



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA**

**USO COMBINADO DE BIOCHAR E FOSFATOS DE ROCHA NA
DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO E METAIS PESADOS:
UMA META-ANÁLISE**

RHAILA DA SILVA RODRIGUES VIANA

**BRASÍLIA, DF
Fevereiro de 2023**

RHAILA DA SILVA RODRIGUES VIANA

**USO COMBINADO DE BIOCHAR E FOSFATOS DE ROCHA NA
DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO E METAIS PESADOS:
UMA META-ANÁLISE**

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheira Agrônoma.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo

**BRASÍLIA, DF
Fevereiro de 2023**

VIANA, Rhaila da Silva Rodrigues
Uso combinado de biochar e fosfatos de rocha na
disponibilidade de fósforo e metais pesados: uma meta-análise/
Rhaila da Silva Rodrigues Viana; orientador Cícero Célio de
Figueiredo. – Brasília, 2023.
57 p. : il.

Monografia (Graduação – Agronomia) – Universidade de
Brasília, 2023.

1. Biochar. 2. Fosfatos de rocha. 3. Metais pesados. 4. Fósforo.
I. Figueiredo, Cícero Célio de, orient. II. Dr.

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: Rhaila da Silva Rodrigues Viana

Título: Uso combinado de biochar e fosfatos de rocha na disponibilidade de
fósforo e metais pesados: uma meta-análise

Ano: 2023

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias dessa monografia e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva-se a outros direitos de publicação, e nenhuma parte desse relatório pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

RHAILA DA SILVA RODRIGUES VIANA

**USO COMBINADO DE BIOCHAR E FOSFATOS DE ROCHA NA
DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO E METAIS PESADOS:
UMA META-ANÁLISE**

Monografia apresentada no dia 16 de fevereiro de 2023 à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV) da Universidade de Brasília (UnB), como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para obtenção do título de Engenheira Agrônoma.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo
Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária – Universidade de Brasília
Orientador

MSc. Jhon Kenedy Moura Chagas
Universidade de Brasília
Examinador

Dra. Larissa Gomes Araújo Tormen
Instituto Phytus
Examinadora

Dedico este trabalho a Deus, meu Salvador:

*“[...] ao Deus único e sábio seja dada glória,
por meio de Jesus Cristo, pelos séculos dos
séculos. Amém.”*

Romanos 16:27

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus;

À minha mãe, Tatiana, por sempre me incentivar a realizar os meus sonhos e levantar meu ânimo sempre que a jornada se fez exaustiva;

Ao meu irmão de 3 anos de idade, Davi, por entender (às vezes) que eu precisava estudar para conseguir um emprego, ganhar dinheiro e comprar brinquedos;

Ao meu avô Jonas, minha avó Luiza, meu padrasto Maurício, meu pai Robson;

À toda minha família que tanto amo e cujos nomes não caberiam nestes agradecimentos;

Ao Guilherme, pela companhia e auxílio em diversos momentos;

À Débora, pela amizade que fizemos na UnB e pelos churros e pavês;

Ao meu orientador, professor Dr. Cícero Célio de Figueiredo por me auxiliar nessa jornada e sempre apresentar soluções e sugestões para que eu chegasse a um bom resultado;

Ao Jhon Kenedy, por auxiliar com o mapa deste trabalho;

À Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV-UnB) e ao corpo docente com o qual muito aprendi ao longo desses anos;

Aos meus colegas do estágio na Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB);

Ao professor Tatsuya Nagata do Instituto de Ciências Biológicas (IB-UnB), por todo o conhecimento em biologia molecular que adquiri em seu laboratório;

Aos meus amigos e pessoas próximas que me encorajam neste percurso, e àqueles que entenderam a minha ausência em alguns momentos, deixo os meus mais sinceros agradecimentos.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Uso combinado de biochar e fosfatos de rocha na disponibilidade de fósforo e metais pesados: uma meta-análise

Biochar (BC) e fosfatos de rocha (PR) são fontes alternativas de nutrientes com múltiplos benefícios para uma agricultura sustentável. A combinação desses dois insumos tem sido feita com dois principais propósitos: a disponibilização de fósforo (P) ao solo e a remediação de metais pesados contaminantes. Os benefícios e riscos do uso combinado de BC e PR (BC+PR) ainda precisam ser melhor demonstrados considerando as características das matérias-primas, tipos de solo, condições experimentais e contextos geoclimáticos. Nesta meta-análise, 290 estudos foram revisados, e 27 artigos foram selecionados. Dos estudos selecionados, foram realizadas 514 combinações pareadas dos efeitos do uso exclusivo e combinado de BC e PR sobre a extração e a disponibilidade de metais pesados (Cd e Pb) e 251 combinações pareadas para o teor de P no solo. Os resultados do presente estudo confirmam a capacidade desses materiais em remediar Cd e Pb, além de aumentar a disponibilidade de P no solo. Em média, BC, PR e BC+PR reduziram a disponibilidade de Cd em 53,65%, 64,84% e 59,84%, respectivamente. Os teores disponíveis de Pb também foram reduzidos em 72,89% (BC), 79,71% (PR) e 21,82% (BC+PR). De maneira geral, os teores de P apresentaram maior variabilidade do que metais pesados, destacadamente em estudos realizados em laboratório. Apesar disso, o uso combinado de BC e PR, em casa de vegetação, aumentou a disponibilidade de P no solo, sendo influenciada pelo pH do solo e pelo clima local. Assim, em solos com pH <5,5 se observaram médias de aumento de P de 29,75% (BC) e 203,43% (BC+PR), enquanto em solos com pH ≥5,5 o aumento de P foi de 79,03% (BC+PR). Em condição de clima tropical a combinação BC+PR aumentou os teores de P, sendo 236,08% maior do que o controle. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que os insumos analisados têm características multifuncionais e podem ser utilizados tanto para o fornecimento de P ao solo quanto para a remediação de metais pesados.

Palavras-chave: biochar, fosfatos de rocha, metais pesados, fósforo.

ABSTRACT

Combined use of biochar and phosphate rocks on phosphorus availability and heavy metals: a meta-analysis

Biochar (BC) and phosphate rocks (PR) are alternative sources of nutrients with multiple benefits for sustainable agriculture. The combination of these two inputs has been made with two main purposes: the availability of phosphorus (P) to the soil and the remediation of heavy metal contaminants. The benefits and risks of using BC and PR (BC+PR) together still need to be better demonstrated, considering the characteristics of the raw materials, soil types, experimental conditions, and geoclimatic contexts. In this meta-analysis, 290 studies were reviewed and 27 articles were selected. Of the selected studies, 514 paired combinations of the effects of exclusive and combined use of BC and PR on the extraction and availability of heavy metals (Cd and Pb) were carried out and 251 paired combinations for P soil content. The results of this study confirm the capacity of these materials to remediate Cd and Pb, as well as to increase P availability in the soil. On average, BC, PR and BC+PR reduced the availability of Cd by 53.65%, 64.84%, and 59.84%, respectively. The available levels of Pb were also reduced by 72.89% (BC), 79.71% (PR), and 21.82% (BC+PR). In general, the P contents showed greater variability than heavy metals, particularly in laboratory studies. Nevertheless, the combined use of BC and PR, in greenhouse conditions, increased the availability of P in the soil, being influenced by the soil pH and local climate. Thus, in soils with pH <5.5, the average increase in P was 29.75% (BC) and 203.43% (BC+PR), while in soils with pH ≥5.5, the increase in P was 79.03% (BC+PR). In tropical climate conditions, the combination BC+PR increased P levels, being 236.08% greater than the control. From the results obtained, it can be concluded that the analysed inputs have multifunctional characteristics and can be used both for the supply of P to the soil and for the remediation of heavy metals.

Keywords: biochar, phosphate rocks, heavy metal, phosphorus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Síntese do biochar combinado com fosfato de rocha.....	18
Figura 2. Mapa: Estudos considerados nesta meta-análise	29
Figura 3. Distribuições percentuais	30
Figura 4. BC, PR e BC+PR: Disponibilidade de Cd e Pb.	31
Figura 5. BC, PR e BC+PR: Fração trocável de Cd e Pb.....	33
Figura 6. BC, PR e BC+PR: Fração redutível de Cd e Pb.....	35
Figura 7. BC, PR e BC+PR: Fração oxidável de Cd e Pb	36
Figura 8. BC, PR e BC+PR: Fração de Cd e Pb ligada a carbonatos	37
Figura 9. BC, PR e BC+PR: Fração residual de Cd e Pb.....	38
Figura 10. BC, PR e BC+PR: P-lábil e P não-lábil em solos	39
Figura 11. BC, PR e BC+PR: Teor de P do solo por tipo de experimento.....	40
Figura 12. BC, PR e BC+PR: Teor de P do solo por condição climática.....	41
Figura 13. BC, PR e BC+PR: Teor de P por pH do solo.	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. A importância do fósforo para cultivos agrícolas em solos brasileiros e a disponibilidade de fertilizantes fosfatados	16
3.2. Biochar, fosfatos de rocha e hidroxiapatitas: uma visão geral	18
3.3. A utilização de biochar, fosfatos de rocha e hidroxiapatitas como materiais remediadores de cádmio e chumbo	21
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1. Fonte de dados	25
4.2. Coleta de dados	25
4.3. Categorização dos dados	27
4.4. Meta-análise	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Análise descritiva dos resultados	29
5.2. Disponibilidade de cádmio e chumbo	30
5.3. Fração trocável de cádmio e chumbo	32
5.4. Fração redutível de cádmio e chumbo	34
5.5. Fração oxidável de cádmio e chumbo	35
5.6. Fração de cádmio e chumbo ligada a carbonatos	37
5.7. Fração residual de cádmio e chumbo	38
5.8. Teor de fósforo no solo	38
6. CONCLUSÕES	44
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

O biochar (BC) é um material rico em carbono, produzido a partir da pirólise de matéria orgânica sob ausência ou condições limitadas de oxigenação (LEHMANN et al., 2011). A utilização do BC como melhorador de solo é amplamente reportada (WANG; WANG, 2019) e o seu potencial de remediação de metais pesados (MP) tem sido de notória relevância ambiental (BEESLEY et al., 2011; XU et al., 2013; ZHANG et al., 2013). As características físico-químicas do BC, como elevada área superficial, estrutura porosa e presença de diferentes grupos funcionais, tornam este material um promissor remediador *in situ* de MP (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011; LI et al., 2017; LU et al., 2012).

A presença de MP em solos pode ser natural, caso em que são derivados do próprio material de origem do solo (HE; YANG; STOFFELLA, 2005). No entanto, atividades antrópicas, como industrialização, mineração, aplicação de fertilizantes de alta solubilidade e indústria de combustíveis, têm aumentado o nível desses contaminantes no meio ambiente (ALLAN et al., 2015). A presença de MP no meio ambiente tem sido uma preocupação global (WHO, 2019), pois estes contaminantes persistem no meio ambiente, têm alta mobilidade no solo, causam toxidez às plantas cultivadas e podem causar sérios problemas à saúde humana devido a sua presença nos alimentos (HE; YANG; STOFFELLA, 2005; XU et al., 2013).

Devido aos efeitos deletérios advindos da exposição aos MP, a possibilidade de inserção desses elementos na cadeia alimentar é preocupante, sendo necessário o desenvolvimento de novas técnicas de remediação que diminuam a biodisponibilidade de MP no meio ambiente e sejam viáveis de se aplicar em larga escala (BASHIR et al., 2018a; GAO et al., 2019; CHEN et al., 2021a; RIZWAN et al., 2020). Em estudos sobre a remediação de MP pela aplicação de BC, os dois MP mais críticos são cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Em estudos prévios, o BC demonstrou ser um remediador eficaz ao diminuir as formas biodisponíveis desses elementos, diminuir as suas taxas de lixiviação e os adsorver em meio aquoso (HOUBEN; EVRARD; SONNET, 2013; ZHOU et al., 2022; WU et al., 2022).

Diversos materiais e processos têm sido investigados para aumentar o potencial de remediação do BC, principalmente, pelo aumento da capacidade de adsorção de MP (BASHIR et al., 2018c; ZHANG et al., 2021b; VIMAL et al., 2022).

Nesse sentido, os minerais ricos em fósforo (P) têm sido umas das opções nas quais se observa a viabilidade de aplicação em larga escala e a capacidade de remediação de MP contaminantes (LIANG et al., 2014; DANG et al., 2020; HUSSAIN et al., 2022). Em solo, além do potencial remediador, materiais ricos em P contribuem para o suprimento das exigências de P pelos cultivos agrícolas (CHRISTIANSEN et al., 2020; RAFAEL et al., 2020). Estima-se que, para suprir a demanda de P da agricultura, são consumidas mundialmente 48.975 kt de P_2O_5 , destas 445 kt de P_2O_5 são provenientes da aplicação direta de fosfato de rocha (PR) (IFASTAT, 2020). A dupla aptidão dos materiais fosfatados é uma característica que torna estes materiais promissores na remediação de Cd e Pb e no fornecimento de P, sobretudo em solos agricultáveis (YANG et al., 2016b; CUI et al., 2022).

Atualmente, os fertilizantes fosfatados solúveis são imprescindíveis para a manutenção da produção agrícola mundial. No entanto, também são recursos de preço volátil, sua produção resulta em impacto ambiental, podendo, ainda, ser influenciados pelo cenário geopolítico (WITHERS et al., 2018). Assim, a utilização de fontes alternativas de P de menor custo é positiva para a agricultura de base sustentável, especialmente aquela realizada por pequenos agricultores (AVORNYO et al., 2021; TUMBURE et al., 2020).

O PR é a principal matéria-prima utilizada para a produção de fertilizantes fosfatados (BOLAN; HEDLEY; LOGANATHAN, 1993). Nas fontes naturais de fosfato, as apatitas correspondem a cerca de 95% de todo o P contido em rochas ígneas (DIXON et al., 1989). A composição química das apatitas é basicamente cálcio e fosfato, $Ca_5[PO_4]_3(OH, F, Cl)$, podendo haver diferenças entre grupos químicos ou elementos específicos que as diferem em subgrupos como hidroxiapatitas, fluorapatitas e cloroapatitas (DIXON et al., 1989).

Os PR são predominantemente básicos, o que pode influenciar positivamente solos ácidos através do aumento de pH, diminuição da mobilidade de Cd em razão das mudanças no pH, e precipitação de Pb na forma de piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3X$, X = F, Cl, Br, OH) (CHEN et al., 2021b; MIGNARDI; CORAMI; FERRINI, 2012; HAFSTEINSDÓTTIR et al., 2015). As hidroxiapatitas também têm sido expressivamente exploradas na remediação de MP (AHMED et al. 2021; DONG et al., 2021; JUNG et al., 2019). Esse subgrupo das apatitas pode ser de origem biológica (SHEN et al., 2018) ou sintética (LI et al., 2018), quando sintéticas podem ser denominadas de nano-hidroxiapatitas. Apesar de ter boa performance de adsorção

para Cd e Pb (ZHOU et al., 2022; ZHAO et al., 2022), a nano-hidroxiapatita é um material que tende a sofrer auto-agregação devido às forças de Van der Waals, o que diminui seu potencial de remediação (AHMED et al., 2021; CHEN et al., 2020). Em razão disso, muitos estudos têm utilizado o BC como suporte para nano-hidroxiapatitas. Isto porque o BC previne a auto-agregação e a presença da nano-hidroxiapatita aumenta a capacidade de adsorção de Cd e Pb do BC (LI et al., 2022). Portanto, a combinação desses materiais pode apresentar dupla função ao remediar MP do solo e fornecer P às plantas.

Apesar do potencial sinergismo entre BC e PR, os efeitos da aplicação combinada desses dois materiais sobre a remediação de MP e o fornecimento de P precisam ser melhor demonstrados considerando a diversidade de matérias-primas, tipos de solo, condições experimentais e características geoclimáticas.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi investigar por meio de meta-análise os efeitos da aplicação isolada de BC, dos PR – incluindo apatitas e hidroxiapatitas – e a co-aplicação (BC+PR) destes materiais nas características de remediação dos MP Cd e Pb e no teor de P em solo.

