com elevada quantidade de microporos (CAMPOS, 2017). Os valores de energia de ligação (K_L) obtidos para MUC foram próximos entre os metais Cd^{2+} e Pb^{2+} (0,006 e 0,010 L mg⁻¹, respectivamente), enquanto para FD apresentaram-se equidistantes (0,004 e 0,050 L mg⁻¹, respectivamente), evidenciando a maior afinidade do resíduo FD na adsorção de Pb^{2+} em relação a Cd^{2+} .



Figura 8. Isotermas de Langmuir e seus respectivos parâmetros obtidos para Cd^{2+} e Pb²⁺ no solo. Equação de Langmuir: modelo linear: $C_e/q_e = [(1/q_{max})*C_e] + [1+(K_L*q_{max})]$; modelo nãolinear: $q_e = (q_{max}*K_L*C_e)/[1+(K_L*C_e)]$, em que: q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹); e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹). RLee: a) Cd e b) Pb; SXe: c) Cd e d) Pb; PAe: e) Cd e f) Pb, respectivamente.



Figura 9. Isotermas de Langmuir e seus respectivos parâmetros obtidos para Cd^{2+} e Pb²⁺ nos resíduos. Equação de Langmuir: modelo linear: $C_e/q_e = [(1/q_{max})*C_e] + [1+(K_L*q_{max})]$; modelo não-linear: $q_e = (q_{max}*K_L*C_e)/[1+(K_L*C_e)]$, em que: q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹); e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹). MUC: a) Cd e b) Pb; FIB: c) Cd e d) Pb; FD: e) Cd e f) Pb, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) no solo variou de 286,1 a 799,9 mg g⁻¹ para Cd²⁺ e de 1671,3 a 2456,3 mg g⁻¹ para Pb²⁺, modelo de isotermas de Langmuir não-linear (Figura 8). Os elevados valores de q_{max} encontrados nos solos estudados devem-se ao tipo de ajustes das isotermas e demonstram a presença de sítios de adsorção de baixa afinidade que por sua vez são preenchidos sob altas concentrações do soluto (ALLOWAY, 1995), e que são comuns em solos de textura arenosa e com argila de baixa atividade.

Para os resíduos de sisal o q_{max} variou de 5,11 a 19,64 g g⁻¹ para Cd²⁺ e de 10,26 a 40,00 g g⁻¹ para Pb²⁺, modelo de isotermas de Langmuir não-linear (Figura 9). Os elevados valores de q_{max} para MUC tanto para Cd²⁺ como para Pb²⁺ chamam a atenção e demostram a alta afinidade desse material na adsorção desses metais pesados, esse potencial de adsorção é oriundo a composição química e lignocelulósica desse resíduo (SILVA *et al.*, 2023), além de sua organização estrutural que lhe confere grande quantidade de poros e maior área superficial específica, garantindo maior quantidade de sítios de adsorção.

Para FD, o *q_{max}* foi menor em relação aos demais resíduos (Figura 9), no entanto, observou-se através do modelo de Langmuir uma maior afinidade entre adsorvente e adsorbato, indicando que mesmo em uma solução de equilíbrio com menor concentração haverá adsorção desses metais, principalmente de Pb de acordo com o ajuste do modelo de Langmuir (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Zhou e Haynes (2012) trabalhando com lodo de esgoto municipais observaram capacidade máxima de adsorção no valor de 43,61 mg g⁻¹ para Cd²⁺ e 141, 58 mg g⁻¹ para Pb²⁺, já Kołodyńska *et al.* (2012) para biochar produzido a partir de dejetos da suinocultura encontram valores de 107,08 mg g⁻¹ para Cd²⁺ e 175,44 mg g⁻¹ para Pb²⁺, valores estes inferiores a adsorção encontrada nos resíduos da *Agave sisalana*.

Analisando o modelo de Langmuir, em relação a energia de ligação (K_L) que é relacionada a afinidade do metal aos sítios ligantes dos resíduos, e que permite comparar a afinidade que os biossorventes possuem com os metais (CHEN *et al.*, 2011), o Pb²⁺ além de apresentar maiores valores de K_L , também apresentou os maiores valores de capacidade máxima de adsorção (Figura 9), que de acordo com Houben *et al.* (2013) e Park *et al.* (2016), isso se deve a três razões: 1) o Pb²⁺ possui menor raio iônico hidratado em relação ao Cd²⁺ (0,401 e 0,426 nm, respectivamente) e portando maior atração aos sítios de adsorção; 2) o Pb é um ácido forte de Lewis e possui maior afinidade por grupos funcionais presentes nos compostos orgânicos, a exemplo dos grupamentos carboxílicos, fenólicos e alcoólicos, que são bases fortes de Lewis, já o Cd²⁺ (2,10 e 1,69, respectivamente) e apresenta menor constante de hidrólise (7,8 e 11,7, respectivamente).

Com isso a ordem decrescente para o parâmetro de q_{max} entre os resíduos de sisal de acordo com o modelo de isotermas de Langmuir não-linear para remover Cd²⁺ e Pb²⁺ foi: MUC > FIB > FD. Para o parâmetro de K_L para Cd²⁺ foi: FIB > MUC > FD, e para Pb²⁺ foi: FD > FIB > MUC.

6.3.3 Biodisponibilidade de Cd e Pb

Analisando os resultados da biodisponibilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação, observou-se que houve diminuição nos teores de Cd²⁺ e Pb²⁺ disponíveis no solo com a aplicação dos resíduos de sisal, com destaque para os resíduos FIB e MUC (Tabelas 3 e 4), e que essa diminuição foi significativa para ambos os solos avaliados. Aos 30 dias, houve menor disponibilidade de Cd²⁺ no solo para os tratamentos utilizando os resíduos FIB e MUC, principalmente no SXe com valores de (15,50 e 14,74 mg kg⁻¹), respectivamente. FD foi o resíduo que menos influenciou os teores de Cd²⁺ disponível no solo, no entanto, apresentou diferença significativa em relação ao tratamento controle em todos os solos avaliados.