Para alcançar este propósito, as seguintes características foram selecionadas como objeto de investigação:

- I. disponibilidade de Cd e Pb após a aplicação dos remediadores investigados;
- II. mudanças nas frações de Cd e Pb (trocável, oxidável, ligada a carbonato, redutível e residual), extraídas por método sequencial; e
- III. disponibilidade de P em solo, obtida por diferentes métodos de extração.

Devido às características de dupla aptidão do BC e das fontes de P analisadas, espera-se que através das características selecionadas sejam obtidas estimativas quanto ao potencial remediador e agrícola destes materiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A importância do fósforo para cultivos agrícolas em solos brasileiros e a disponibilidade de fertilizantes fosfatados

As propriedades químicas do solo influenciam diretamente a eficiência produtiva dos cultivos agrícolas. Nesse sentido, o teor de P é um dos principais atributos químicos que contribui para a fertilidade do solo e produtividade vegetal (SOUSA; LOBATO, 2004). O P é um macronutriente constituinte de compostos orgânicos, como proteínas e ácidos nucleicos, além de desempenhar um papel fundamental no metabolismo energético (KERBAUY, 2004).

Em solos tropicais, a adsorção específica do P é um fator limitante ao desenvolvimento regular dos cultivos agrícolas. Nessas regiões formas solúveis de P inorgânico podem estar fixadas a ferro (Fe) e alumínio (Al) ficando indisponíveis às plantas cultivadas (CH'NG; AHMED; MAJID, 2016; AGBENIN, 1995). Nas relações solo-planta, o P pode estar presente em formas mais disponíveis às plantas, denominadas de P-lábil, ou em formas menos disponíveis, denominadas de P não-lábil. O compartimento de P-lábil inclui o estoque de P-trocável do solo, que pode vir a compor o P da solução do solo, que é o compartimento do qual as plantas podem absorver o P e incorporá-lo em sua biomassa. Por outro lado, o compartimento de P não-lábil inclui o P que está fortemente fixado, normalmente, a óxidos de Fe e Al, e se encontra indisponível às plantas cultivadas (NOVAIS et al., 2007).

Para suprir a demanda por P dos cultivos, estima-se que, anualmente, o Brasil consuma cerca de 6.044 kt de P_2O_5 (IFASTAT, 2020). No Brasil, a produção nacional de fertilizantes fosfatados supre aproximadamente 40% da demanda nacional, o restante é importado de países como Marrocos, Tunísia, Egito, Estados Unidos e Peru (WITHERS et al., 2018).

Os fosfatos de rocha (PR) são a principal matéria-prima para a produção de fertilizantes fosfatados, onde, na indústria, esses fosfatos naturais são tratados com ácido para formar fertilizantes químicos de maior solubilidade (BOLAN; HEDLEY; LOGANATHAN, 1993). Atualmente, os PR do Brasil são pouco utilizados na produção nacional de fertilizantes, pois as rochas ígneas brasileiras têm baixo teor de P solúvel tornando os custos de produção elevados (WITHERS et al., 2018).

Em países em desenvolvimento, por ser um recurso mais acessível devido à simplicidade de seu beneficiamento, os PR têm sido utilizados como alternativa de fertilização por pequenos agricultores para suprir demandas locais de fósforo (AVORNYO et al., 2021). Além disso, os PR são insumos que podem atender a demanda de P do crescente nicho de mercado da agricultura orgânica, onde a produção sustentável é priorizada através da utilização de insumos naturais em detrimento do uso de insumos sintéticos (FAO, 1999).

Atualmente, é inegável que os fertilizantes fosfatados sintéticos são importantes para a manutenção da crescente demanda da produção de alimentos (VAN VUUREN; BOUWMAN; BEUSEN, 2010), no entanto, a utilização de PR pela agricultura convencional também pode trazer benefícios a esses sistemas produtivos. Enquanto os fertilizantes solúveis elevam demasiadamente o P na solução do solo, os PR liberam o P de forma gradual, ajudando a minimizar a adsorção de P em solos tropicais (NOVAIS et al., 2007). Além disso, em âmbito nacional, os fosfatos naturais são recursos extraídos de jazidas em diferentes regiões do país, o que facilita o escoamento do produto. Ademais, como não são submetidos a tratamento ácido os PR têm menor custo de processamento e, conseqüentemente, menor preço final. Acrescido a isso, devem ser considerados os impactos ambientais da produção e utilização de fertilizantes solúveis, por exemplo, a formação de resíduos, como o fosfogesso (RUTHERFORD; DUDAS; SAMEK, 1994).

No Brasil, a utilização de fosfatos naturais pela agricultura convencional tem se tornado mais atrativa com a adoção da estratégia de utilização de microrganismos solubilizadores de P (DE AMARAL LEITE et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020). A solubilização do P dos fosfatos naturais por microrganismos é uma forma de aumentar o suprimento de P pelos PR de baixa reatividade, os quais apresentam baixa solubilidade e disponibilizam o P a uma taxa mais lenta do que o demandado pelos cultivos agrícolas.

Ressalta-se ainda, que o fornecimento de P está associado à segurança alimentar do país, deste modo, é imprescindível o desenvolvimento de fontes alternativas de P para uso na agricultura e a adoção de práticas agrícolas que contribuam com a melhoria da qualidade do solo.

3.2. Biochar, fosfatos de rocha e hidroxiapatitas: uma visão geral

A utilização de biochar (BC) e das fontes inorgânicas de fósforo (PR) avaliadas neste trabalho – fosfatos de rocha, apatitas e hidroxiapatitas – pode ocorrer de modo isolado ou em conjunto (BC+PR) (BASHIR et al., 2018c; RAFAEL et al., 2020). A mistura de BC+PR pode ser realizada antes da pirólise, caso em que ocorre a mistura de PR à matéria-prima do BC caracterizando a co-pirólise dos elementos (HUSSAIN et al., 2022; DE AMARAL LEITE et al., 2020), ou os materiais podem ser misturados após a pirólise do BC (Figura 1) (CH'NG; AHMED; MAJID, 2016; HERAWATI et al., 2021; KAMRAN et al., 2019; RAFAEL et al., 2020). Para as hidroxiapatitas esse processo pode ser mais complexo, visto que essa fonte de P pode ser sintetizada em laboratório.

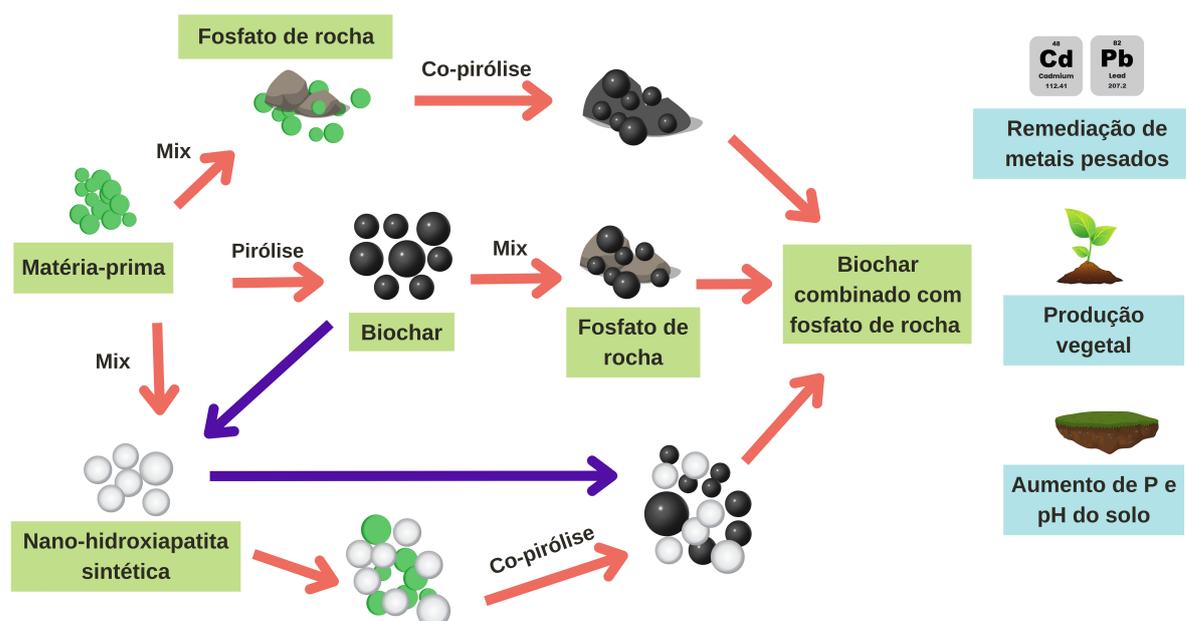


Figura 1. Formas de obtenção do biochar combinado com fosfato e efeitos da aplicação destes insumos em metais pesados, plantas e solos.

Diversos estudos buscam obter materiais com maior potencial de uso por meio de misturas de BC com hidroxiapatitas. Cui et al. (2022) sintetizaram um composto de BC com hidroxiapatita misturando palha de *Phragmites australis* L. a hidroxiapatita em 1 L de cloreto de polivinila (PVC). Huang et al. (2018) criaram um composto de BC derivado de bambu com nano-cloroapatita sintética feita através de solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,268 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, tais soluções misturadas e

com ajuste de pH a 6, geram a seguinte equação de formação: $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \downarrow$.

De forma semelhante, Shi et al. (2022) criaram um BC de casca de coco modificado com hidroxiapatita sintética, onde os grânulos de coco foram impregnados com uma suspensão de hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) 20g L^{-1} e co-pirolisados a 600°C por uma hora. Nos estudos de Yang et al. (2016a) e Yang et al. (2016b), houve dispersão de resíduo vegetal a uma suspensão de nano-hidroxiapatita em solução, secagem e co-pirólise dos materiais a 600°C , por duas horas com uma taxa de incremento de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Zhang e Ding (2019), por sua vez, adquiriram uma hidroxiapatita comercial e a aplicaram no solo juntamente com o BC.

Zhao et al. (2022) produziram um composto de BC e nano-hidroxiapatita sintética para utilizá-lo como suporte para fosfatases. O composto foi sintetizado pela adição de 1g de BC a 100 mL de CaCl_2 (0,1 M), com pH ajustado a 10 para produzir uma suspensão e, posteriormente, foi adicionado 100 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,06 M, pH = 10) gota a gota, sob agitação a uma velocidade constante. Zhang et al. (2022) geraram um composto de BC e PR ativado, no qual a ativação do PR foi realizada com mistura de ácido húmico (5%) e água deionizada (15%).

Devido às diferentes formas de síntese de BC com hidroxiapatitas, observa-se que é complexo avaliar a quantidade de cada material no composto final. Além disso, devido ao pequeno número de estudos sobre o assunto, também é difícil inferir se algum destes mecanismos de síntese de BC+PR confere melhor performance em relação aos demais.

Na literatura científica, a aplicação de BC+PR é explorada especialmente em relação à capacidade de remediação de MP (DANG et al., 2020; HUSSAIN et al., 2022) e uso como fonte alternativa de P. Em ambos os casos as plantas cultivadas são favorecidas (CH'NG; AHMED; MAJID, 2016; RAFAEL et al., 2020).

A aplicação de BC e PR demonstrou ser benéfica a plantas cultivadas, como milho, pimenta e mostarda (RAFAEL et al., 2020; ZHANG et al., 2022; HUSSAIN et al., 2022). A aplicação de BC+PR proporcionou aumento de altura das plantas de 58,2% em *Capsicum annuum* L. e um aumento no teor de clorofila de 7,95% em *Ipomoea aquatica* L., ambas comparadas ao controle (ZHANG et al., 2022). Os efeitos benéficos observados nas plantas podem ser atribuídos às melhorias nas características químicas e bioquímicas dos solos e ao fornecimento de P-disponível (RAFAEL et al., 2020).

Segundo Rafael et al. (2020), em solos ácidos, o BC tem a capacidade não só de suprir quantidade considerável de P, mas também de reter P e impedir a sua conversão para formas menos disponíveis. Neste experimento também foi observado que a aplicação de BC de casca de milho em conjunto com PR (BC+PR) forneceu maiores concentrações de P-disponível do que a aplicação isolada de PR.

Em experimento conduzido no Brasil, De Amaral Leite et al. (2020), observaram que a co-inoculação de bactérias solubilizadoras com BC de cama de frango e PR aumentou o teor disponível de P no solo, além de aumentar significativamente o desenvolvimento de milho em um solo tropical com deficiência de P. Além de fornecer P, a aplicação de BC+PR com PR tratado com ácidos húmicos em um solo arenoso aumentou os teores de outros macronutrientes, 22,5% para cálcio e 146,0% para magnésio (ZHANG et al., 2022).

Em estudos prévios, a aplicação de BC e PR foi pontuada como um fator que afeta o pH do solo (GAO et al., 2022). Bashir et al. (2018a), em um experimento de incubação do solo de 120 dias, observaram um aumento de pH de 5,3 para 6,6 (BC) e para 6,8 (PR), a uma taxa de aplicação destes materiais de 3%, equivalente a uma aplicação de 60 ton/ha. A mudança de pH ocasionada pelo BC é atribuída à presença de grupos funcionais em sua superfície e ao seu alto teor de cinzas, os quais têm efeito alcalinizante no solo (BASHIR et al., 2018a). Zhang et al. (2021a) também pontuaram a liberação de cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^{2+}) por BC como uma possível influência para mudanças no pH do solo. Já o efeito alcalino do PR é atribuído ao seu elevado teor de cálcio (BASHIR et al., 2018a), além disso, segundo Zhang et al. (2021a), a dissolução de hidroxiapatitas, consome H^+ , o que eleva o pH do solo. A hidrólise das hidroxiapatitas é uma reação que libera PO_4^{3-} , o qual é convertido em HPO_4^{2-} e $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, durante este processo os íons hidroxila produzidos (OH^-) alcalinizam solo (ZHANG; DING, 2019). Nos processos de dissolução dos fosfatos, além da influência no pH do solo, também pode ser induzida a precipitação de MP complexados com fosfato, diminuindo a biodisponibilidade desses elementos (BASHIR et al., 2018a).

As características alcalinas do BC e dos PR podem beneficiar solos ácidos, nos quais a abundância de óxidos de ferro e alumínio resultam na adsorção de P no solo (ZHANG et al., 2022). Normalmente, em solos tropicais, as baixas concentrações de P-disponível são compensadas com aplicação de doses elevadas de fertilizantes químicos (DE AMARAL LEITE et al., 2020). Apesar de suprir as demandas de P, em

solos tropicais a aplicação excessiva de fertilizantes químicos pode contribuir para a eutrofização dos corpos d'água em razão, principalmente, do escoamento superficial desse nutriente. Assim, o manejo de solos ácidos requer estratégias de aplicação de P, como a aplicação localizada, para evitar a indisponibilidade deste nutriente por adsorção e perdas de P por erosão, através da perda de camadas superficiais do solo (NOVAIS et al., 2007). Além disso, sobretudo em solos arenosos onde a adsorção é pequena, as perdas de P por lixiviação podem ser expressivas. Nesse sentido, em um experimento de 2 anos, Wang et al. (2022) demonstraram que a utilização de BC pode adsorver P, prevenindo sua lixiviação excessiva. Os mecanismos físicos responsáveis pela adsorção do P foram a alta porosidade do BC e a sua grande área superficial específica.

Em resumo, devido às suas características físicas e químicas, o BC tem demonstrado boa aptidão como material remediador, melhorador de solo e fonte alternativa de nutrientes (HERAWATI et al., 2021; POULIOT et al., 2015). A utilização do BC em conjunto com PR tem sido, então, uma estratégia adotada para aliar as características desejáveis de ambos os materiais e obter um material com elevada adsorção de metais pesados e alto teor de fósforo (YANG et al., 2016a; KAMRAN et al., 2019).

3.3.A utilização de biochar, fosfatos de rocha e hidroxiapatitas como materiais remediadores de cádmio e chumbo

O Cd e o Pb são metais úteis ao desenvolvimento econômico e tecnológico, no entanto, o aumento desses MP no meio ambiente pode trazer sérios riscos à saúde humana (NRIAGU, 1988). O Cd é um MP carcinogênico (IARC, 2022), cuja exposição a níveis elevados pode ter efeitos tóxicos aos rins, sistema esquelético e sistema respiratório (WHO, 2019), enquanto os efeitos adversos da elevada exposição ao Pb são neurotoxicidade em crianças novas e, em adultos, problemas cardiovasculares e nefrotoxicidade (EFSA, 2010).

A ingestão de alimentos contaminados é a principal via pela qual ocorre a intoxicação humana por esses MP, preocupantemente, estudos têm demonstrado a presença desses MP em alimentos, sobretudo em vegetais (RUSIN et al., 2021; EFSA, 2010; ZHANG et al., 2021a). Normalmente, esses MP estão presentes no solo em

quantidades traço, porém, o aumento desses contaminantes no solo é induzido por atividades antrópicas (BASHIR et al., 2018b).

A contaminação do solo por MP tem sido observada em diferentes regiões do globo. Na China, estima-se que aproximadamente 17% das terras agricultáveis tenham algum nível de poluição por MP, onde aproximadamente $1,3 \times 10^4$ ha de solos estão contaminados com Cd (SONG; CHEN; LU, 2013; GAO et al., 2022). A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA), mantém uma lista nacional de prioridades (NPL), onde estão discriminadas 1337 áreas contaminadas por substâncias perigosas, incluindo MP (USEPA, 2023). Na União Europeia (EU), a exposição alimentar é a principal via de exposição a MP, estudos prévios estimaram o consumo diário de Pb por adultos entre $0,36$ - $1,24 \mu\text{g kg}^{-1}$ peso corporal nas menores exposições, podendo chegar a $2,43 \mu\text{g kg}^{-1}$ peso corporal nas maiores exposições (EFSA, 2010).

No Brasil, as atividades de mineração, disposição de resíduos sólidos e aplicação de fertilizantes são significativas para o aumento de MP no solo. No estudo de Morita et al. (2021), em uma revisão abrangendo 104 sítios de disposição final de resíduos sólidos no Brasil, observou-se que 24% das amostras de solo não atendem aos parâmetros físico-químicos impostos pela legislação brasileira, sendo os níveis de Pb um dos principais parâmetros que frequentemente é encontrado com valores superiores aos permitidos.

Atualmente, a legislação brasileira que dispõe sobre os valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de Cd e Pb é a Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Nessa resolução, são estabelecidos valores de prevenção (VP) e valores de investigação (VI) para contaminantes do solo. Os VP são as concentrações limites dos contaminantes, que permitem que o solo seja capaz de sustentar as suas funções principais, por sua vez, os VI são a concentração do contaminante, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Conforme essa resolução, os valores orientadores de Cd e Pb, foram elencados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de prevenção e valores de investigação de cádmio e chumbo em solos agrícolas.

Metal Pesado	VP	VI
	Mg kg ⁻¹ de peso seco (solos agrícolas)	
Cd	1,3	3
Pb	72	180

Adaptado da Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009.

VP = valores de prevenção; VI = valores de investigação; Cd = cádmio; Pb = chumbo.

Em virtude da presença de MP no solo, diferentes técnicas de remediação do solo foram desenvolvidas com o intuito de remover esses MP ou reduzir a sua biodisponibilidade no ambiente. Genericamente existem duas formas de remediação, a remediação *ex situ* e a remediação *in situ*. Na primeira, o solo deve ser removido a fim de ser tratado, o que normalmente implica em maiores custos e maiores impactos ao solo e ao meio ambiente (DANG et al., 2020; BASHIR et al., 2018a). Em oposição às estratégias tradicionais de remediação, as técnicas de remediação *in situ* têm sido investigadas devido ao seu baixo custo de execução e menor impacto ao solo (BASHIR et al., 2018b). Em áreas agricultáveis, a remediação de MP contaminantes é um método que tem sido utilizado para reduzir a mobilidade desses elementos no solo, tornando-os indisponíveis às plantas cultivadas (ZHANG et al., 2021a; BASHIR et al., 2018c; YANG et al., 2016a).

No solo, os MP estão presentes em frações com diferentes níveis de biodisponibilidade (CUI et al., 2022). Para acessar o teor dos MP nas diferentes frações são empregados métodos de extração sequencial. As frações químicas de Cd e Pb que podem ser acessadas através desses métodos de extração são: i) fração trocável; ii) fração ligada a carbonatos, iii) fração redutível, iv) fração oxidável e iv) fração residual (GUO et al., 2018; ZHANG et al., 2021a).

Em relação à conceituação das frações de Cd e Pb em solo, a fração trocável e a fração ligada a carbonatos são as mais móveis e mais disponíveis às plantas. A fração redutível é composta por metais oxidados, normalmente associados a óxidos de ferro e manganês. A fração oxidável é composta por metais associados a matéria orgânica e sulfetos, estando normalmente incorporada a substâncias húmicas de alto peso molecular. Por último, a fração residual é aquela que contém metais complexados, os quais são relativamente indisponíveis às plantas (GUO et al., 2018; ZHANG et al., 2021a; YANG et al., 2016a).

Tem sido demonstrado que a aplicação de BC e PR reduz as frações biodisponíveis dos metais Cd e Pb no solo (DANG et al., 2019). Assim a menor disponibilidade de Cd e Pb resulta em menor absorção desses metais por plantas cultivadas. Bashir et al. (2018b), após a aplicação de PR a 3%, observaram redução de 50% do teor de Cd em tecidos da parte aérea e de 76,87% nos tecidos radiculares de *Ipomoea aquatica*. Ainda neste estudo, a aplicação de BC na mesma dose diminuiu a concentração de Cd em 61,82% e 78,95% nos tecidos aéreo e radicular, respectivamente. Apesar dos resultados benéficos, é importante considerar que em situações reais essas taxas de aplicação seriam equivalentes a 60 ton/ha, o que pode ser economicamente inviável em larga escala, principalmente ao se considerar custos de transporte.

A imobilização de Cd e Pb é atribuída às características físico-químicas do BC e dos PR. Para o BC, tais características são dependentes da matéria-prima utilizada e das temperaturas de pirólise empregadas (WANG; CAMPS-ARBESTAIN; HEDLEY, 2014).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Fonte de dados

Para a obtenção dos dados, foram utilizadas as bases de dados Web of Science (coleção principal) e Scopus. Os termos da busca foram limitados aos campos “title”, “abstract” e “keywords” e assim pesquisados, em cada plataforma, respectivamente:

- I. biochar AND (((phosph* OR P) NEAR/2 (rock OR mineral*)) OR (apatite OR hydroxyapatite));
- II. biochar AND (((phosph* OR P) W/2 (rock OR mineral*)) OR (apatite OR hydroxyapatite)).

Os resultados foram filtrados para documentos do tipo “artigo”, publicados até o dia 20 de agosto de 2022, obtendo-se uma amostra de 498 artigos. Após a eliminação dos artigos duplicados, restaram 290 artigos, dos quais 27 atenderam aos critérios de seleção. Os critérios foram: i) presença de controle, ii) idioma inglês, iii) design experimental que incluísse BC e PR – considerando apatitas e hidroxiapatitas como PR – de formas isoladas ou analisados em co-aplicação (BC+PR), de modo a permitir, posteriormente, uma comparação entre os efeitos destes materiais aplicados isoladamente e as implicações de sua aplicação conjunta, iv) avaliação de ao menos uma das características a seguir: estudo da disponibilidade de Cd ou chumbo Pb em solo remediado, estudo do fracionamento sequencial de Cd ou Pb e análise dos teores de P em solo.

Não foram consideradas as apatitas de origem biológica. Estudos envolvendo outros materiais remediadores foram considerados apenas quando havia controle que permitisse mensurar os efeitos do BC ou PR. Estudos com sedimentos de rios foram incluídos na análise de MP e agrupados com os dados obtidos para solos, pois há similaridade de metodologia de análise e representam uma matriz sólida na qual é desejável o efeito remediador.

4.2. Coleta de dados

Foram coletados dos artigos os valores médios observados em relação às características de disponibilidade ou fracionamento de Cd ou Pb e teor de P em solos. Para a característica de disponibilidade de Cd e Pb foram selecionados os artigos em

que a extração não tenha sido realizada de maneira sequencial e foram considerados os seguintes métodos extratores: CaCl_2 , NH_4NO_3 , BCR (quando denominada disponível e não especificadas outras frações, como utilizado no estudo de Gao et al., 2022), teste de extração com base fisiológica (PBET), Mehlich-3, mistura de ácidos ($\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$, observada no trabalho de Hussain et al., 2022) e DTPA.

Na avaliação das frações de Cd e Pb, foram considerados os experimentos realizados por fracionamento sequencial. As frações coletadas foram as seguintes: i) trocável, ii) ligada a carbonato, iii) oxidável, iv) redutível e v) residual. Para a análise do fracionamento destes MP foram considerados os seguintes métodos: Comunidade Bureau de Referência (BCR), Tessier, Campbell e Bisson (1979), Liu e Zhao (2017), métodos modificados de Salbu, Krekling e Oughton (1998) e Ngoc, Dultz e Kasbohm (2009).

Para avaliar o teor de P disponível em solo, foram considerados os métodos de extração em: i) água, ii) bicarbonato de sódio (NaHCO_3)/Olsen, iii) resina, iv) água-régia, v) hidróxido de sódio (NaOH), vi) ácido clorídrico (HCl), vii) Mehlich-1 e Mehlich-3, viii) extrator CAL (do estudo de WEBER et al., 2014) e ix) ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Ao final foram obtidas 514 combinações pareadas para as características de disponibilidade e de extração fracionada dos metais Cd e Pb, e 251 combinações pareadas para o teor de P no solo, considerando todos os materiais investigados.

Adicionalmente aos dados médios das características avaliadas, para auxiliar nas análises, também foram extraídas as seguintes informações dos artigos científicos: i) coordenadas geográficas de localização (latitude e longitude), ii) classificação climática de Köppen-Geiger do local do estudo, iii) tipo de experimento (laboratório ou casa de vegetação), iv) características do solo (pH, textura e teor de P-total ou P-disponível), v) características do biochar (matéria-prima, temperatura de pirólise, teor de P), vi) tipo de fosfato (apatita, hidroxiapatita ou fosfato de rocha) e teor de P. Essas informações adicionais, quando possível, foram utilizadas para auxiliar nas análises quantitativas, estando disponibilizadas conforme Apêndice A.

4.3. Categorização dos dados

Nas análises, para todas as características avaliadas, os dados dos materiais investigados foram subdivididos em três grupos principais: i) tratamentos apenas com BC; ii) tratamentos apenas com PR, incluindo como PR apatitas e hidroxiapatitas e iii) tratamentos em que houve co-aplicação de BC com uma das fontes de P consideradas (BC+PR).

Para as características de disponibilidade de Cd e Pb, as médias dos três grupos (BC, PR e BC+PR) foram avaliadas na disponibilidade do metal pesado e nas frações obtidas por extração sequencial.

Na análise dos teores de P, as médias dos três grupos (BC, PR e BC+PR) foram avaliadas adotando-se as seguintes subdivisões: i) disponibilidade de P em solo: lábil ou não-lábil, ii) tipo de experimento: casa de vegetação ou laboratório, iii) pH do solo: $<5,5$ ou $\geq 5,5$ e iv) clima predominante do local do experimento: tropical ou subtropical/temperado.

Para a categorização da disponibilidade de P em P-lábil ou P não-lábil, utilizou-se como critério principal de subdivisão a metodologia de extração adotada. Como as apatitas são minerais primários extraíveis em ácido (SMECK, 1985), foram agrupados em P-lábil os teores de P extraídos por água, sais dissolvidos (NaHCO_3 /Olsen) e pelo método de P-resina. Os demais dados obtidos por métodos de extração ácida foram agrupados como P não-lábil. Nos teores de P obtidos de extrações sequenciais foram consideradas apenas as frações de P-inorgânico.

A subdivisão entre casa de vegetação ou laboratório foi estabelecida com base na descrição metodológica de cada artigo avaliado. Quando conduzido em “potes” e não houve especificação adicional, os artigos foram considerados como “laboratório”. O pH do solo foi subdividido em relação ao pH original do solo avaliado, compreendendo os solos ácidos ($\text{pH} < 5,5$) e os solos levemente ácidos a alcalinos ($\text{pH} \geq 5,5$). A subdivisão climática foi realizada com base na latitude em clima predominantemente tropical, para experimentos realizados entre as latitudes 25°N e 25°S , e em clima subtropical/temperado, para experimentos realizados em latitudes entre $25-66^\circ\text{N}$ e $25-66^\circ\text{S}$.

4.4. Meta-análise

A taxa de resposta (TR) dos materiais avaliados foi calculada com base na equação do método de Hedges et al. (1999), no qual o resultado é obtido das médias como uma razão transformada em logaritmo natural, de acordo com a equação 1:

$$TR = \ln\left(\frac{X_t}{X_c}\right) \quad (1)$$

Onde:

X_t = média do tratamento com biochar, apatita, fosfato de rocha ou hidroxiapatita; e

X_c = média do controle.

Os resultados de TR foram interpretados da seguinte forma:

- I. TR = 0, não alteram a característica avaliada;
- II. TR > 0, aumentam a característica avaliada;
- III. TR < 0, diminuem a característica avaliada.

O intervalo de confiança (IC) foi estabelecido com base na equação 2 (RIBEIRO JÚNIOR, 2004):

$$IC(\mu)_{1-\alpha}: \bar{X} \pm t_{\alpha/2} \frac{S_x}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

Em que:

S_x — desvio-padrão da amostra

α — nível de significância

$t_{\alpha/2}$ — valor tabelado de “t” a nível α com n-1 graus de liberdade

n — tamanho da amostra

\bar{X} — média amostral

Para facilitar o entendimento dos valores da TR, os valores logarítmicos foram convertidos para porcentagem de mudança (P_c) utilizando-se a equação 3:

$$P_c = (e^{TR} - 1) \times 100 \quad (3)$$

Todas as análises estatísticas foram realizadas através do Microsoft Excel (2016).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise descritiva dos resultados

Dos 27 artigos selecionados, 18 contribuíram com resultados sobre remediação de MP (Cd e Pb) e 13 sobre teor de P no solo. Ademais, 4 artigos avaliaram ambos os aspectos. Na Figura 2 é apresentada a distribuição geográfica dos estudos incluídos no presente trabalho. Entre os 18 artigos que tratam de MP, 14 foram conduzidos na China. Tal expressividade pode ser atribuída ao fato de que aproximadamente 17% das áreas cultivadas na China são acometidas por contaminação em razão da presença de MP (SONG; CHEN; LU, 2013). No entanto, nota-se que os estudos sobre P no solo são melhor distribuídos globalmente, abrangendo países como China (6), Malásia (1), Indonésia (1), Brasil (1), Canadá (1), Nova Zelândia (1), Moçambique (1) e Alemanha (1).

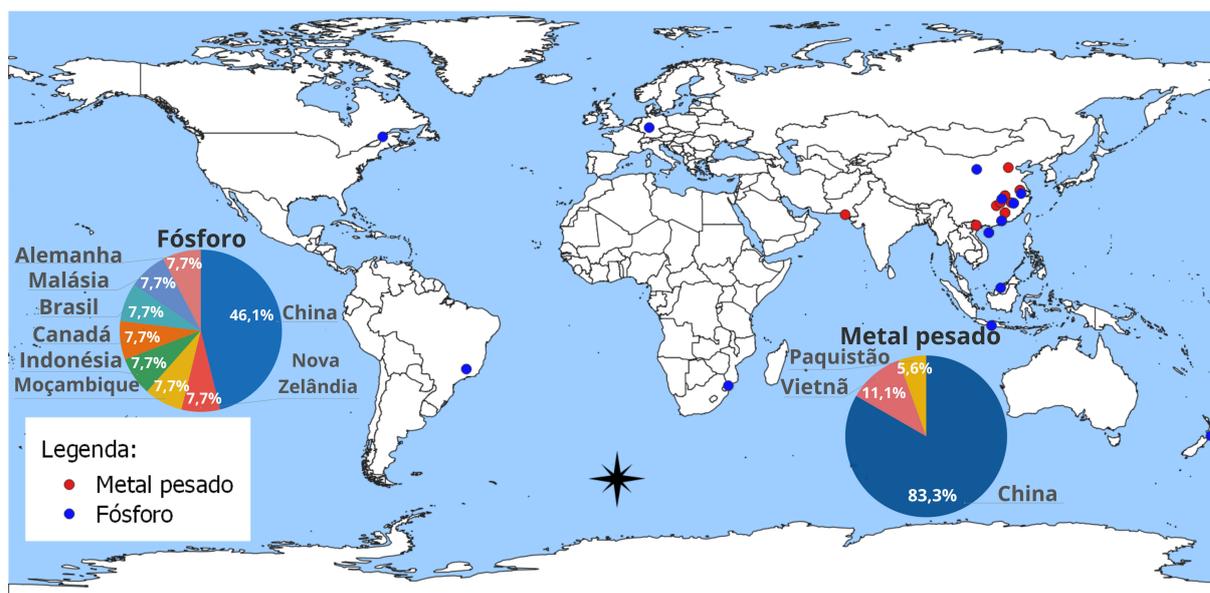


Figura 2. Mapa de localização dos estudos considerados nesta meta-análise.