Solos					
RLe	SXe	PAe			
30 dias					
	Cd disponível (mg kg ⁻¹)				
15,91 Aa	15,50 Aa	17,21 Ba			
15,76 Aa	14,74 Aa	15,23 Aa			
20,43 Ba	19,00 Ba	19,30 Ca			
23,25 Ca	22,23 Ca	21,73 Da			
	60 dias				
15,63 Bb	11,94 Aa	13,16 Ba			
13,33 Ab	11,46 Aa	11,85 Aa			
18,46 Cb	16,24 Ba	17,01 Ca			
23,48 Db	22,16 Ca	21,32 Da			
	90 dias				
15,36 Bb	12,18 Aa	13,00 Aa			
13,73 Ab	12,10 Aa	12,02 Aa			
18,26 Cb	16,68 Ba	16,44 Ba			
23,19 Db	22,10 Cb	20,92 Ca			
	120 dias				
15,67 Ab	11,72 Ba	12,53 Aa			
13,49 Ab	12,66 Aa	11,90 Aa			
18,80 Bc	17,15 Cb	15,72 Ba			
23,55 Cc	22,29 Db	20,58 Ca			
	RLe 15,91 Aa 15,76 Aa 20,43 Ba 23,25 Ca 15,63 Bb 13,33 Ab 18,46 Cb 23,48 Db 15,36 Bb 13,73 Ab 18,26 Cb 23,19 Db 15,67 Ab 13,49 Ab 13,49 Ab 18,80 Bc 23,55 Cc	SolosRLeSXe30 diasCd disponível (mg kg ⁻¹)15,91 Aa15,91 Aa15,76 Aa14,74 Aa20,43 Ba20,43 Ba19,00 Ba23,25 Ca22,23 Ca60 dias15,63 Bb11,94 Aa13,33 Ab11,46 Aa18,46 Cb16,24 Ba23,48 Db22,16 Ca90 dias15,36 Bb12,10 Aa13,73 Ab12,10 Aa18,26 Cb16,68 Ba23,19 Db22,10 Cb120 dias15,67 Ab11,72 Ba13,49 Ab12,66 Aa18,80 Bc17,15 Cb23,55 Cc22,29 Db			

Tabela 8. Teores biodisponíveis de Cd^{2+} no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação em função do tipo de resíduos de sisal aplicados nos solos.

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e letra minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5%

A partir de 60 dias observou-se uma estabilização na adsorção de Cd^{2+} pelos resíduos, de forma que, aos 90 e 120 dias os valores disponíveis nos solos apresentaram-se constantes. Os menores teores de Cd^{2+} disponível (13,33; 11,46; e 11,85 mg kg⁻¹) foram

observados no tratamento MUC aos 60 dias para os solos RLe, SXe e PAe, respectivamente.

Aos 60 dias no RLe com aplicação de MUC, observou-se uma redução de 43,2% na disponibilidade de Cd^{2+} , passando de 23,48 mg kg⁻¹ no tratamento controle para 13,33 mg kg⁻¹ (Tabela 8). Para o SXe e o PAe, a redução na disponibilidade de Cd^{2+} foi de 48,3% e 44,4%, respectivamente. Para FIB, a redução na disponibilidade de Cd^{2+} foi de 33,4% (RLe), 46,1% (SXe) e 38,3% (PAe) e para FD foi de 21,4%, 26,7% e 20,2%, respectivamente. Para FIB e MUC, os compostos lignocelulósicos apresentam estrutura molecular com maior área superficial, cargas superficiais e grande volume de poros, diferenciando de FD, onde essa estrutura é composta de empacotamentos celulares em forma de feixes que compõem as fibras de sisal, assim há uma redução na área superficial e nos sítios de adsorção (BENDJEFFAL, *et al.*, 2018; SILVA, *et al.*, 2023).

Analisando o tratamento controle, observou-se diferença significativa entre os solos avaliados, principalmente aos 120 dias, sendo o PAe a classe com a menor disponibilidade de Cd^{2+} e Pb²⁺. Embora todos os solos tenham a composição granulométrica semelhante (Tabela 6), os argissolos são solos minerais mais desenvolvidos apresentando argila de atividade baixa e presença de oxi-hidróxidos de Fe e Al, que associados a presença de matéria orgânica pode aumentar a capacidade de adsorção de íons pela formação de complexos organometálicos (OLIVEIRA *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2019).

Diferentemente do Cd^{2+} , a biodisponibilidade de Pb^{2+} no solo foi reduzindo gradativamente ao longo do período de incubação, apresentando menores valores de Pb^{2+} disponível aos 120 dias. Os resíduos FIB e MUC apresentaram maior adsorção de Pb^{2+} associado aos menores teores disponíveis, com diferença significativa em relação ao FD (Tabela 9). Os menores teores de Pb^{2+} disponível foram observados com MUC (29,66; 28,79; e 27,75 mg kg⁻¹) aos 120 dias, respectivamente para os solos RLe, SXe e PAe.

	·	Solos					
Daviduas	RLe	SXe	PAe				
Residuos	30 dias						
	Pb disponível (mg kg ⁻¹)						
FIB	32,84 Aa	31,34 Aa	30,72 Aa				
MUC	31,97 Aa	32,13 Aa	30,71 Aa				
FD	52,64 Bb	51,33 Bb	49,85 Ba				
Controle	56,96 Cb	55,25 Cb	53,05 Ca				
		60 dias					
FIB	32,47 Bb	30,68 Aa	30,08 Aa				
MUC	30,50 Aa	30,72 Aa	29,36 Aa				
FD	51,52 Cc	47,93 Ba	49,67 Bb				
Controle	56,82 Dc	54,15 Cb	52,29 Ca				
		90 dias					
FIB	30,99 Ab	30,01 Ab	28,73 Aa				
MUC	29,94 Aa	29,79 Aa	29,71 Aa				
FD	50,05 Bb	46,78 Ba	49,59 Bb				
Controle	53,95 Cb	53,36 Cb	51,44 Ca				
		120 dias					
FIB	30,58 Ab	29,06 Aa	27,80 Aa				
MUC	29,66 Ab	28,79 Ab	27,75 Aa				
FD	48,75 Bb	46,16 Ba	49,25 Bb				
Controle	54,10 Cc	52,56 Cb	50,63 Ca				

Tabela 9. Teores biodisponíveis de Pb^{2+} no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação em função do tipo de resíduos de sisal aplicados nos solos.