Nos estudos sobre remediação de Cd e Pb, 94% das matérias-primas utilizadas para produzir o BC foram de origem vegetal (Figura 3B), com predominância de BC de palha de arroz (~59% das observações). Para os dados de P, aproximadamente 27% das observações utilizaram BC de origem vegetal, 27% de origem animal, 42% de misturas e 4% derivados de turfa (Figura 3A).

Quanto aos tipos de experimento, nos estudos sobre P aproximadamente 26% das observações foram obtidas de experimentos conduzidos em laboratório ou sob condições controladas e 74% foram obtidas em casas de vegetação (Figura 3C). Surpreendentemente, nenhum estudo foi realizado em campo, o que deve ser considerado em trabalhos futuros para analisar a performance dos insumos investigados em situações ambientais reais e condições adversas. Dos experimentos em casa de vegetação, aproximadamente 14% das observações foram de regiões de clima predominantemente tropical e 86% de climas subtropicais ou temperados (Figura 3D).

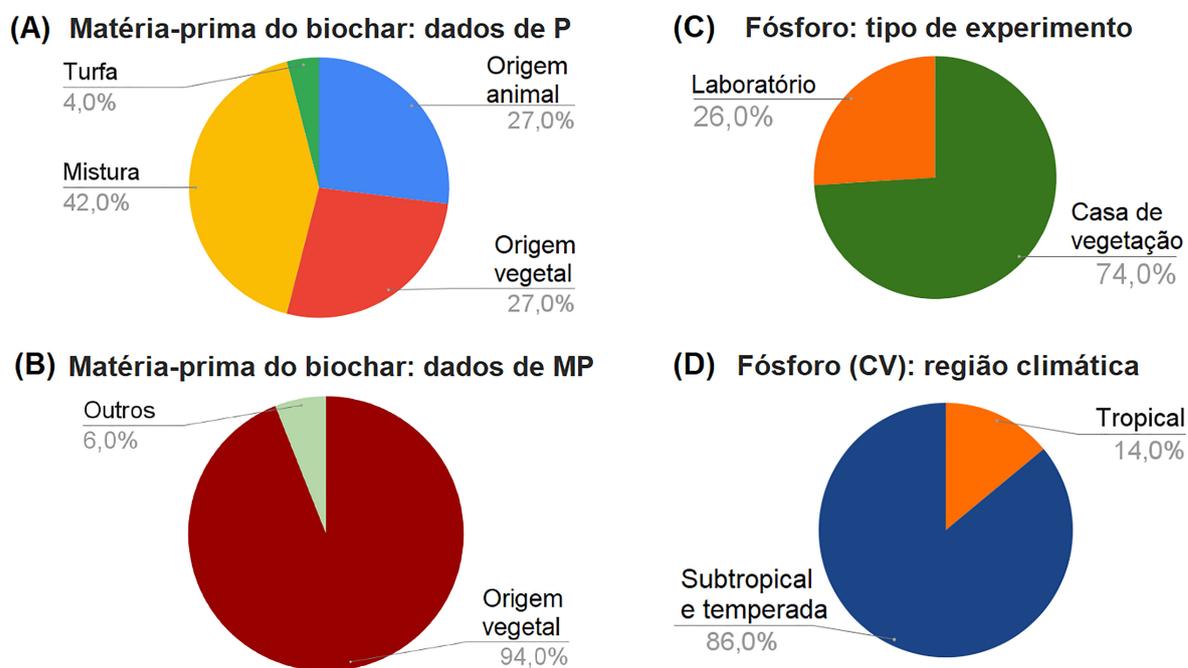


Figura 3. Distribuições percentuais: matéria-prima do biochar em estudos sobre fósforo (A) e sobre metais pesados (B); tipo de experimento (C) e região climática (D) dos estudos conduzidos em casa de vegetação (D). CV = casa de vegetação; P = fósforo; MP = metais pesados.

5.2. Disponibilidade de cádmio e chumbo

Em todos os estudos investigados a aplicação isolada ou conjunta de BC e PR diminuiu os níveis de Cd e Pb disponíveis em 61,02% e 53,37%, respectivamente (Figura 4). Em média, para Cd, houve uma redução de 53,65% (BC), 64,84% (PR) e 59,84% (BC+PR). As reduções do teor disponível de Pb foram de 72,89%, 79,71% e 21,82% com a aplicação de BC, PR e BC+PR, respectivamente.

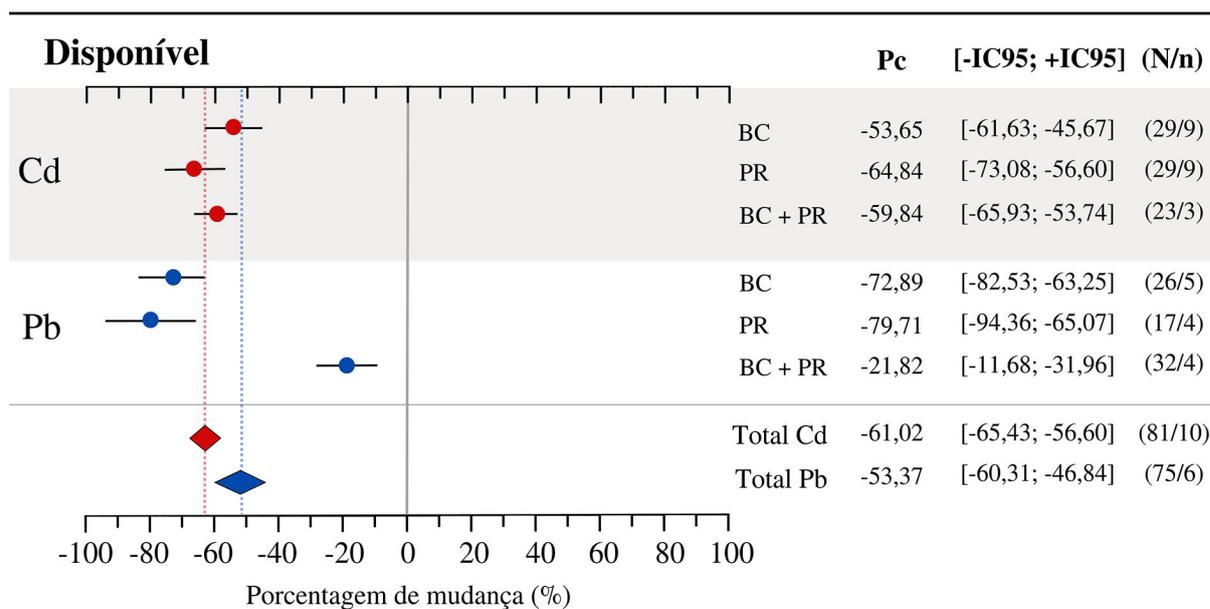


Figura 4. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) na disponibilidade de Cd e Pb extraídos por métodos não sequenciais. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos.

Os teores de Cd foram similares entre os insumos aplicados, o que é observado pela sobreposição do intervalo de confiança (IC). Em relação ao Pb, no entanto, a aplicação combinada BC+PR diferiu das aplicações isoladas de BC e PR, reduzindo o potencial de remediação de Pb. Os resultados obtidos em BC+PR para Pb podem ter sido discrepantes devido ao baixo número de artigos considerados e ao peso dos artigos no número de combinações pareadas. Por exemplo, Cui et al. (2022), observaram que a aplicação de BC+PR a taxas de 1%, 2% e 5% (m/m) diminuiu o Pb disponível entre 53-95%. Em outro estudo Zhang e Ding (2019), com a aplicação de BC+PR a 2,5% (m/m), observaram reduções mínimas de Pb de 75,38%, 76,18% e 76,35%, com 1, 2 e 3 anos de experimento, respectivamente. No entanto, nos estudos de Zhang et al. (2022) e Hussain et al. (2022), as reduções de Pb foram menores, sendo os valores máximos observados de aproximadamente 39% e 22,65% nos respectivos estudos citados. Como o estudo de Hussain et al. (2022) contribuiu com aproximadamente 56% das observações nas combinações pareadas, por avaliar dois tipos de solo, três tipos de BC+PR e três taxas de aplicação, houve uma propensão à diminuição do resultado geral de BC+PR. Apesar disso, em todos os estudos citados, os insumos demonstraram potencial de remediação de Cd e Pb em solos contaminados.

De maneira geral, todos os estudos avaliados demonstraram redução da disponibilidade de Cd e Pb. Essa redução é promovida pelas características físico-químicas do BC e dos PR que possibilitam a imobilização de MP através de processos como adsorção, troca iônica, complexação e precipitação (SHI et al., 2022; GUO et al., 2020).

A área superficial específica (ASE) do BC e a sua estrutura porosa são as principais características físicas associadas à alta capacidade de adsorção de MP (BASHIR et al., 2018b), quanto maior a ASE maiores os números de sítios de adsorção que podem atuar na imobilização de MP (HUANG et al., 2018). Nos estudos avaliados, a maior ASE observada para BC foi de $396,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (HUANG et al., 2018), este valor foi ainda mais expressivo para BC+PR, no qual a ASE foi de até $18.142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em um composto de BC+PR com adição de humato de sódio (LI et al., 2022).

Em relação às características químicas, no caso do BC, a redução da disponibilidade de Cd e Pb pode estar relacionada a mecanismos de adsorção e complexação superficial devido à presença de grupos funcionais, tais como grupos hidroxílicos, carboxílicos, nitrogenados e fenólicos (BASHIR et al., 2018c). As características físicas e químicas do BC, em conjunto, atuam na diminuição da disponibilidade de MP no solo. Conseqüentemente, podem ser notados efeitos sobre o componente vegetal e sobre o meio ambiente, por meio da diminuição desses MP em tecidos vegetais e da menor capacidade de lixiviação no meio ambiente (ZHANG et al., 2021a; BASHIR et al., 2018c). Além da composição química dos materiais investigados, a taxa de aplicação é outro fator que contribuiu para o percentual de imobilização dos MP. Bashir et al. (2018b) observaram a diminuição de Cd em 65,78% e 72,89% quando o BC foi aplicado em taxas de 1,5% e 3,0% (m/m), respectivamente. Em relação a PR, a diminuição de Cd foi de 53,4% e 65,18% para a aplicação a 1,5% e 3,0% (m/m), respectivamente.

5.3. Fração trocável de cádmio e chumbo

Entre as frações de metais no solo oriundas da extração sequencial, a trocável é a mais disponível. No presente estudo, a aplicação exclusiva ou combinada de BC e PR reduziu os teores de trocáveis de Cd e Pb no solo (Figura 5). Estes resultados estão em consonância com aqueles obtidos por métodos de extração não sequenciais (GUO et al., 2018; ZHAO et al., 2022a).

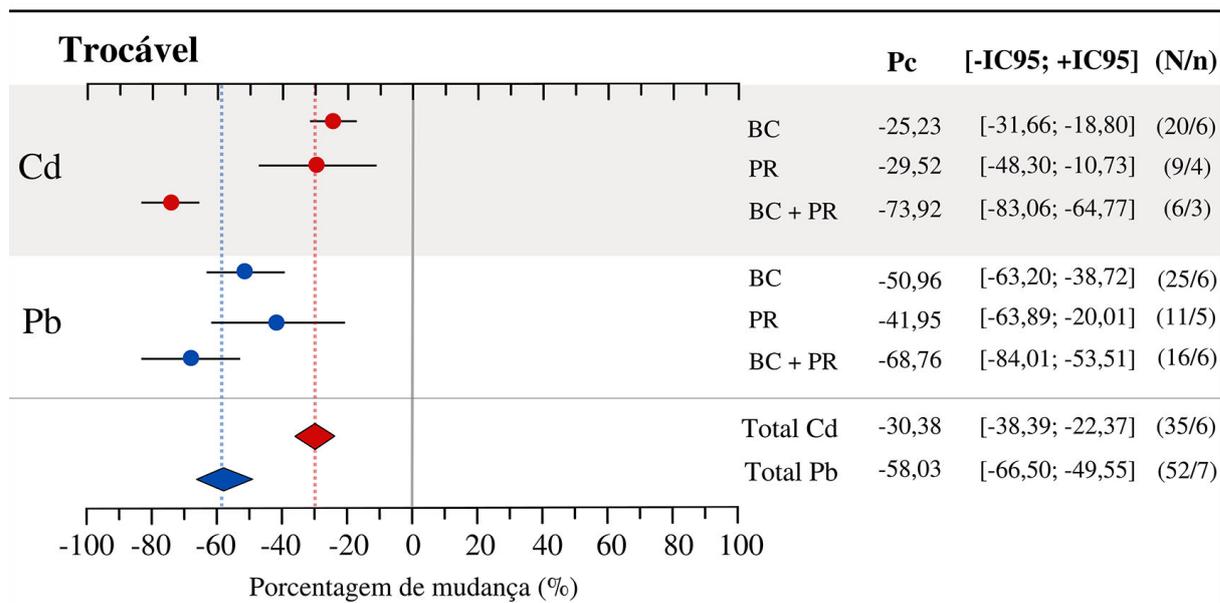


Figura 5. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) na fração trocável de Cd e Pb. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos.

As reduções gerais da aplicação dos insumos alcançaram 30,38% para Cd e de 58,03% para Pb. As reduções médias de Cd verificadas na fração trocável foram de 25,23% (BC), 29,52% (PR) e 73,92% (BC+PR). Em relação ao Pb as reduções observadas foram de 50,96% (BC), 41,95% (PR) e 68,76% (BC+PR). Em média, a aplicação combinada de BC+PR promoveu reduções mais acentuadas dos teores de ambos os MP do que a aplicação separada desses dois materiais. Esses resultados indicam um possível efeito sinérgico entre BC e PR para indisponibilizar Cd e Pb (SHI et al., 2022; ZHANG et al., 2022). Embora a aplicação combinada BC+PR para Pb não tenha diferido dos insumos aplicados isoladamente, para Cd, ficou claro o efeito sinérgico da aplicação combinada de BC+PR. Isso pode estar associado ao fato de que o BC atua prevenindo a auto-agregação da hidroxiapatita (LI et al., 2022) e o PR aumenta a capacidade de adsorção do BC. No entanto, devem ser considerados o pequeno número de estudos incluídos na meta-análise e o possível peso dos artigos no número de combinação pareadas obtidas.

Nos artigos avaliados, o pH do solo foi um dos fatores que mais influenciou as reduções da disponibilidade de Cd e Pb, o que pode ser uma das condições que motivou as diminuições dos MP na fração trocável. Bashir et al. (2018a), com a aplicação isolada de BC e PR a uma taxa de aplicação de 3% (m/m), observaram um aumento no pH do solo de 5,3 para 6,6 (BC) e de 5,3 para 6,8 (PR). As mudanças

observadas no pH do solo após a aplicação de BC e PR são atribuídas à alcalinidade desses insumos, a qual é originária da sua composição química (BASHIR et al., 2018a). A concentração elevada de carbonato de cálcio (CaCO_3) proveniente da dissolução das hidroxiapatitas confere propriedades alcalinas que podem aumentar o pH do solo (CHEN et al., 2007). A influência do BC no pH do solo, por sua vez, é atribuída à presença de hidróxidos, carbonatos, cátions básicos e ampla variedade de grupos funcionais em sua superfície (BASHIR et al., 2018b).

Nos estudos avaliados, os insumos investigados eram predominantemente alcalinos. Para BC os valores de pH variaram entre 5,39 e 11,44. Ademais, o pH do BC foi >7 em cerca de 84% das combinações pareadas. Semelhantemente, os PR também apresentaram pH elevado, variando de 6,26 a 11,6. O aumento do pH do solo contribui para a redução da disponibilidade de Cd e Pb. Isso se deve à transformação da fração trocável em frações menos lábeis, como as frações redutível, oxidável e residual, pois a modificação do pH do solo pode afetar o fracionamento dos MP em solo através do controle de reações de precipitação e dissolução levando-os a formas menos biodisponíveis (BASHIR et al., 2018b). Além disso, o aumento no pH do solo promove a adsorção de MP por partículas de BC, através do aumento dos sítios de troca de cátions em sua superfície (MOHAMED et al., 2015). Ademais, o aumento da fração residual de Cd no solo é associado ao fato de que a hidrólise e a dissolução dos PR alcalinos podem levar a aumentos no pH do solo, conseqüentemente induzindo a precipitação de Cd como CdCO_3 e $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, tornando-o mais indisponível (BASHIR et al., 2018b).

5.4. Fração redutível de cádmio e chumbo

Diferentemente das frações disponível e trocável, em média, os teores de Cd na fração redutível aumentaram em relação ao controle com a aplicação de PR, com incremento de 46,41% (Figura 6). Por outro lado, houve redução dos teores médios da fração redutível de Pb com aplicação de PR (-25,21%) e BC+PR (-34,16%). Apesar da sobreposição dos intervalos de confiança, para Pb nota-se que há uma tendência de a associação de BC+PR resultar em diminuições maiores do que a aplicação isolada dos insumos. Além disso, os resultados de PR em Cd e PR e BC+PR em Pb, foram significativos, pois os IC não incluíram o zero.

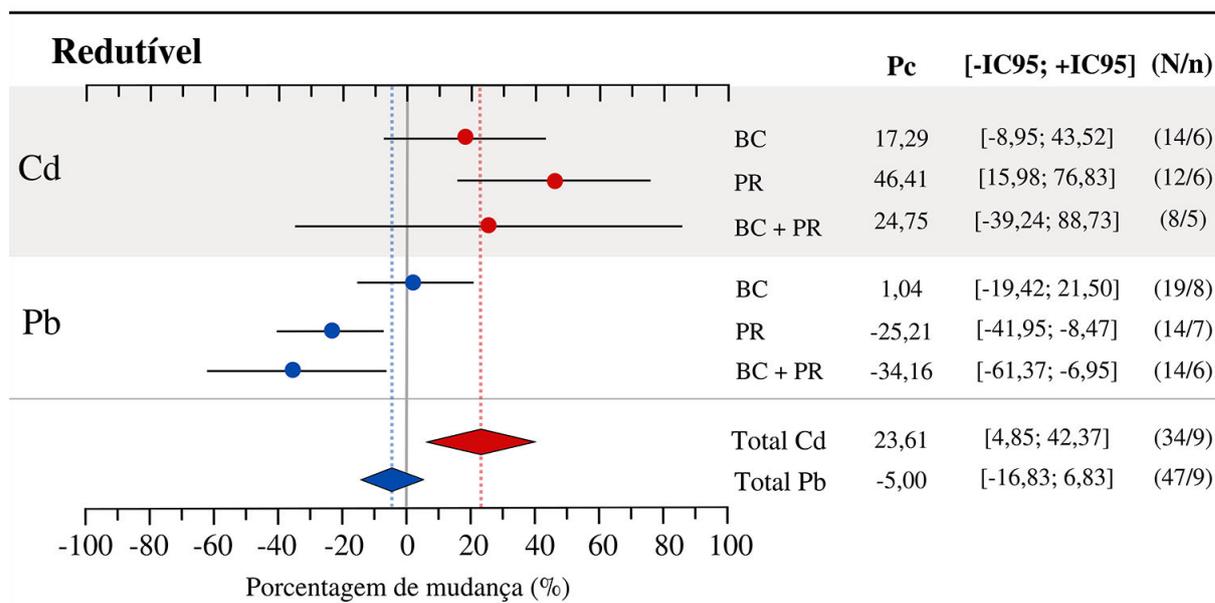


Figura 6. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) na fração redutível de Cd e Pb. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos.

Quando avaliada a média geral dos insumos aplicados, houve aumento da concentração de Cd (23,61%) e não houve efeito sobre Pb, devido a inclusão do zero no IC. As alterações observadas na fração redutível estão frequentemente associadas aos processos de adsorção dos MP a óxidos de Fe e Mn (GUO et al., 2018). Os resultados do presente estudo indicam que a presença desses óxidos tem maior influência nas frações geoquímicas de Cd do que de Pb.

Os PR levam a aumentos no teor da fração redutível de Cd, pois são frequentemente enriquecidos com óxidos de Fe e Mn, os quais têm a capacidade de formar complexos com MP. Em contrapartida, a diminuição de Pb na fração redutível pode estar relacionada ao fato de que carbonatos e fosfatos podem inibir a interação de Pb com Fe e Mn devido a efeitos competitivos (DANG et al., 2020).

5.5. Fração oxidável de cádmio e chumbo

Na Figura 7 estão apresentadas as alterações na fração oxidável de Cd e Pb em função da aplicação de BC e PR. Houve aumento da concentração de Cd na fração oxidável apenas com a aplicação isolada de PR (28,93%). No geral, o comportamento do Pb foi oposto ao do Cd, uma vez que o teor médio de Pb na fração oxidável foi fortemente reduzido com a aplicação combinada de BC+PR, cuja redução foi de

46,61%, muito superior aos valores obtidos pela aplicação exclusiva de BC (6,16%) e PR (-3,97%). De modo geral, as aplicações isoladas e combinadas dos insumos não se diferenciaram, pois houve sobreposição do IC em todos os tratamentos. No entanto, a aplicação isolada de PR aumentou a fração oxidável de Cd, enquanto a aplicação de BC+PR diminuiu essa fração de Pb. A média geral dos insumos mostra que há aumento de 33,33% do teor de Cd, enquanto o Pb não foi afetado pela aplicação desses insumos.

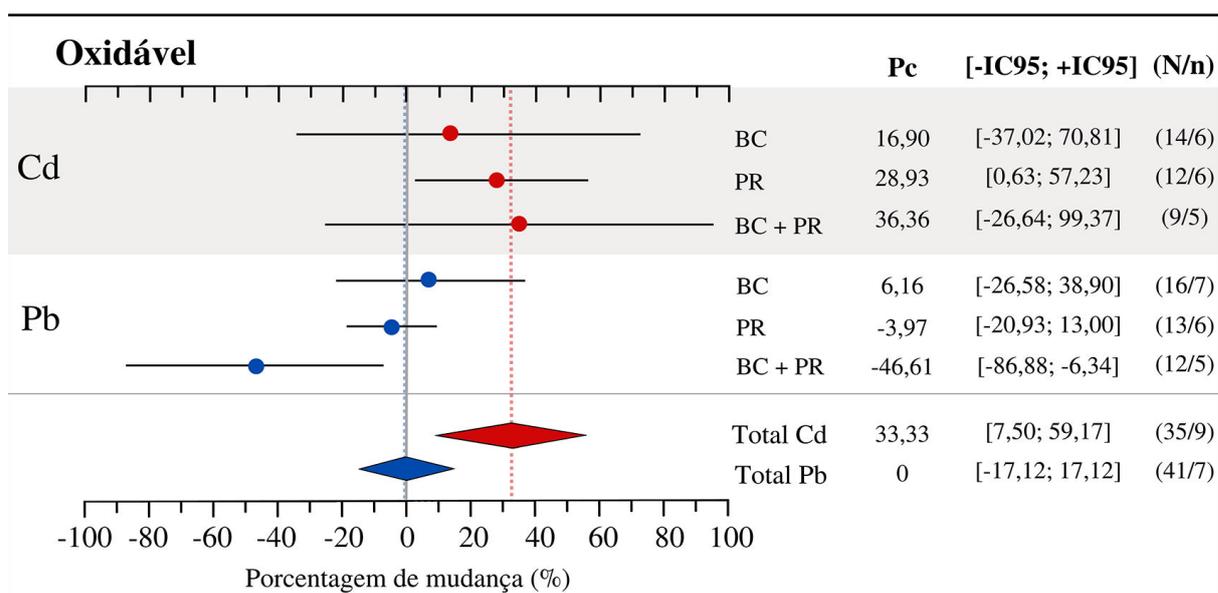


Figura 7. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) na fração oxidável de Cd e Pb. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos.

A fração oxidável contém principalmente metais associados à matéria orgânica e sulfetos (GUO et al., 2018). Os grupos funcionais da matéria orgânica do BC podem promover a imobilização de Cd e Pb através de complexação e forças eletrostáticas, levando à formação de complexos organometálicos estáveis (DANG et al., 2019; ZHANG et al., 2017).

De acordo com o observado em estudos prévios, a maior presença de Cd na fração oxidável sugere que a matéria orgânica do solo tem maior efeito no fracionamento de Cd do que no de Pb (MOHAMED et al., 2015). Além disso, a precipitação de Cd e Pb com CO_2^{-3} e PO_3^{-4} também pode aumentar as frações oxidável e residual (BASHIR et al., 2018c). Yang et al. (2016a) concluíram que a aplicação de BC a uma taxa de 10% (v/v) resultou no aumento das frações oxidável e residual de Pb. Os autores associaram este efeito ao aumento do pH do solo, o qual

favorece a precipitação de hidróxidos, e aos grupos funcionais oxigenados do BC, os quais formam complexos com o Pb.

As explicações dos mecanismos de remediação envolvidos na fração redutível e oxidável geralmente são menos específicas. Muitos autores atribuem as diferenças observadas nessas frações à diminuição das frações mais disponíveis ou descrevem os resultados sem citar os possíveis mecanismos que levaram à modificação dessas frações (DANG et al., 2019; YANG et al., 2016a; GUO et al., 2018; SHI et al., 2022; ZHANG; DING, 2019; ZHANG et al., 2021a).

5.6. Fração de cádmio e chumbo ligada a carbonatos

No geral, a fração de MP ligada a carbonatos não foi afetada pela aplicação dos insumos (Figura 8). Para ambos MP não houve diferença entre os resultados, devido a sobreposição dos IC. Além disso, em todos os casos, os resultados observados contêm o zero no IC, o que indica que não houve efeito da aplicação dos insumos sobre essa fração.

Essa fração inclui MP potencialmente biodisponíveis ligados a carbonatos presentes no solo ou sedimentos (GUO et al., 2018; ZHAO et al., 2022a), possivelmente, pouco afetados pelos insumos aplicados.

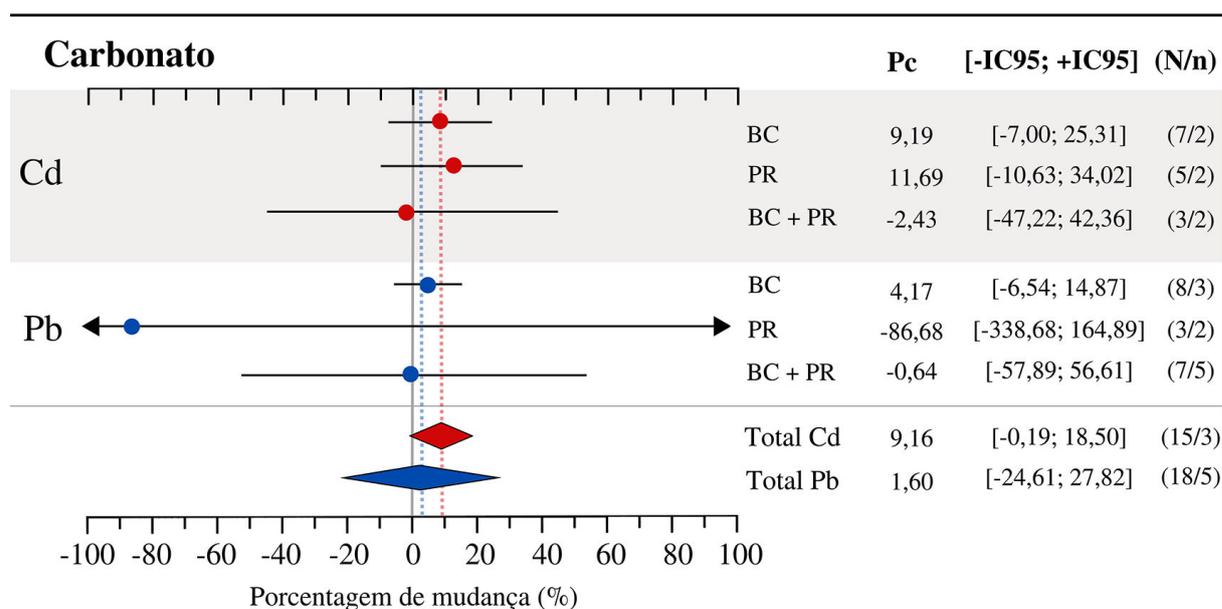


Figura 8. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) na fração ligada a carbonatos de Cd e Pb. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos.

5.7. Fração residual de cádmio e chumbo

Semelhante ao comportamento da fração de MP ligada a carbonatos, na média geral, a aplicação dos insumos não afetou a fração residual de Cd e Pb, devido a inclusão do zero no IC observado (Figura 9). No entanto, nota-se que há uma tendência de a aplicação combinada (BC+PR) dos remediadores aumentar o teor dos MP nesta fração. Os resultados médios observados sugerem que os processos de transformação do Pb lábil em frações residuais podem ter alta relação com a diminuição de sua disponibilidade.

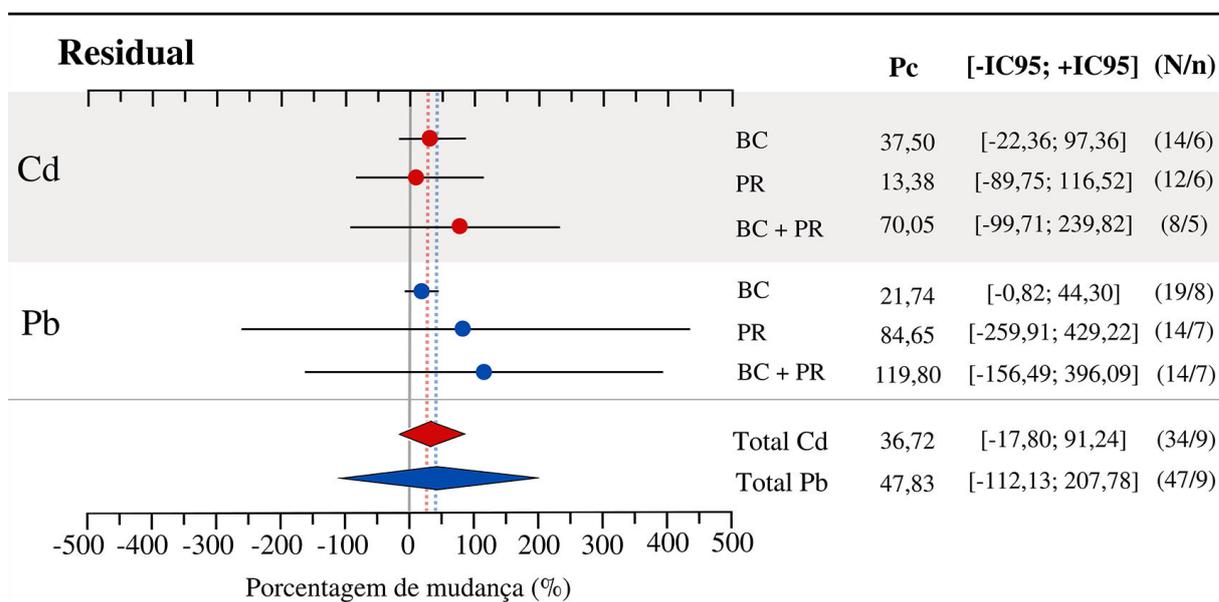


Figura 9. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) na fração residual de Cd e Pb. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos.