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e letra minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5%.

Para o RLe aos 120 dias, utilizando os resíduos MUC e FIB observou-se uma redução na disponibilidade de Pb²⁺ de 45,2% e 43,5%, respectivamente, passando de 54,10 mg kg⁻¹ no controle para 29,66 e 30,58 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 9), valores que foram semelhantes para os demais solos (SXe e PAe). FD foi o resíduo que apresentou a menor adsorção de Pb, com redução variando de 3% a 12% em relação ao controle. Essa adsorção se atribuiu as características intrínsecas do elemento e dos resíduos, uma vez que, esse elemento apresenta maior eletronegatividade, menor raio iônico hidratado e menor constante de hidrólise, tendendo a expressar maior força de interação eletrostática (VAREDA *et al.*, 2016), dessa forma para FD o formato da estrutura em forma de feixes de fibras diminui a interação do metal com grupos funcionais envolvidos nos processos de adsorção que são os grupamentos funcionais carboxílicos, hidroxilas fenólica e alcoólica, carbonila e metoxila localizados normalmente na superfície das estruturas lignocelulósica (SANTOS *et al.*, 2011; SILVA, *et al.*, 2023).

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os resultados de solubilidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. De maneira geral, observou-se que a aplicação dos resíduos de sisal reduziu drasticamente a solubilidade dos metais avaliados em todas as classes de solo, atenuando os impactos ambientais provocados pela presença desses metais na solução (WANG *et al.*, 2020). A solubilidade dos metais pesados no solo tem sido um tema discutido com grande ênfase pela comunidade científica pelo fato de ser a fração dos metais pesados no solo totalmente disponível à absorção pelas plantas, microrganismos do solo, além de ser passível de lixiviação para o lençol freático, aumentando os riscos de contaminação ambiental (OLIVEIRA *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2019).

	Solos					
Dacíduca	RLe	SXe	PAe			
Residuos		30 dias				
		Cd disponível (mg kg ⁻¹)				
FIB	0,49 Aa	0,21 Aa	0,17 Aa			
MUC	0,15 Aa	0,16 Aa	0,11 Aa			
FD	5,78 Bc	4,73 Bb	3,22 Ba			
Controle	11,72 Cc	10,08 Cb	8,51 Ca			
		60 dias				
FIB	0,34 Aa	0,15 Aa	0,14 Aa			
MUC	0,15 Aa	0,15 Aa	0,09 Aa			
FD	4,55 Bc	3,38 Bb	2,51 Ba			
Controle	10,32 Cb	8,01 Ca	8,49 Ca			
		90 dias				
FIB	0,31 Aa	0,15 Aa	0,10 Aa			
MUC	0,16 Aa	0,12 Aa	0,08 Aa			
FD	4,45 Bb	3,01 Ba	2,15 Ba			
Controle	11,01 Cb	8,81 Ca	8,57 Ca			
		120 dias				
FIB	0,25 Aa	0,12 Aa	0,10 Aa			
MUC	0,09 Aa	0,09 Aa	0,06 Aa			
FD	4,42 Bc	3,10 Bb	1,71 Ba			
Controle	11.10 Cc	9.28 Cb	8.03 Ca			

Tabela 10. Teores solúveis de Cd^{2+} no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação em função do tipo de resíduos de sisal aplicados nos solos.

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e letra minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5%.

A solubilidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} nos solos com os resíduos FIB e MUC a partir de 30 dias de incubação (Tabela 10 e 11) foram reduzidas a teores menores que 0,5 mg kg⁻¹, resultados

que não representam risco ao meio ambiente e a saúde humana de acordo com os teores estabelecidos por Agências de Proteção Ambiental e pela Organização Mundial da Saúde (PRESTON *et al.*, 2014; JOSEPH *et al.*, 2019).

Para FIB e MUC, a solubilidade de Cd^{2+} variou de 0,10 a 0,49 mg kg⁻¹ e 0,06 a 0,16 mg kg⁻¹, respectivamente, sendo o PAe o solo com menor solubilidade de Cd^{2+} , seguido pelo SXe e pelo RLe. Em relação ao tratamento controle que apresentou teores solúveis de Cd^{2+} variando de 8,03 a 11,72 mg kg⁻¹, FIB e MUC reduziu em mais de 95% a solubilidade de Cd^{2+} no solo. Dessa forma, fica evidente que a estrutura e composição desses resíduos que apresentam maior área superficial e presença de poros expondo os grupamentos funcionais orgânicos facilitam os processos de adsorção, precipitação e reações de complexação dos metais pesados (AHMED *et al.*, 2016; JOSEPH *et al.*, 2019).

	Solos						
Desídues	RLe	SXe	PAe				
Residuos	30 dias						
	Cd disponível (mg kg ⁻¹)						
FIB	0,36 Ab	0,15 Aa	0,10 Aa				
MUC	0,16 Aa	0,12 Aa	0,08 Aa				
FD	1,31 Ba	1,41 Ba	1,24 Ba				
Controle	2,42 Ca	3,38 Cb	2,64 Ca				
		60 dias					
FIB	0,38 Aa	0,13 Aa	0,11 Aa				
MUC	0,17 Aa	0,13 Aa	0,07 Aa				
FD	1,32 Ba	1,26 Ba	1,22 Ba				
Controle	2,51 Ca	2,90 Cb	2,41 Ca				
		90 dias					
FIB	0,29 Aa	0,15 Aa	0,12 Aa				
MUC	0,17 Aa	0,14 Aa	0,11 Aa				
FD	1,33 Ba	1,17 Ba	1,17 Ba				
Controle	2,58 Cb	2,65 Cb	2,23 Ca				
		120 dias					
FIB	0,28 Ab	0,15 Aa	0,08 Aa				
MUC	0,17 Aa	0,15 Aa	0,08 Aa				
FD	1,36 Ba	1,26 Ba	1,19 Ba				
Controle	2,60 Cb	2,31 Cb	2,18 Ca				

Tabela 11. Teores solúveis de Pb^{2+} no solo aos 30, 60, 90 e 120 dias de incubação em função do tipo de resíduos de sisal aplicados nos solos.