Embora o IC tenha sido muito variável, em consonância aos resultados médios observados, estudos anteriores demonstraram que materiais ricos em P são eficientes em transformar o Pb de formas biodisponíveis para formas residuais através da formação de precipitados insolúveis de piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3 Cl$) (CHEN et al., 2007; YANG et al., 2016a).

5.8. Teor de fósforo no solo

De maneira geral, as aplicações exclusivas ou combinadas de BC tiveram pouco efeito sobre os teores de P lábil e não-lábil devido à alta variabilidade dos

resultados nos diferentes estudos (Figura 10). Em ambas as frações de P, como o IC contém o zero, não é possível afirmar que os insumos tenham algum efeito sobre essas características. Apesar disso, é possível observar que há uma tendência de a aplicação combinada BC+PR aumentar os teores de P-lábil e não-lábil em solo. A variabilidade observada pode ser atribuída às diferentes regiões climáticas nas quais os experimentos foram realizados, os tipos de solos, os diferentes extratores considerados e à natureza química do PR aplicado.

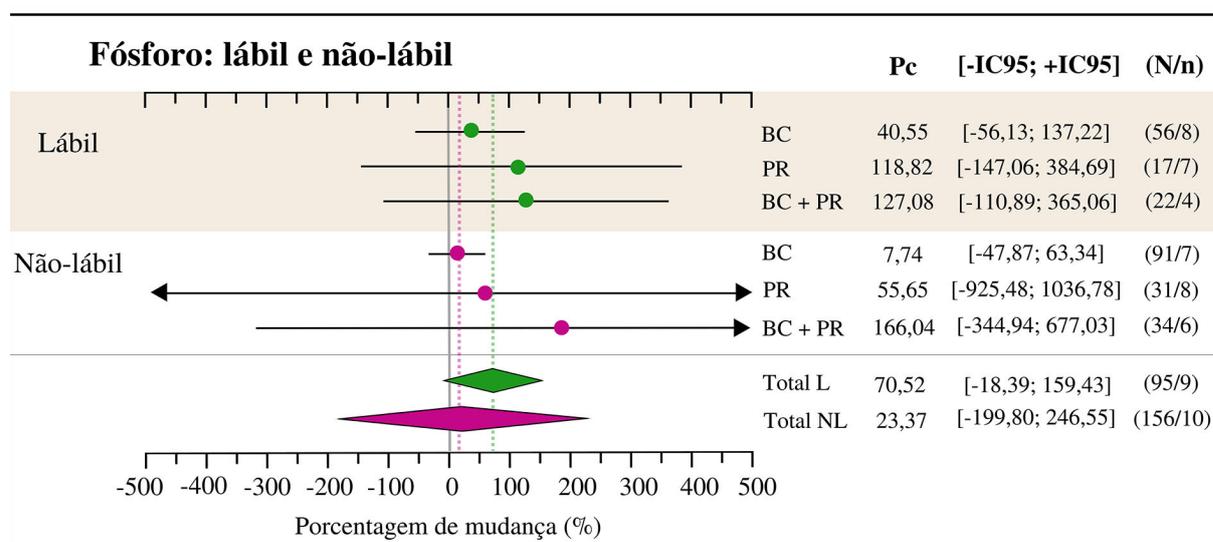


Figura 10. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) nos teores de P-lábil e P não-lábil em solos. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos.

Na análise dos dados de P, a divisão entre P-lábil e P não-lábil foi feita com base no método de extração utilizado. Como os PR são extraíveis em ácido (SMECK, 1985), os métodos considerados para o fornecimento de P-lábil foram o P-resina, P solúvel em água e NaHCO₃/Olsen. Comparado aos outros métodos de extração, tanto o método P-resina quanto o método de Olsen refletem o incremento do P-disponível da aplicação de diferentes tipos de BC e fontes de P (WANG; CAMPS-ARBESTAIN; HEDLEY, 2014). Assim, além das diferentes condições geoclimáticas, um dos motivos para o aumento no IC dos resultados de P não-lábil foi a diversidade de extratores considerados nestes estudos.

Analisando os resultados do teor de P no solo por tipo de experimento, é possível observar que naqueles conduzidos em casa de vegetação a variabilidade dos dados foi menor do que naqueles conduzidos em laboratório (Figura 11).

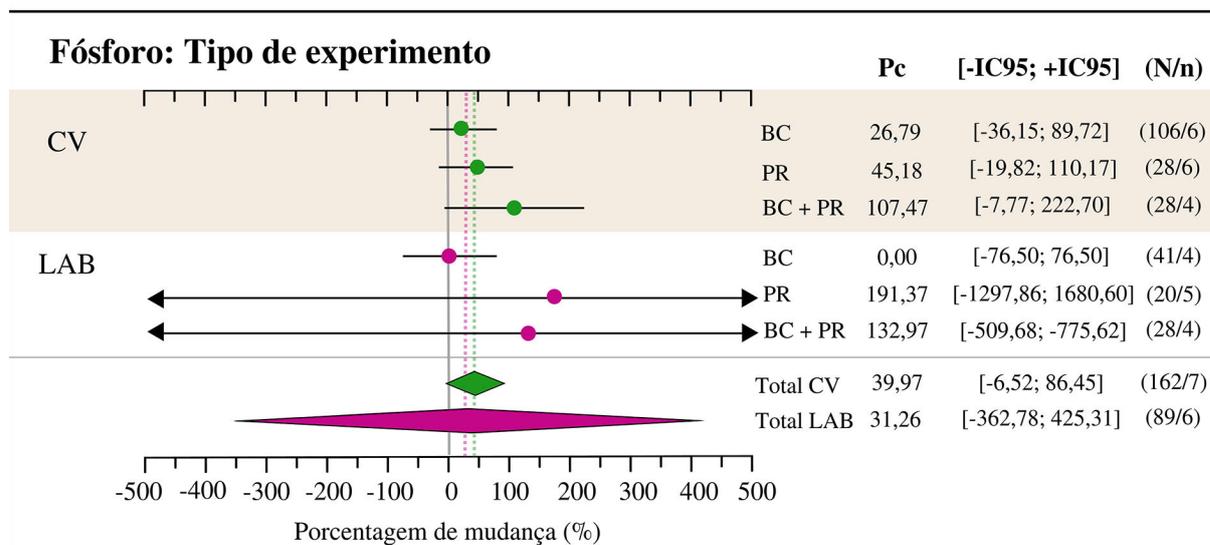


Figura 11. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) no teor de P do solo por tipo de experimento. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos; CV = casa de vegetação; LAB = laboratório.

A grande variabilidade observada em estudos conduzidos em laboratório pode estar relacionada à natureza química do PR aplicado. Nos experimentos conduzidos em casa de vegetação, em todos os casos, o PR aplicado foi fosfato natural, no entanto, nas condições de laboratório aproximadamente 12% das observações foram obtidas de fosfatos naturais e 88% de hidroxiapatitas. Como as hidroxiapatitas podem ser sintetizadas através de diferentes protocolos (LI et al., 2022; YANG et al., 2016b; CH'NG; AHMED; MAJID, 2016), isso talvez influencie no fornecimento de P ao solo.

Devido à menor variabilidade observada nos experimentos conduzidos em casa de vegetação, esses estudos foram avaliados em outros dois subgrupos. No primeiro subgrupo foi considerada a região climática onde o experimento foi conduzido, enquanto, no segundo, foi considerado o pH inicial do solo.

Na Figura 12 são apresentadas as alterações nos teores de P por região climática de experimentos realizados em casa de vegetação. Sob condições tropicais, houve sinergismo da aplicação combinada de BC+PR, promovendo aumento médio de 236,08% nos teores de P do solo. Devido ao número limitado de artigos analisados, essa informação não pôde ser obtida para clima subtropical e temperado. Na média geral dos insumos, porém, observa-se que a aplicação dos insumos não produziu efeitos sobre o teor de P do solo em ambas as regiões climáticas.

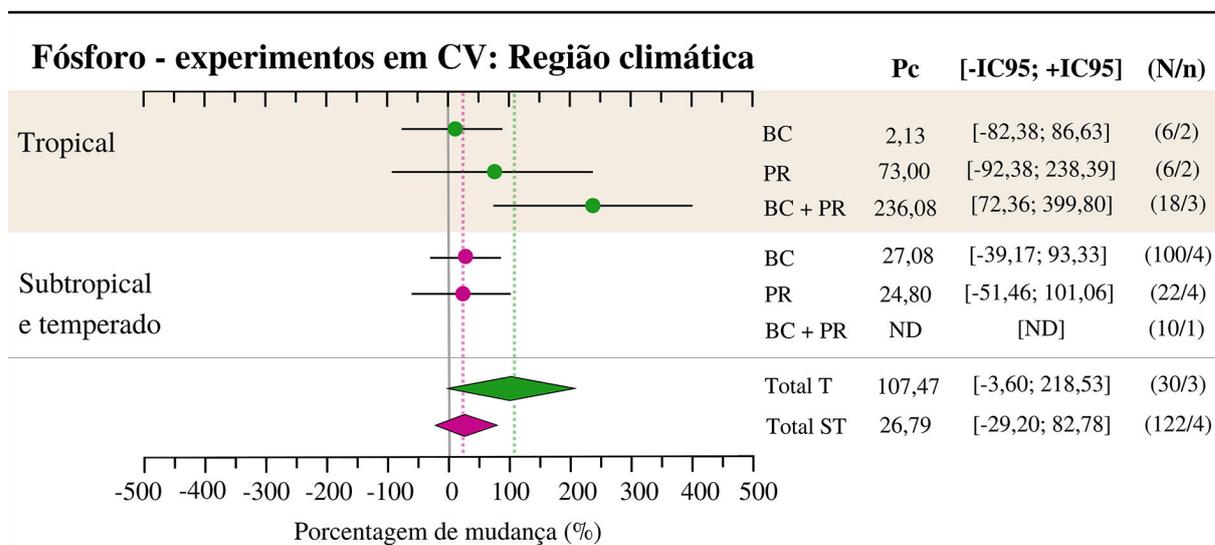


Figura 12. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) no teor de P do solo, considerando os experimentos realizados em casa de vegetação, agrupados por região climática. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos; CV = casa de vegetação; ND = não determinado; T = tropical; ST = subtropical e temperado.

Os resultados observados podem estar relacionados ao fato de que, em solos tropicais, onde o pH geralmente é ácido, a maior parte do P do solo está indisponível às plantas por estar adsorvido a óxidos de Fe e Al (KAMRAN et al., 2019). Assim, as características alcalinas do BC e do PR, podem aumentar a disponibilidade de P nestes solos em razão do aumento de seu pH e do teor de P desses insumos (RAFAEL et al., 2020). Além disso, a aplicação de BC+PR pode diminuir a adsorção de P, pela precipitação de Al e Fe nas cargas negativas dos grupos funcionais do BC (CH'NG; AHMED; MAJID, 2016), esses grupos funcionais do BC têm estruturas similares às substâncias húmicas, o que também aumenta a retenção de nutrientes e melhora a fertilidade do solo (HAGEMANN et al., 2017).

Ainda nos experimentos em casa de vegetação, os efeitos do pH do solo sobre os teores de P são apresentados na Figura 13. Para solos com pH <5,5, houve incremento de 29,75% nos teores de P quando da aplicação exclusiva de BC e de 203,43% com a aplicação combinada de BC+PR (Fig. 13), o que demonstra uma boa relação entre o teor de P desses solos e a aplicação combinada de BC+PR (DE AMARAL LEITE et al., 2020). Nos solos com pH ≥5,5, em média, os materiais investigados apresentaram resultados positivos no teor de P do solo, porém, apenas a aplicação combinada apresentou aumento significativo nos teores de P do solo (79,03%).

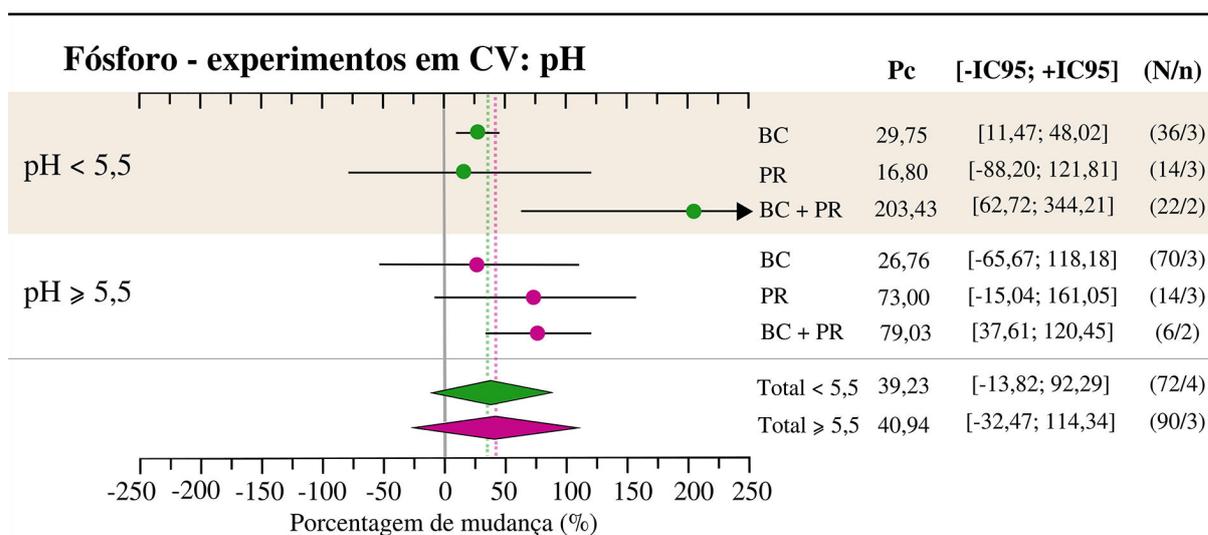


Figura 13. Resultados da aplicação isolada de biochar (BC), fosfatos de rocha (PR) e co-aplicação (BC+PR) no teor de P do solo, considerando os experimentos realizados em casa de vegetação, agrupados pelo valor inicial do pH do solo. Pc (%) = porcentagem de mudança; IC = intervalo de confiança de 95%; N = número de combinações pareadas; n = número de estudos; CV = casa de vegetação.

Os resultados positivos observados em condições de pH < 5,5 podem ser explicados por dois fatores principais. O primeiro fator é a capacidade dos materiais investigados em elevar o pH dos solos ácidos e o segundo fator é a disponibilização de P devido à própria composição mineralógica dos materiais (ZHANG et al., 2022; DANG et al., 2020). Em solos ácidos o teor de P-disponível é afetado pela adsorção do P a óxidos de Fe e Al (CH'NG; AHMED; MAJID, 2016). Assim, como o BC e o PR têm características alcalinas, a aplicação destes materiais pode aumentar o pH do solo, disponibilizando P (ZHANG; DING, 2019). O BC pode também adsorver cátions como Al^{3+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} prevenindo a adsorção do P ou a sua precipitação nos solos (CH'NG; AHMED; MAJID, 2016). Além disso, o BC pode adsorver o P, prevenindo a sua lixiviação e favorecendo a liberação gradual (WANG et al., 2022).

Em solos com pH ≥ 5,5 o resultado observado na combinação de BC+PR (79,03%) foi ligeiramente superior ao da aplicação isolada de PR (73,00%), no entanto, devido a sobreposição do IC observa-se que estes resultados não diferem entre si. Interessantemente, todos os estudos avaliados nesta categoria foram realizados com solos de textura arenosa. Estes solos são caracterizados pela sua baixa fertilidade, baixo teor de matéria orgânica, baixa atividade biológica e propensão à erosão (HERAWATI et al., 2021; ZHANG et al., 2022).

Em solos arenosos, a aplicação combinada de BC+PR também pode beneficiar o componente vegetal. Adicionalmente ao fornecimento de P, no estudo de Zhang et al. (2022), a aplicação de BC+PR proporcionou aumento no crescimento de plantas cultivadas e maiores concentrações de P-disponível no solo em comparação às aplicações isoladas destes insumos. Neste estudo, a ativação do PR com ácidos húmicos aumentou o fornecimento de fósforo, cálcio e magnésio ao solo, aumentando também as concentrações desses nutrientes nos tecidos vegetais de pimenta (*Capsicum annuum* L.).

Em resumo, considerando os resultados obtidos e os estudos analisados, a aplicação conjunta de BC+PR forneceu maior teor de P ao solo do que a aplicação isolada destes insumos. No entanto, é importante ressaltar que características como tipo de experimento, pH do solo, região climática e composição química dos insumos modulam os resultados observados.

6. CONCLUSÕES

O uso combinado de BC e PR é uma estratégia que apresenta múltiplos benefícios para a remediação de MP (Cd e Pb) e para o fornecimento de P ao solo em razão das características multifuncionais destes insumos. O uso isolado ou combinado destes materiais diminuiu a disponibilidade de Cd e Pb, bem como o teor desses elementos na fração trocável das extrações sequenciais. Desse modo, os insumos investigados demonstraram potencial remediador de Cd e Pb em áreas contaminadas.

Houve grande variabilidade em relação aos teores de P do solo, com exceção aos experimentos realizados em casa de vegetação. A combinação de BC+PR resultou em aumentos significativos de P tanto em estudos conduzidos em região tropical quanto em solos agrupados por faixa de pH. Portanto, os resultados do presente estudo permitem concluir que a utilização de BC+PR pode favorecer os teores de P do solo, no entanto, estes insumos devem ser melhor investigados em estudos futuros, considerando principalmente as diferentes regiões geoclimáticas, tipos de solos e natureza química do PR.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBENIN, J. O. **Adsorbed phosphorus partitioning in some benchmark soils from Northeast Brazil**. Fertilizer Research, 40(3), 185–191, 1995.

AHMED, W. et al. **Highly efficient uranium (VI) capture from aqueous solution by means of a hydroxyapatite-biochar nanocomposite: Adsorption behavior and mechanism**. Environmental Research, 201, 2021.

ALLAN, M. et al. **Lead concentrations and isotope ratios in speleothems as proxies for atmospheric metal pollution since the industrial revolution**. Chem. Geol. 401, 140–150, 2015.

AVORNYO, V. K. et al. **Temperature effects on properties of rice husk biochar and calcinated burkina phosphate rock**. Agriculture (Switzerland), 11(5), 2021.

BASHIR, S. et al. **Cadmium immobilization potential of rice straw-derived biochar, zeolite and rock phosphate: Extraction techniques and adsorption mechanism**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 100(5), 727-732, 2018a.

BASHIR, S. et al. **Cadmium mobility, uptake and anti-oxidative response of water spinach (*Ipomoea aquatica*) under rice straw biochar, zeolite and rock phosphate as amendments**. Chemosphere, 194, 579-587, 2018b.

BASHIR, S. et al. **Influence of organic and inorganic passivators on Cd and Pb stabilization and microbial biomass in a contaminated paddy soil**. Journal of Soils and Sediments, 18(9), 2948-2959, 2018c.

BEESELEY, L. et al. **A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils**. Environmental Pollution, 159(12), 3269-3282, 2011.

BOLAN, N. S.; HEDLEY, M. J.; LOGANATHAN, P. **Preparation, forms and properties of controlled-release phosphate fertilizers**. Fertilizer Research, 35(1-2), 13–24, 1993.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Brasília, DF: Diário Oficial da União, nº 249, p. 81-84, 2009.

CH'NG, H. Y.; AHMED, O. H.; MAJID, N. M. A. **Minimizing phosphorus sorption and leaching in a tropical acid soil using Egypt rock phosphate with organic amendments**. Philippine Agricultural Scientist, 99(2), 176-185, 2016.

CHEN, S. et al. **Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil**. Ecotoxicology and Environmental Safety, 67(2), 278–285, 2007.

- CHEN, Y. et al. **Hydroxyapatite modified sludge-based biochar for the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺: Adsorption behavior and mechanisms.** *Bioresource Technology*, 124413, 2020.
- CHEN, Y. et al. **Assessing the influence of immobilization remediation of heavy metal contaminated farmland on the physical properties of soil.** *Science of the Total Environment*, 781, 2021a.
- CHEN, X. et al. **Biochar engineering and ageing influence the spatiotemporal dynamics of soil pH in the charosphere.** *Geoderma*, 386, 2021b.
- CHRISTIANSEN, N. H. et al. **Characterizing phosphorus availability in waste products by chemical extractions and plant uptake.** *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 183(4), 416-428, 2020.
- CUI, H. et al. **Adsorption and immobilization of soil lead by two phosphate-based biochars and phosphorus release risk assessment.** *Science of the Total Environment*, 824, 2022.
- DANG, V. M. et al. **Immobilization of heavy metals in contaminated soil after mining activity by using biochar and other industrial by-products: The significant role of minerals on the biochar surfaces.** *Environmental Technology (United Kingdom)*, 40(24), 3200-3215, 2019.
- DANG, V. M. et al. **Evaluation of fly ash, apatite and rice straw derived-biochar in varying combinations for in situ remediation of soils contaminated with multiple heavy metals.** *Soil Science and Plant Nutrition*, 66(2), 379-388, 2020.
- DIXON, J. B. et al. **Phosphate Minerals.** *Minerals in Soil Environments*, 1989.
- DONG, L. et al. **Enhanced adsorption of Eu (III) from wastewater using *Solidago canadensis*-derived biochar functionalized by Ca/Al-LDH and hydroxyapatite.** *Applied Surface Science*, 567, 2021.
- European Food Safety Authority (EFSA). **Scientific Opinion on Lead in Food.** *EFSA Journal*, Vol. 8, Issue 4, Italy, 2010.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). **Organic Agriculture.** Committee on Agriculture, Fifteenth Session, Rome, 1999. Disponível em: <https://www.fao.org/3/X0075e/X0075e.htm>. Acesso em: 20/02/2023.
- GAO, R. et al. **Co-pyrolysis biochar derived from rape straw and phosphate rock: Carbon retention, aromaticity, and Pb removal capacity.** *Energy and Fuels*, 33(1), 413-419, 2019.
- GAO, Y. et al. **Effects of hydroxyapatite and modified biochar derived from *Camellia oleifera* fruit shell on soil Cd contamination and N₂O emissions.** *Industrial Crops and Products*, 177, 2022.

GUO, F. et al. **Stability of immobilization remediation of several amendments on cadmium contaminated soils as affected by simulated soil acidification.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, 164-172, 2018.

GUO, F. et al. **Assessment of the immobilization effectiveness of several amendments on a cadmium-contaminated soil using *Eisenia fetida*.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189, 2020.

HAFSTEINSDÓTTIR, E. G. et al. **Chemical immobilization of metals and metalloids by phosphates.** *Applied Geochemistry*, 59, 47–62, 2015.

HAGEMANN, N. et al. **Organic coating on biochar explains its nutrient retention and stimulation of soil fertility.** *Nature Communications*, 8(1), 2017.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. **Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment.** *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2-3), 125-140, 2005.

HERAWATI, A. et al. **Mycorrhizae and a soil ameliorant on improving the characteristics of sandy soil.** *Sains Tanah*, 12(2), 73-80, 2021.

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*, 92(11), 1450-1457, 2013.

HUANG, D. et al. **Remediation of lead-contaminated sediment by biochar-supported nano-chlorapatite: Accompanied with the change of available phosphorus and organic matters.** *Journal of Hazardous Materials*, 348, 109-116, 2018.

HUSSAIN, T. et al. **In-situ stabilization of potentially toxic elements in two industrial polluted soils ameliorated with rock phosphate-modified biochars.** *Environmental Pollution*, 309, 2022.

International Agency for Research on Cancer (IARC). **IARC monographs on the identification of carcinogenic hazards to humans.** Disponível em: <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/>. Acesso em: 23/02/2023.

International Fertilizer Association (IFASTAT). **P₂O₅ – Fertilizer consumption databases, 2020.** Disponível em: <https://www.ifastat.org/databases/>. Acesso em: 24/01/2023.

JUNG, K. et al. **A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: Adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper (II) from aqueous media.** *Chemical Engineering Journal*, 369, 529-541, 2019.

KAMRAN, M. A. et al. **Impacts of chicken manure and peat-derived biochars and inorganic P alone or in combination on phosphorus fractionation and maize growth in an acidic ultisol.** *Biochar*, 1(3), 283-291, 2019.

KERBAUY, G. B. **Fisiologia Vegetal.** Editora Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro, RJ, 2004.

DE AMARAL LEITE, A. et al. **Selected bacterial strains enhance phosphorus availability from biochar-based rock phosphate fertilizer.** *Annals of Microbiology*, 70(1), 2020.

LEHMANN, J. et al. **Biochar effects on soil biota – A review.** *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836, 2011.

LI, H. et al. **Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications.** *Chemosphere*, 178, 466-478, 2017.

LI, T. et al. **Effect of nanohydroxyapatite/biochar/sodium humate composite on phosphorus availability and microbial community in sandy soils.** *Science of the Total Environment*, 844, 2022.

LI, Y. et al. **Reed biochar supported hydroxyapatite nanocomposite: Characterization and reactivity for methylene blue removal from aqueous media.** *Journal of Molecular Liquids*, 263, 53-63, 2018.

LIANG, Y. et al. **Biochar- and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: Implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater.** *Environmental Science and Pollution Research*, 21(6), 4665-4674, 2014.

LU, H. et al. **Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar.** *Water Research*, 46(3), 854-862, 2012.

MIGNARDI, S.; CORAMI, A.; FERRINI, V. **Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn.** *Chemosphere*, 86(4), 354–360, 2012.

MOHAMED, I. et al. **Ecological restoration of an acidic Cd contaminated soil using bamboo biochar application.** *Ecological Engineering*, 84, 67–76, 2015.

MORITA, A. K. M. et al. **Pollution threat to water and soil quality by dumpsites and non-sanitary landfills in Brazil: A review.** *Waste Management*, 131, 163–176, 2021.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. **Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars.** *Geoderma*, 163(3-4), 247-255, 2011.

NOVAIS, R. F. et al. **Fertilidade do Solo.** Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 471-550, 2007.

NRIAGU, J. O. **A silent epidemic of environmental metal poisoning?** *Environmental Pollution*, 50(1-2), 139–161, 1988.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. **Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals.** *Nature*, 333(6169), 134-139, 1988.

OLIVEIRA, C. A. et al. **Viabilidade Técnica e Econômica do Biomaphos® (*Bacillus subtilis* CNPMS B2084 e *Bacillus megaterium* CNPMS B119) nas Culturas de Milho e Soja.** Boletim de Pesquisa e desenvolvimento 210. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2020.

POULIOT, R. et al. **Manure derived biochar can successfully replace phosphate rock amendment in peatland restoration.** *Journal of Environmental Management*, 157, 118-126, 2015.

RAFAEL, R. B. A. et al. **Increased phosphorus availability to corn resulting from the simultaneous applications of phosphate rock, calcareous rock, and biochar to an acid sandy soil.** *Pedosphere*, 30(6), 719-733, 2020.

RAIJ, B. van. **New diagnostic techniques, universal soil extractants.** *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, n.7/8, p.799-816, 1994.

RIBEIRO JÚNIOR, J. I. **Análises estatísticas no Excel: Guia prático.** Viçosa: UFV, 2004. 251p.

RIZWAN, M. et al **Comparison of Pb²⁺ adsorption and desorption by several chemically modified biochars derived from steam exploded oil-rape straw.** *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(5), 6181-6197, 2020.

RUSIN, M. et al. **Concentration of cadmium and lead in vegetables and fruits.** *Scientific Reports*, 11(1), 2021.

RUTHERFORD. P.M.; DUDAS M.J.; SAMEK R.A. **Environmental impacts of phosphogypsum.** *The Science of the Total Environment*, 149, 1–38, 1994.

SHEN, Z. et al. **Mechanisms of biochar assisted immobilization of Pb²⁺ by bioapatite in aqueous solution.** *Chemosphere*, 190, 260-266, 2018.

SHI, Y. et al. **Synergistic effect of floatable hydroxyapatite-modified biochar adsorption and low-level CaCl₂ leaching on cd removal from paddy soil.** *Science of the Total Environment*, 807, 2022.

SONG, W.M.; CHEN, B.M.; LU, L. **Soil heavy metal pollution of cultivated land in China.** *Res. Soil Water Conservat.* 20, 293-298, 2013.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação.** 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

TUMBURE, A. et al. **Co-pyrolysis of maize stover and igneous phosphate rock to produce potential biochar-based phosphate fertilizer with improved carbon retention and liming value.** ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 8(10), 4178-4184, 2020.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** Analytical Chemistry, 51(7), 844–851, 1979.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Superfund: National Priorities List (NPL).** Disponível em: <https://www.epa.gov/superfund/superfund-national-priorities-list-npl>. Acesso em: 20/02/2023.

VIMAL, V. et al. **Nutrients enriched biochar production through co-pyrolysis of poultry litter with banana peduncle and phosphogypsum waste.** Chemosphere, 300, 2022.

VAN VUUREN; D. P., BOUWMAN; A. F., BEUSEN, A. H. W. **Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion.** Global Environmental Change, 20(3), 0–439, 2010.

WANG, T. et al. **Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars.** Plant and Soil, 357(1), 173-187, 2012.

WANG, T.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M. **The fate of phosphorus of ash-rich biochars in a soil-plant system.** Plant and Soil, 375(1-2), 61-74, 2014.

WANG, J.; WANG, S. **Preparation, modification and environmental application of biochar: A review.** Journal of Cleaner Production, 227, 1002-1022, 2019.

WANG, Q. et al. **The continuous application of biochar in field: effects on P fraction, P sorption and release.** Chemosphere, 263, 0045-6535, 2021.

WEBER, B. et al. **Phosphorus bioavailability of biochars produced by thermochemical conversion.** Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 177(1), 84-90, 2014.

WITHERS, P.J.A. et al. **Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture.** Sci Rep 8, 2537, 2018.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Exposure to cadmium: a major public health concern.** 1° de Maio de 2019.

WU, W. et al. **Hydroxyapatite tailored hierarchical porous biochar composite immobilized Cd (II) and Pb (II) and mitigated their hazardous effects in contaminated water and soil.** Journal of Hazardous Materials, 437, 2022.

XU, X. et al. **Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar.** *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 358–368, 2012.

YANG, Z. et al. **In situ remediation and phytotoxicity assessment of lead-contaminated soil by biochar-supported nHAP.** *Journal of Environmental Management*, 182, 247-251, 2016a.

YANG, Z. et al. **Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 132, 224-230, 2016b.

ZHANG, D., DING, A. F. **Effects of passivating agents on the availability of Cd and Pb and microbial community function in a contaminated acidic soil.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 103(1), 98-105, 2019.

ZHANG, D. et al. **Immobilization of Cd and Pb in a contaminated acidic soil amended with hydroxyapatite, bentonite, and biochar.** *Journal of Soils and Sediments*, 21(6), 2262-2272, 2021a.

ZHANG, D. et al. **Effects of an additive (hydroxyapatite-bentonite-biochar) on Cd and Pb stabilization and microbial community composition in contaminated vegetable soil.** *RSC Advances*, 11(20), 12200-12208, 2021b.

ZHANG, R. et al. **Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar.** *Ecological Engineering*, 98, 183–188, 2017.

ZHANG, X. et al. **Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants.** *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12), 8472-8483, 2013.

ZHANG, Z. et al. **The synergistic effect of biochar-combined activated phosphate rock treatments in typical vegetables in tropical sandy soil: Results from nutrition supply and the immobilization of toxic metals.** *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(11), 2022.

ZHAO, X. et al. **Immobilization of cadmium in river sediment using phosphate solubilizing bacteria coupled with biochar-supported nano-hydroxyapatite.** *Journal of Cleaner Production*, 348, 2022a.

ZHAO, X. et al. **Integration of micro-nano-engineered Hydroxyapatite/Biochars with optimized sorption for heavy metals and pharmaceuticals.** *Nanomaterials*, 12(12), 2022b.