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e letra minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5%.

Para FD, também observou-se redução na solubilidade do Cd²⁺, no entanto esses valores foram menores em relação aos demais resíduos de sisal, variando de 1,71 a 5,78 mg
kg⁻¹, percentuais acima de 50%. Além disso, observou que aos 120 dias, o FD apresentou os menores teores de Cd²⁺ solúveis indicando que pela estrutura e composição desse resíduo a interação do metal com grupos funcionais envolvidos nos processos de adsorção vai aumentando ao longo do tempo de incubação pela decomposição das fibras e exposição dos sítios de adsorção (SILVA, *et al.*, 2023).

Diferentemente do Cd^{2+} , o Pb^{2+} é um elemento que apresenta maior adsorção as partículas minerais do solo, conforme foi observado no tratamento controle, para todos os solos, onde os teores solúveis de Pb^{2+} foram cerca de 4 vezes menores em relação aos teores de Cd^{2+} solúvel. Dessa forma, podemos afirmar que em decorrência das propriedades intrínsecas ao íon Pb^{2+} (maior eletronegatividade, menor raio iônico hidratado e menor constante de hidrólise) ele apresenta menor risco de contaminação ambiental, principalmente do lençol freático (PARK *et al.*, 2016), no entanto, em solos arenosos e pouco desenvolvidos do ponto de vista pedológico o risco tende a ser maior, necessitando de técnicas como a biossorção para mitigação dos impactos ambientais (WANG *et al.*, 2019).

Os resíduos FIB e MUC promoveram maior redução na solubilidade de Pb^{2+} , que variou de 0,08 a 0,38 mg kg⁻¹ e 0,08 a 0,17 mg kg⁻¹, respectivamente, sendo os teores de Pb^{2+} solúvel no solo nessa ordem: PAe < SXe < RLe. Em relação ao tratamento controle que apresentou teores solúveis de Pb^{2+} variando de 2,18 a 3,38 mg kg⁻¹, FIB e MUC reduziu a solubilidade de Pb^{2+} no solo de 85 a 96%. Para FD, a solubilidade de Pb^{2+} variou de 1,17 a 1,41 mg kg⁻¹ redução de aproximadamente 45% aos 120 dias de incubação.

6.3.5 Parâmetros lignocelulósicos versus biodisponibilidade e solubilidade de Cd e Pb

A correlação de Spearman entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de sisal aplicados no solo, biodisponibilidade e solubilidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} no solo mostrou correlações positivas ou negativas e significativas entre as varáveis analisadas (Figura 10), confirmando a ocorrência da interação desses metais com grupos funcionais envolvidos nos processos de adsorção, que diminuem disponibilidade desses íons no solo e atenuam os impactos ambientais pela contaminação com metais pesados (NERIS *et al.*, 2019).



Figura 10. Correlação de Spearman entre parâmetros lignocelulósicos dos resíduos de sisal aplicados no solo, biodisponibilidade e solubilidade de metais. (a) Cádmio (Cd^{2+}) ; (b) Chumbo (Pb^{2+}) .

Os parâmetros de cinza, extrativo e lignina solúvel apresentaram correlação negativas tanto para a biodisponibilidade, quanto para a solubilidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} no solo. Esses componentes da estrutura lignocelulósica dos resíduos de sisal apresentam maior quantidade de poros e são mais solúveis permitindo maior interação entre grupos funcionais envolvidos nos processos de adsorção e os metais pesados (Kajeiou *et al.*, 2020).

Os conjuntos das celuloses (holocelulose, alfacelulose e hemicelulose) apresentaram correlação positiva para ambos os parâmetros, no entanto com alta significância $(p \le 0,01)$. Apenas os teores de lignina insolúvel no resíduos de sisal não se correlacionou com a biodisponibilidade e solubilidade de Cd²⁺ e Pb²⁺ no solo, o que pode ser explicado pela estrutura desses resíduos, no qual parte da lignina é constituinte de empacotamentos celulares em forma de feixes que compõem as fibras e fibrilas e isso reduz a interação dos grupos funcionais com os íons metálicos (SILVA *et al.*, 2023).

6.4 Conclusões

Os resíduos de sisal diminuem a disponibilidade e solubilidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} nos solos estudados, mais expressivamente sob a aplicação de FIB e MUC, os quais apresentam os menores teores dos metais. Além disso, os resíduos FIB e MUC, apresentam maior capacidade de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , enquanto FD apresenta a maior energia de ligação, que demonstra maior afinidade do metal aos sítios ligantes desse resíduo. Há uma forte correlação de Cd^{2+} e Pb^{2+} com os parâmetros lignocelulósicos dos resíduos, indicando que todos os constituintes poliméricos (exceto lignina insolúvel) são fatores importantes que afetam a disponibilidade de metais pesados no solo. Nossos resultados demonstram o grande potencial dos resíduos na atenuação dos impactos ambientais causados pela contaminação do solo com metais pesados e servirão de suporte para auxiliar em estratégias de recuperação de solos contaminados por Cd^{2+} e Pb^{2+} .

7 CONCLUSÃO GERAL

De forma geral, os resíduos de sisal proporcionaram redução na disponibilidade de $Cd^{2+} e Pb^{2+}$ no solo, mais expressivamente sob a aplicação de FIB e MUC, os quais atenuaram os sintomas de fitotoxidez e maximizaram o desenvolvimento de *Sorghum bicolor*. Os valores do FT e do FBC em *Sorgum b*. indicaram a alta eficiência dos resíduos em diminuir a disponibilidade dos metais pesados no solo. Observou-se uma forte correlação dos metais pesados com os parâmetros lignocelulósicos dos resíduos, indicando que todos os constituintes poliméricos (celulose, hemicelulose e lignina) são fatores importantes que afetam a disponibilidade de metais pesados no solo.

Com base em nossos resultados, podemos afirmar o grande potencial dos resíduos na atenuação dos impactos ambientais causados pela contaminação do solo com metais pesados. Dessa forma, em uma perspectiva futura, nossos resultados podem servir como base para auxiliar em estratégias de recuperação de solos contaminados por Cd²⁺ e Pb²⁺.

REFERÊNCIAS

ABDOLALI, A.; GUO, W.S.; NGO, H. H.; CHEN, S.S.; NGUYEN, N. C.; TUNG, K. L. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 57-66, 2014.

ABOU-ALY, H. E.; YOUSSEF, A. M.; EL-MEIHY, R. M.; TAWFIK, T. A.; EL-AKSHAR, E. A. Evaluation of heavy metals tolerant bacterial strains as antioxidant agents and plant growth promoters. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, p. 101-110, 2019.

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Instituto Agronômico, Campinas, 2001.

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; CHEN, M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 836-851, 2016.

ALASWAD, S. O.; LAKSHMI, K. B.; SUDHA, P. N.; GOMATHI, T.; ARUNACHALAM, P. Toxic heavy metal cadmium removal using chitosan and polypropylene based fiber composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 1809-1824, 2020.

ALLEONI, L. R. F; MELLO, J. W. V; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. F; ALLEONI, L. R. F. (ed). Química e mineralogia do solo: Aplicações. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Parte II. v.2, p.69-129.

ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; NOVO-GRADAC, K. J. MINTEQA2/PRODEF2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. United States Environmental Protection Agency Report No. EPA/600/3-9//02/. U.S.Govt. Printing Office, 1991.

ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 1995. 368 p.

ALVES, M. O.; SANTIAGO, E. G. Tecnologia e relações sociais de produção no setor sisaleiro nordestino. **Econômica do Nordeste**, v. 37, p. 368-381, 2006.

ANTONANGELO, J. A.; ZHANG, H. Heavy metal phytoavailability in a contaminated soil of northeastern Oklahoma as affected by biochar amendment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 33582-33593, 2019.

ANTONIADIS, V; ROBINSON, J. S; ALLOWAY, B. J. Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field. **Chemosphere**, v .71, p. 759-764, 2008.

APOLINARIO, A. C.; CARVALHO, E. M.; DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, P. C. D.; CONVERTI, A.; PESSOA JR, A.; SILVA J. A. Extraction, isolation and characterization of inulin from Agave sisalana boles. **Industrial Crops & Products**, v. 108, p. 355-362, 2017.

ARALDI, R. P.; SANTOS, M. O.; BARBON, F. F.; MANJERONA, B. A.; MEIRELLES, B. R.; OLIVEIRA NETO, P.; SILVA JÚNIOR, P. I.; SANTOS, L.; CAMARGO, I. C. C.; SOUZA, E. B. Analysis of antioxidant, cytotoxic and mutagenic potential of Agave sisalana Perrine extracts using Vero cells, human lymphocytes and mice polychromatic erythrocytes. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 98, p. 873-885, 2018.

AYANGBENRO, A. S. e BABALOLA, O. O. A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, p. 1-16, 2017.

AYDINALP, C; MARINOVA, S. Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.12, p. 629-633, 2003.

BAKER, A. J. M.; McGRATH, S. P.; SODOLI, C. M. D.; REEVES, R. D. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metalaccumulating plants. **Resources, Conservation and Recycling, Amsterdam**, v. 11, p. 41-49, 1994.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian **Journal of Chemistry**, v. 4, p.361-377, 2011.

BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2282-2287, 2010.

BENDJEFFAL, H.; DJEBLI, A.; MAMINE, H.; METIDJI, T.; DAHAK, M.; REBBANI,N.; BOUHEDJA, Y. Effect of the chelating agents on bio-sorption of hexavalent chromium using Agave sisalana fibers. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26 p. 984-992, 2018.

BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; KUMPIENE, J.; PARK, J.; MAKINO, T.; KIRKHAM, M. B.; SCHECKEL, K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 141-166, 2014.

CAI, L. M; ZHEN, C. X; JIAN, Y. Q; ZHI, Z. F; TING, S. X. Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near Tonglushan mine in Hubei, China. **Chermosphere**, v. 127, p. 127-135, 2015.

CAMPOS, R. Sorção de metais pesados em resíduos orgânicos e biocarvões e sua aplicação na remediação de solo com teores anômalos de Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, 2017.

CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; McBRIDE, M. B.; HAY, A. G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8877-8884, 2011.

COMPAORE, W. F.; DUMOULIN, A.; ROUSSEAU, D. P. L. Trace element content in cereals from a gold mining site in Burkina Faso and intake risk assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 248, p. 109-119, 2019.

EL-MEIHY, R. M.; ABOU-ALY, H. E.; YOUSSEF, A. M.; TEWFIKE, T. A.; EL-ALKSHAR,

E. A. Efciency of heavy metals-tolerant plant growth promoting bacteria for alleviating heavy metals toxicity on sorghum. **Environmental and Experimental Botany**, v. 162, p. 295-301, 2019.

FARRELL, M.; JONES, L. D. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil. Journal of Hazardous Materials. Gwynedd, v. 175, p. 575-582, 2010.

FAYIGA, A. O; SAHA, U; MA, L. Q. Chemical and physical characterization of lead in three shooting range soils in Florida. Chemical Speciation e Bioavailability, v. 23, p. 163-169, 2011. FERREIRA, D. F. Sisvar: A computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, p. 1039-1042, 2011.

FURLAN, F. L.; CONSOLIN FILHO, N.; CONSOLIN, M. F. B.; GONÇALVES, M. S.; VALDERRAMA, P.; GENENA, A. K. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Revista Ambiente &** Água, v. 13, p. 1-12, 2018.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: Klute A (ed) Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. **Madison, Soil Science Society of America**, pp 383-412, 1986.

GHOSH, K. e INDRA, N. Cadmium treatment induces echinocytosis, DNA damage, inflammation, and apoptosis in cardiac tissue of albino Wistar rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 59, p. 43-52, 2018.

GHOSH, M.; SINGH, S. P. A comparative study of cadmium phytoextraction by accumulator and weed species. **Environmental Pollution**, v. 133, p. 365-371, 2005.

GILLER, K.; WITTER, E.; MCGRATH, S. P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 30, p. 1389-1414, 1998.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen KV, Ludwig CH (Ed) Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. Wiley-Interscience, **New York**, pp 241-266, 1971.

GOMES, H. I.; DIAS-FERREIRA, C.; RIBEIRO, A. B. Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-Contaminated soils and sediments and obstacles for full-Scale application. **Science of The Total Environment**, v. 445-446, p. 237-260, 2013.

HE, Z.; YANG, X.; BALIGAR, V. C.; ZHANG, T.; STOFFELLA, P. J. Heavy metal contamination of soils: Sources, indicators, and assessment. **Journal of Environmental Indicators**, v. 9, p. 17-18, 2015.

HOODA, P. S; ALLOWAY, B. J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. **Geoderma**, v. 84, p. 121-134, 1998.

HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. **Chemosphere**, v. 92, p. 1450-1457, 2013.

HU, B. F.; CHEN, S. C.; HU, J.; XIA, F.; XU, J. F.; LI, Y.; SHI, Z. Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution. **Plos one**. v. 12, p. 1-13, 2017.

HUANG, H., ZHANG, S., WU, N., LUO, L.; CHRISTIE, P. Influence of Glomus etunicatum/Zea mays mycorrhiza on atrazine degradation, soil phosphatase and dehydrogenase activities, and soil microbial community structure. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, p. 726-734, 2009.

IBGE. Produção Agrícola Municipal 2022. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. Disponível em: https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/12040. Acesso em: 23 de setembro de 2023.

IPECE. Perfil Básico Municipal de Caririaçu (2009). Instituto de pesquisa e estratégia econômica do Ceará https://www.ipece.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2018/09/Caririacu_2009.pdf>. Acessado em 02 de Maio de 2022.

IPECE. Perfil Básico Municipal de Pentecoste (2012). Instituto de pesquisa e estratégia econômica do Ceará https://www.ipece.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/01/Quixada.pdf. Acessado em 02 de Maio de 2022.

IZADIYAR, M. H.; YARGHOLI, B. Study of Cadmium Absorption and Accumulation in Different Parts of Four Forages. American-Eurasian Journal Agricutural & Environment Science, v. 9, p. 231-238, 2010.

JAMES, G.; WITTEN, D.; HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R. An Introduction to Statistical Learning: with Applications in R. **New York: Springer**, 2021.

JOLLIFFE, I. T.; CADIMA, J. Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions A., Royal Society*, pp 374, 2016.

JOSEPH, L.; JUN, B-M.; FLORA, J. R. V.; PARK, C. M. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. **Chemosphere**, v. 229, p. 142-159, 2019.

KAJEIOU, M.; ALEM, A.; MEZGHICH, S.; AHFIR, N. D.; MIGNOT, M.; DEVOUGE-BOYER, C.; PANTET, A. Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers. **Chemosphere**, v. 260, p. 127505-127515, 2020.

KANKIA, H. I. e ABDULHAMID, Y. Determination of accumulated heavy metals in benthic invertebrates found in Ajiwa Dam, Katsina State, Northern Nigeria. **Archives of Applied Science Research**, v. 6, p. 80-87, 2014.

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. 1-19, 2016.

KIDD, P.; BARCELO, J.; BERNAL, M. P.; NAVARI-IZZO, F.; POSCHENRIEDER, C.; SHILEV, S.; CLEMENTE, R.; MONTERROSO, C. Trace element behaviour at the root–soil interface: Implications in phytoremediation. **Environmental and Experimental Botany**, v.

67, p. 243-259, 2009.

KOłODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of Sorption and Desorption Studies of Heavy Metal Ions From Biochar and Commercial Active Carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353-363, 2017.

LEGUIZAMO, M. A. O.; GÓMEZ, W. D. F.; SARMIENTO, M. C. G. Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals, spotlight on wetlands - A review. **Chemosphere**, v. 168, p. 1-18, 2016.

LI, C.; ZHOU, K.; QIN, W.; TIAN, C.; QI, M.; YAN, X.; HAN, W. A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 28 p. 380-394, 2019.

LI, N. Y.; LI, Z. A.; ZHUANG, P.; ZOU, B.; MCBRIDE, M. Cadmium uptake from soil by maize with intercrops. **Water, Air, Soil and Pollution**, v. 199, p. 45-56, 2009.

LI, N; KANG, Y; PAN, W; ZENG, L; ZHANG, Q; LOU, J. Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. **Science of the Total Environment**, v. 521-522, p. 144-151, 2015.

LIU, L. W.; LI, W.; SONG, W. P.; GUO, M. X. Remediation techniques for heavy metal -Contaminated soils: Principles and applicability. **Science of The Total Environment**, v. 633, p. 206-219, 2018.

LOPES, G; COSTA, E. T. S; PENIDO, E. S; SPARKS, D. L; GUILHERME, L. R. G Binding intensity and metal partitioning in soils affected by mining and smelting activities in Minas Gerais, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 13442-13452, 2015.

LU, H; LI, Z; FU, S; GASGÓ, G; PAZ-FERREIRO, J. Combining phytoextraction and biochar addition improves soil biochemical properties in a soil contamined. **Chermosphere**, v. 119, p. 209-216, 2015.

MALISSIOVA, E.; SOULTANI, G.; KOGIA, P.; KOUREAS, M.; HADJICHRISTODOULOU, C. H. Analysis of 20 year data for the assessment of dietary exposure to chemical contaminants in the region of Thessaly, Greece. **Food Control**, v. 136, p. 108-127, 2022.

MARCHIOL, L.; FELLET, G.; PEROSA, D.; ZERBI, G. Removal of trace metals by Sorghum bicolor and Helianthus annuus in a site polluted by industrial wastes: a field experience. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 45, p. 379-387, 2007.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R.; Caracterização química e estrutural de fibras de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 40-46, 2009.

McBRIDE, M.B. Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils. In: Stewart, B.A., Ed., Advances in Soil Science, Springer-Verlag, **New York**, v. 10, p. 1-47, 1989.

MELO, L. C. A.; SILVA, E. B.; ALLEONI, L. R. F. Transfer of cadmium and barium from soil to crops grown in tropical soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1939-1949, 2014.

MEMOLI, V.; ESPOSITO, F.; DE MARCO, A.; ARENA, C.; VITALE, L.; TEDESCHI, A.; MAGLIULO, V. Metal compartmentalization in different biomass portions of Helianthus annuus L. and Sorghum bicolor L. grown in an agricultural field inside an urban fabric. **Applied Soil Ecology**, v. 121, p. 118-126, 2017.

MIERZWA-HERSZTEK, M.; GONDEK, K. Speciation of Cd and Pb in the soil after the biochar application. **Polish Journal of Agronomy**, v. 24, p. 9-15, 2016.

MOLLON, L. C.; NORTON, G. J.; TRAKALB, L.; MORENO-JIMENEZC, E.; ELOUALIC,F.Z.; HOUGHE, R.L.; BEESLEY, L. Mobility and toxicity of heavy metal(loid)s arising from contaminated wood ash application to a pasture grassland soil. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 419-427, 2016.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. Embrapa Algodão, Campina Grande, 2010, 54 p.

MURATOVA, A.; LYUBUN, Y.; GERMAN, K.; TURKOVSKAYA, O. Effect of cadmium stress and inoculation with a heavy-metal-resistant bacterium on the growth and enzyme activity of Sorghum bicolor. **Environment Science Pollution Research**, v. 22, p. 16098-16109, 2015.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphorus in natural waters. **Anal Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; SILVA, E. G. P.; VELASCO, F. G. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404-420, 2019.

OLIVEIRA, C. M. B.; GATIBONI, L. C.; MIQUELLUTI, D. J.; SMYTH, T. J.; ALMEIDA, J. A. Capacidade máxima de adsorção de fósforo e constante de energia de ligação em latossolo bruno em razão de diferentes ajustes do modelo de Langmuir. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1805-1815, 2014.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 171-181, 2003.

PANDIAN, S.; KASUNATHAN, R.; RATHINAPRIYA, P.; RENCY, A. S.; SATISH, L.; RAMESH, M. Physiologicaland biochemical changes in sorghum under combined heavy metal stress: An adaptive defence against oxidative stress. **Biocatalysis and Agricultural**

Biotechnology, v. 29, p. 101830-101841, 2020.

PARK, J.; OK, Y. S.; KIN, S.; CHO, J.; HEO, J.; DELAUNE, R. D.; SEO, D. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, [s.l.], v. 142, p.77-83, 2016.

PENIDO, E. S.; MARTINS, G. C.; MENDES, T. B. M.; MELO, L. C. A.; GUIMARÃES, I. R.; GUILHERME, L. R. G. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 326-333, 2019.

PESSOA, F. E. P.; CAMPOS, J. N. B. Ciclo diário de precipitações pluviais em intervalos de cinco minutos no município de Fortaleza. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 30, p. 195-204, 2015.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S.; SILVA, W. R.; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

PUGA, A. P.; ABREU, C. A.; MELO, L. C. A.; BEESLEY, L. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 86-93, 2015.

RAJAIE, M.; KARIMIAN, N.; MAFTOUN, M.; YASREBI, J.; ASSAD, M. T. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. **Geoderma**, v. 136, p. 533-541, 2006.

ROMEH, A. A. Potential risks from the accumulation of heavy metals in canola plants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 52529-52546, 2021.

SANTOS, P. F.; NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; VELASCO, F. G.; TOKUMOTO, M. S.; CRUZ, R. S. Chemical modification of four lignocellulosic materials to improve the Pb2+ and Ni2+ ions adsorption in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103363-103372, 2019.

SANTOS, W. N. L.; CAVALCANTE, D. D.; SILVA, E. G. P.; VIRGENS, C. F.; DIAS, F. S. Biosorption of Pb (II) and Cd (II) ions by Agave sisalana (sisal fiber). **Microchemical Journal**, v. 97, p. 269-273, 2011.

SAS INSTITUTE INC. SAS University edition virtual application. Cary, North Caroline, 2015.

SCHNEIDER, A.; NGUYEN, V. X.; VIALA, Y.; CORNU, J. Y.; STERCKEMAN, T.; NGUYEN, C. A method to determine the soil-solution distribution coefficients and the concentrations for the free ion and the complexes of trace metals: Application to cadmium. **Geoderma**, v. 346, p. 91-102, 2019.

SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, 2009, 627 p.

SILVA, M. G.; GARCIA, K. G. V.; MATTOS, A. L. A.; PEREZ, E. H.; MARTINS, T. S.; SOUZA, L. F. R. A.; PINTO, A. M. C.; ESCOBAR, M. E. O. Reduction of Cd2+ and Pb2+ bioavailability in contaminated soil treated with sisal residues (*Agave sisalana*), **Water Air Soil Pollut**, v. 234, p. 111-128, 2023.

SONG, B.; ZENG, G. M.; GONG, J. L.; LIANG, J.; XU, P.; LIU, Z. F.; ZHANG, Y.; ZHANG, C.; CHENG, M.; LIU, Y.; YE, S. J.; YI, H.; REN, X. Y. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. **Environment International**, v. 105, p. 43-55, 2017.

SOUDEK, P.; PETROVÁ, S.; VANKOVÁ, R.; SONG, J.; VENEK, T. Accumulation of heavy metals using Sorghum sp. **Chemosphere**, v. 104, p. 15-24, 2014.

TAPPI T 204 cm-97 (1997) Solvent extractives of wood and pulp. https://www.tappi.org/content/sarg/t204.pdf. Acessado em 01 de Outubro de 2019.

TAPPI T 222 om-02 (2002) Acid-insoluble lignin in wood and pulp. https://www.tappi.org/content/SARG/T222.pdf. Acessado em 01 de Outubro de 2019.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. Manual de métodos de análise de solo. Embrapa, Distrito Federal, 2017, 574 p.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THREEPANICH, A.; PRAIPIPAT, P. Powdered and beaded lemon peels-doped iron (III) oxide-hydroxide materials for lead removal applications: Synthesis, characterizations, and lead adsorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106007-106019, 2021.

VAN HERWIJNEN, H. R.; HUTCHINGS, T. R.; AL-TABBAA, A.; MOFFAT, A. J.; JOHNS, M. L.; OUKI, S. K. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. **Environmental Pollution**, v. 150, p. 347-354, 2007.

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURÃES, L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. Advances in Colloid and Interface Science, v. 237, p. 28-42, 2016.

VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Effect of ageing on the availability of heavy metals in soils amended with compost and biochar: evaluation of changes in soil and amendment properties. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 20619-20627, 2016.

VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils. **Chemosphere**, v. 119, p. 190-198, 2015.

WANG, F.; JI, R.; JIANG, Z.; CHEN, W. Species-dependent effects of biochar amendment on bioaccumulation of atrazine in earthworms. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 241-247, 2014.

WANG, F.; ZHANG, S.; CHENG, P.; ZHANG, S.; SUN, Y. Effects of soil amendments on heavymetal immobilization and accumulation bymaize grown in a multiple-metal-contaminated soil and their potential for safe crop production. **Toxics**, v. 8, p. 112-128, 2020.

WANG, Y.; ZHONG, B.; SHAFI, M.; MA, J.; GUO, J.; WU, J.; YE, Z.; LIU, D. JIN, H. Effects of biochar on growth, and heavy metals accumulation of moso bamboo (Phyllostachy pubescens), soil physical properties, and heavy metals solubility in soil. **Chemosphere**, v. 219, p. 510-516, 2019.

WILLEY, N. Phytoremediation. Methods and Reviews. Humana Press, Inc Totowa, Nova Jersey, 2007.

XING, J.; LI, L.; LI, G.; XU, G. Feasibility of sludge-based biochar for soil remediation: Characteristics and safety performance of heavy metals influenced by pyrolysis temperatures. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 180, p. 457-465, 2019.

ZALIDIS, G; BARBAYIARINIS, N; THEODORA MATSI. Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios delta of northern Greece. **Communications in Soil Science and Plant Analusis**, v. 30, p. 817-827, 1999.

ZENG, X.; ZOU, D.; WANG, A.; ZHOU, Y.; LIU, Y.; LI, Z.; LIU, F.; WANG, H.; ZENG, Q.; XIAO, Z. Remediation of cadmium-contaminated soils using Brassica napus: Effect of nitrogen fertilizers. **Journal of Environmental Management**, v. 255, p. 109855-109865, 2020.

ZHOU, Y.; HAYNES, R. J. A comparison of organic wastes as bioadsorbents of heavy metal cations in aqueous solution and their capacity for desorption and regeneration. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, n. 4, p. 1137-1148, 2012.

ZHUANG, P; LU, H; LI, Z; ZOU, B; McBRIDE, M. B. Multiple Exposure and Effects Assessment of Heavy Metals in the Population near Mining Area in South China. **Plos One**, v. 9, p. 484-495, 2014.

APÊNDICE A – MANUSCRITO REFERENTE AO CAPÍTULO 1 DO TRABALHO DE TESE PUBLICADO NA REVISTA WATER AIR SOIL POLLUTION

Water Air Soil Pollut (2023) 234:111 https://doi.org/10.1007/s11270-023-06140-y



Reduction of Cd²⁺ and Pb²⁺ Bioavailability in Contaminated Soil Treated with Sisal Residues (Agave sisalana)

Mateus Guimarães da Silva[®] · Kaio Gráculo Vieira Garcia[®] · Adriano Lincoln Albuquerque Mattos[®] · Edier Humberto Perez[®] · Thais da Silva Martins[®] · Luis Felipe Rodrigues de Aquino Sousa[®] · Antônio Marcos da Costa Pinto[®] · Maria Eugenia Ortiz Escobar

Received: 7 November 2022 / Accepted: 27 January 2023 / Published online: 7 February 2023 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2023

Abstract Biosorption is a technique that uses materials of biological origin to accumulate contaminants and represents an alternative for the treatment of soils contaminated by heavy metals. In our study, we analyzed the bioavailability of Cd^{2+} and Pb^{2+} in an Alfisol after the application of sisal residues (*Agave sisalana*) and related the adsorption of these ions with the characteristics of the residues. In a greenhouse experiment, we exposed the *Sorghum bicolor* plants to different types (mucilage (MUC), fibrils (FIB), and fiber dust (FD)) and levels of residues of sisal (0.0, 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0% w/w) for 60 days.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at https://doi.org/10.1007/s11270-023-06140-y.

M. G. da Silva · K. G. V. Garcia · T. da Silva Martins · L. F. R. de Aquino Sousa · A. M. da Costa Pinto · M. E. O. Escobar (⊠) Soil Sciences Department, Federal University of Ceará, Avenida Mister Hull, 2977, CEP 60440-554, Fortaleza, CE, Brazil e-mail: mariaeugenia@ufc.br

M. G. da Silva e-mail: mateusgui14@gmail.com

K. G. V. Garcia e-mail: kaiovieira@ufc.br

T. da Silva Martins e-mail: thais.martinns@hotmail.com

L. F. R. de Aquino Sousa e-mail: luis.felipe@msn.com The application of FIB and MUC residues in the soil was able to reduce by up to 40% the available levels of Cd^{2+} and Pb^{2+} in the soil solution, regardless of the applied dose. In addition to the lower levels and accumulations of Cd in the roots and shoots, the application of residues increased dry mass of the plants. On the other hand, plants grown in soil contaminated by Pb^{2+} and which received application of the residues did not show symptoms of phytotoxicity; this is justified by the lower content and accumulation of Pb^{2+} in the plants that had a translocation factor < 1. Cd^{2+} was strongly correlated with all lignocellulosic parameters, while Pb^{2+} showed a lower correlation. Our results suggest that the application of residues decreases the availability of Cd^{2+} and Pb^{2+} in the soil

A. M. da Costa Pinto e-mail: marcosubr750@gmail.com

A. L. A. Mattos Embrapa Tropical Agroindustry, R. Dra. Sara Mesquita, 2270, CEP 60511-110, Fortaleza, CE, Brazil e-mail: adriano.mattos@embrapa.br

E. H. Perez Research Group on Agro-Chemistry, Department of Chemistry, University of Cauca, 3 No. 3N-100, Popayán 190002, Colombia e-mail: ehperez@unicauca.edu.com