ZHOU, C. et al. **The sorption and short-term immobilization of lead and cadmium by nano-hydroxyapatite/biochar in aqueous solution and soil.** *Chemosphere*, 286, 2022.

APÊNDICE A - Informações suplementares dos artigos analisados.

Referência	Localização	Insumos	Biochar	Material fonte de P	Solo / Resultado(s) obtido(s)
Bashir et al., 2018a	Lat: 30,4667 Lon: 114,3501 Clima: Cfa	BC, PR	MP = palha de arroz; TP = 500°C por 2h; pH = 10,1; C = 49,7%; CTC = 12,25 cmol _c /dm ³ .	Fosfato de rocha pH = 11,6.	Solo de textura siltosa (pH = 5,2); BC = diminuição de Cd extraído por NH ₄ NO ₃ em 78%; diminuição de Cd em extrato lixiviado em 31,69%; PR = Diminuição de Cd em extrato lixiviado em 19,09%, diminuição de Cd extraído por NH ₄ NO ₃ em 76%.
Bashir et al., 2018b	Lat: 30,4667 Lon: 114,3501 Clima: Cfa	BC, PR	MP = palha de arroz; TP = 500°C por 2h e aquecimento 20°C/min; P = 0,802%; C = 54%	Fosfato de rocha	Solo de textura siltosa (pH = 5,25); BC = diminuição de 61,82% de Cd em tecidos aéreos; aumento nos teores de clorofila A, clorofila B e carotenoides em 30,06%, 49,1% e 20,35%, respectivamente. PR = aumento nos teores de clorofila A, clorofila B e carotenoides em 30,55%, 55,78% e 29,96%, respectivamente; diminuição de 50% de Cd em tecidos aéreos.
Bashir et al., 2018c	Lat: 29,4770 Lon: 113,4503 Clima: Cfa	BC, PR	MP = palha de arroz; TP = 500°C por 2h com aquecimento de 20°C/min; P = 0,802%; C = 54%	Fosfato de rocha pH = 11,6.	Solo de textura média (pH = 5,9); BC = diminuição nos teores de Cd e Pb em 34,8% e 21,4%, respectivamente; aumento na fração redutível de Cd e Pb em 6,5% e 11,74%, respectivamente; aumento das frações residuais de Cd e Pb em 72,92% e 65,3%, respectivamente; aumento de P-disponível de 52,82%; PR = Aumento de P-disponível de 62,68%.
Cui et al., 2022	Lat: 28,2555 Lon: 116,9250 Clima: Cfa	BC, BC+PR	MP = palha de junco; TP = 400°C por 2h;	Hidroxiapatita	Solo de cultivo de arroz (pH = 4,9); BC+PR = aumento nas frações residual e redutível de Pb; BC+PR = aumento de 17% no P-lábil.

Continua...

APÊNDICE A - Informações suplementares dos artigos analisados.

Referência	Localização	Insumos	Biochar	Material fonte de P	Solo / Resultado(s) obtido(s)
Dang et al., 2019	Lat: 21,7233 Lon: 105,8546 Clima: Cfa	BC, BC+PR	MP = palha de arroz; TP = 550°C; pH = 11,44.	Apatita	Solo de textura média (pH = 7,29); BC = aumento no pH do solo, aumento na condutividade elétrica do solo, aumento no conteúdo orgânico do solo, diminuição do Pb trocável; BC+PR = aumento no pH do solo, aumento na condutividade elétrica do solo, diminuição do Pb trocável, aumento do Pb ligado a carbonatos, aumento do Pb redutível.
Dang et al., 2020	Lat: 21,7233 Lon: 105,8546 Clima: Cfa	BC, BC+PR	MP = palha de arroz; TP = 550°C; pH = 11,44.	Apatita pH = 10,7.	Solo de textura média (pH = 7,29); BC = aumento de tamanho e de biomassa em milho, menor concentração de Pb e Cd nos tecidos vegetais; aumento de Pb na fração ligada a carbonatos; aumento de Cd na fração residual; aumento no pH do solo; BC + PR = aumento de tamanho e de biomassa em milho; menor concentração de Pb e Cd nos tecidos vegetais, aumento de Pb na fração ligada a carbonatos; aumento de Cd na fração residual; aumento no pH do solo.
Gao et al., 2022	Lat: 28,4000 Lon: 116,2200 Clima: Cfa	BC, PR	MP = casca de fruta de <i>Camellia oleifera</i> ; TP = 600°C por 1h; pH = 9,46.	Hidroxiapatita	Solo com pH = 4,57; BC = diminuição de 29,8% do Cd disponível; aumento no pH do solo; PR = diminuição de 73,4% do Cd disponível; aumento no pH do solo.
Guo et al., 2018	Lat: 25,4334 Lon: 114,3667 Clima: Cfa	BC, PR	MP = palha de arroz; TP = 300°C;	Hidroxiapatita	Solos com textura siltosa: BC = diminuição do Cd trocável; menor acumulação de Cd em alface; aumento do pH do solo; PR = diminuição do Cd trocável; menor acumulação de Cd em alface; aumento da biomassa de alface; aumento do pH do solo.

Continua...

APÊNDICE A - Informações suplementares dos artigos analisados.

Referência	Localização	Insumos	Biochar	Material fonte de P	Solo / Resultado(s) obtido(s)
Guo et al., 2020	Lat: 25,4333 Lon: 114,3666 Clima: Cfa	BC, PR	MP = palha de arroz; TP = 300°C	Hidroxiapatita	Solo de textura siltosa (pH = 5,35); BC = aumento do pH do solo; diminuição na biodisponibilidade de Cd; PR = aumento do pH do solo; diminuição na biodisponibilidade de Cd.
Huang et al., 2018	Lat: 27,5122 Lon: 111,7900 Clima: Cfa	BC, PR, BC+PR	MP = serragem de bambu; TP = 600°C por 2h 7°C/min;	Cloroapatita	Sedimento de rio; BC+PR = a porcentagem de transformação do Pb lábil para as frações mais estáveis alcançou 94,1%; diminuição do lixiviado de Pb em 100% em 16 dias; PR = diminuição do lixiviado de Pb em 78,33% em 30 dias.
Hussain et al., 2022	Lat: 24,8573 Lon: 67,1676 Clima: Bwh	BC+PR	MP = esterco de galinha, resíduos vegetais e casca de coco verde; pH = 8,44; 10,6; 7,95. TP = <500°C	Fosfato de rocha pH = 7,8	Malir Industrial Area: solo de textura média (pH = 6,92); BC+PR = imobilização de Cd de 73,8% com biochar de resíduos vegetais (2%), máxima redução de 99,13% de Cd nos tecidos aéreos de mostarda; Sharafi goth Korangi: solo de textura média (pH = 6,99); BC+PR = imobilização de Cd de 73,8% com biochar de esterco de galinha (2%); %, redução de 89% de Cd nos tecidos aéreos de mostarda.
Shi et al., 2022	Lat: 28,4333 Lon: 113,0667 Clima: Cfa	BC, BC+PR	MP = casca de coco; TP = 600°C por 1h 10°C/min;	Nano-hidroxiapatita	Solo de textura média (pH = 5,04); BC+PR = aumento da capacidade de adsorção de Cd em comparação com BC isolado; aumento no teor de P e cálcio do BC+PR; aumento das frações residual e ligada a carbonatos de Cd.
Yang et al., 2016a	Lat: 23,0420 Lon: 113,4060 Clima: Aw	BC, PR, BC+PR	MP = bagaço; TP = 600°C por 2h 10°C/min	Nano-hidroxiapatita	BC = 32,3% de imobilização de Pb em solo; PR = 77,1% de imobilização de Pb em solo; diminuição de Pb nos tecidos aéreos em 60% e radiculares em 77,8% (<i>Brassica juncea</i>); BC+PR = 74,8% de imobilização de Pb em solo.

Continua...

APÊNDICE A - Informações suplementares dos artigos analisados.

Referência	Localização	Insumos	Biochar	Material fonte de P	Solo / Resultado(s) obtido(s)
Yang et al., 2016b	Lat: 23,0393 Lon: 113,3802 Clima: Aw	BC, PR, BC+PR	MP = bagaço; TP = 600°C por 2h 10°C/min	Nano-hidroxiapatita	Solo com pH = 5,8; Pb = 19,90 mg/kg; PR = imobilização de Pb de 71,9%; PR+BC = imobilização de Pb de 56,8%; aumento da fração residual de Pb em 61,4%, redução de acumulação de Pb em <i>Brassica juncea</i> , em 31,4%.
Zhang and Ding, 2019	Lat: 32,0585 Lon: 118,7964 Clima: Cfa	BC, PR, BC+PR	MP = palha de arroz; TP = 500°C por 4h; pH = 5,79	Hidroxiapatita; pH = 6,26	Solo de textura siltosa (pH = 5,55); BC = aumento no pH do solo; PR = redução no Pb e Cd solúveis em ácido em 37,37% e 33,49%, respectivamente; aumento no pH do solo; BC+PR = aumento no pH do solo. Todos os tratamentos levaram a aumento da capacidade de troca de cátions, aumento do carbono microbiano e aumento do conteúdo orgânico do solo; diminuição de Cd em tecidos vegetais de Brassicaceae e pimenta.
Zhang et al., 2021	Lat: 32,0585 Lon: 118,7964 Clima: Cfa	BC, PR	MP = palha de arroz; TP = 500°C por 4h; pH = 7,87	Hidroxiapatita; pH = 8,7; P = 18,39%	Solo de textura siltosa (pH = 5,55); BC = aumento no pH do solo; aumento na produtividade de Brassicaceae e pimenta; maior aumento no conteúdo orgânico do solo; diminuição do Pb e Cd disponível em solo; PR = aumento no pH do solo; aumento na produtividade de Brassicaceae e pimenta; melhor redução na lixiviação de Cd e Pb; diminuição do Pb e Cd disponível em solo; menor acumulação de Cd e Pb em tecidos vegetais.
Zhang et al., 2022	Lat: 19,5229 Lon: 109,5766 Clima: Aw	BC, PR, BC+PR	MP = cascas de coco; TP = 650°C	Fosfato de rocha, fosfato de rocha ativado	Solo arenoso (pH = 5,61); BC = aumento do pH do solo; aumento de P, Ca e Mg no solo; PR = aumento do pH do solo; aumento de P, Ca e Mg no solo; BC+PR = aumento do pH do solo; maior disponibilidade de P em solo; aumento de Ca e Mg no solo; maior diminuição de Cd e Pb extraíveis do solo.

Continua...

APÊNDICE A - Informações suplementares dos artigos analisados.

Referência	Localização	Insumos	Biochar	Material fonte de P	Solo / Resultado(s) obtido(s)
Zhao et al., 2022	Lat: 38,7800 Lon: 115,3500 Clima: Bsk	BC, PR, BC+PR	MP = biochar de casca de arroz	Nano-hidroxiapatita	Sedimento de rio; BC+PR = eficiência de imobilização de Cd de até 90%; redução do Cd solúvel em ácidos em 28%; aumento de Cd na fração oxidável; Obs: uso de fosfatase.
Ch'ng, Ahmed e Majid, 2016	Lat: 3,2055 Lon: 113,0951 Clima: Af	PR, BC+PR	MP = cama de frango; TP = 550°C por 0,33h; pH = 8,5	Fosfato de rocha	Solo franco arenoso (pH = 4,56; P total = 132,2 mg/kg); PR = aumento do pH do solo; aumento do P-total e P-disponível; BC+PR = aumento do pH do solo; aumento do P-total e P-disponível.
Herawati et al., 2021	Lat: -7,9164 Lon: 110,3776 Clima: Af	BC, PR, BC+PR	ND	Fosfato de rocha	Solo arenoso (pH = 7,12); BC = aumento de P-disponível no solo; aumentos no conteúdo orgânico do solo; aumento da capacidade de troca de cátions; PR = aumento de P-disponível; BC+PR = aumento de P-disponível; em solo sem micorrizas. Obs: uso de micorrizas.
Kamran et al., 2019	Lat: 31,1000 Lon: 119,1333 Clima: Cfa	BC, PR, BC+PR	MP = esterco de galinha, turfa; TP = 400°C por 4h 20°C/min; pH = 9,97, 6,43	Fosfato de rocha	Solo de textura média (pH = 4,22); BC = aumento no pH do solo; maiores aumentos em produtividade de milho; aumento nos teores de clorofila; PR = aumento no pH do solo; aumento de P-extraível; BC+PR = aumento no pH do solo; aumento de P-extraível.
Leite et al., 2020	Lat: -21,2616 Lon: -44,9948 Clima: Aw	BC+PR	MP = cama de frango; TP = 500°C por 2h, 10°C/min	Fosfato de rocha	Latossolo (pH = 4,6); BC+PR = aumento na massa seca de milho; aumento de absorção de P por milho; aumento do teor de P em solo; Obs: utilização de fosfatases.

Continua...

APÊNDICE A - Informações suplementares dos artigos analisados.

Referência	Localização	Insumos	Biochar	Material fonte de P	Solo / Resultado(s) obtido(s)
Li et al., 2022	Lat: 38,2500 Lon: 106,0000 Clima: Bwk	BC, PR,	MP = palha de arroz; TP = 450°C por 1h	Nano-hidroxiapatita	Solo arenoso (pH = 9,49); BC = aumento de P-disponível; maiores aumentos na matéria orgânica do solo; PR = maiores aumentos de P-disponível.
Pouliot et al., 2015	Lat: 47,8210 Lon: -69,4604 Clima: Dfb	BC, PR	MP = esterco suíno; TP = 500°C por 1,5h; pH = 10,4	Fosfato de rocha; pH = 8,2; P = 11,86%	Turfeira; BC = aumento de P-total e P-disponível em turfeira; PR = aumento de P-total e P-disponível em turfeira; BC e PR = Aumento dos teores de P nos tecidos de musgo.
Rafael et al., 2020	Lat: -25,7257 Lon: -32,6483 Clima: Aw	PR, BC+PR	MP = casca de milho; TP = 450°C por 4h; pH = 9,6	Fosfato de rocha; pH = 8,2	Solo arenoso (pH = 4,3); PR = aumento do pH do solo; BC+PR = aumento do pH do solo; maior concentração de P-disponível ao solo.
Wang et al., 2014	Lat: -40,4632 Lon: 175,2275 Clima: Cfb	BC, PR	MP = esterco de gado + lascas de eucalipto, lodo + lascas de eucalipto; TP = 250°C, 350°C, 450°C, 550°C, 20°C/min; pH = 6,6; 7,39; 10,03; 10,53; 5,56; 5,39; 7,00; 7,95;	Fosfato de rocha	Solo arenoso (pH = 5,8); BC = aumento do teor de matéria seca da raiz e tecidos aéreos de <i>Lolium multiflorum</i> ; maiores aumentos na absorção de P por <i>L. multiflorum</i> ; aumento no teor de P da parte aérea de <i>L. multiflorum</i> ; aumento de P-extraível; PR = aumento do teor de matéria seca da raiz e tecidos aéreos de <i>Lolium multiflorum</i> ; aumento de P-extraível.
Weber et al., 2014	Lat: 50,6680 Lon: 9,1596 Clima: Cfb	BC, PR	MP = torta de canola, grãos; TP = 400°C por 4,5h 2°C/min	Fosfato de rocha	Solo de textura média (pH = 5,1) BC = aumento do pH do solo; aumento de P na biomassa de <i>Lolium perene</i> ; PR = aumento do pH do solo; maiores aumentos de P-extraível; aumento de P na biomassa de <i>Lolium perene</i> .

Observações: Lat (latitude, em graus decimais), Lon (longitude, em graus decimais), BC (biochar), PR (fosfato de rocha, incluindo apatitas e hidroxiapatitas), TP (Temperatura de pirólise, seguida de duração e taxa de incremento de temperatura), MP (matéria-prima do biochar), climas: Cfa (clima subtropical úmido), Bwh (clima desértico), Bsk (clima semiárido frio), Aw (clima tropical de savana), Bwk (clima árido frio), Dfb (clima continental úmido), Cfb (clima oceânico), Af (clima equatorial); ND = não disponível; textura dos solos em acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS).