

APLICAÇÃO DE BIOCARVÃO DE DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA EM SOLO DE ÁREA DE MINERAÇÃO: AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS

André Vieira Nerasti¹, Leônidas Carrijo Azevedo Melo², Aline Renée Coscione Gomes³ e Bárbara Zini Ramos⁴

¹ Instituto Agronômico de Campinas. Campinas (SP). E-mail: andre.nerasti@hotmail.com.

² Universidade Federal de Viçosa. Viçosa (MG). E-mail: leonidas.melo@ufv.br

³ Instituto Agronômico de Campinas. Campinas (SP). E-mail: aline@iac.sp.gov.br.

⁴ Instituto Agronômico de Campinas. Campinas (SP). E-mail: barbarazini@yahoo.com.br.

INTRODUÇÃO

Alguns resíduos orgânicos, tais como, lodo de esgoto, bagaço e palha de cana de açúcar, esterco de galinha etc., são gerados em abundância e, normalmente, são aplicados na superfície do solo para atuarem como fertilizantes e/ou condicionadores. Nos últimos anos tem sido proposta a conversão destes resíduos em biocarvão, usado principalmente como uma alternativa viável para o sequestro de carbono em solos (Lehmann et al. 2006), reduzindo sua liberação na forma de CO₂ e, dessa maneira podendo mitigar as mudanças climáticas (Woolf et al., 2010). O biocarvão é obtido pelo tratamento térmico da biomassa sob limitado ou nenhum oxigênio (pirólise) (MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013).

Estudos recentes (Beesley; Marmioli, 2011) mostram o potencial do biocarvão em reter metais em solos contaminados. No entanto, as propriedades de retenção dependem principalmente da fonte de biomassa utilizada e da temperatura de pirólise empregada (Keiluweit et al., 2010; Uchimyia et al., 2011). Estes estudos empregam técnicas espectroscópicas avançadas (ex. FTIR; RMN; NEXAFS, etc.) para selecionar os materiais mais promissores para retenção de metais, as quais não são facilmente acessíveis.

Dessa maneira, o objetivo desse trabalho é avaliar o efeito da aplicação de biocarvão, produzido a partir de várias fontes de biomassa em duas temperaturas (400°C e 700°C), na capacidade de retenção dos metais Zn, Pb e Cd em um solo contaminado de área de mineração e selecionar os resíduos mais promissores para a finalidade proposta, utilizando-se de extratores com diferentes modos de extração e comumente empregados em análise de solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Os biocarvões foram produzidos a partir de sete amostras de resíduos moídos e pirolisados a 400°C e 700°C durante 1 hora, em forno com condições controladas para prevenir o fluxo de O₂. Os resíduos selecionados foram: borra de café (BC), lodo de esgoto (LE), lodo de curtume (LC), micélio (M), torta de filtro (TF) de cana de açúcar e pó de serra, composto orgânico (CO), dejetos de galinha (DG). Após resfriamento o material foi homogeneizado e as amostras moídas e passadas em peneira de 0,25 mm de abertura de malha (60 mesh) para caracterização.

Para o estudo da incubação foi utilizado um solo muito argiloso altamente contaminado, proveniente de área de mineração. Os teores semi-totais (EPA 3051) de Zn, Pb

e Cd são: 698; 2300 e 8,4 mg kg⁻¹, respectivamente. Em recipientes plásticos pesou-se 200 g de solo + biocarvão (5%, m/m), foram homogeneizados e colocados para incubar por quarenta e cinco dias, com umidade mantida em torno de 70% da capacidade de retenção de água (calculada com base em teste prévio). A reposição de água foi feita semanalmente, por meio de pesagem dos recipientes. Solo sem adição de biocarvão também foi incubado como tratamento controle.

Após o período de incubação as amostras foram secas em estufa a 40°C e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, para proceder as análises. Para avaliar a disponibilidade dos metais no solo e no solo tratado com diversos biocarvões foram empregados três métodos, conforme descrito a seguir: 1) HNO₃ 0,43M - 2,5 g de amostra + 25 mL de solução, (Rodrigues et al., 2010); 2) DTPA em pH 7.3 (Raj et al., 2001) - 10 g de amostra + 20 mL de solução extratora; 3) CaCl₂ 0,01 M (Houba et al., 2000) - 10 g de amostra + 100 mL de solução de CaCl₂ 0,01 M. Em cada procedimento as amostras foram agitadas por 2h a 220 rpm e os extratos foram filtrados em papel quantitativo de filtragem lenta (faixa azul). A leitura para determinar a concentração dos metais foi feita em ICP OES (espectroscopia de emissão em plasma com detecção ótica).

O delineamento usado foi o inteiramente casualizado, com três repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo teste F (p < 0,05) e, quando significativo, as médias foram comparadas pelo teste de Scott-Knott (p < 0,05). Utilizou-se o software SISVAR 5.1 (FERREIRA, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Cd, Pb e Zn determinados por DTPA foram menores nos biocarvões pirolisados a 700°C quando comparados à temperatura de 400 °C, exceto para borra de café e micélio em que não houve diferença significativa (Tabela 1). Em relação aos teores obtidos pelo extrator HNO₃ observa-se que praticamente não houve diferença da temperatura de pirólise na imobilização dos metais, o qual apresentou maior desvio-padrão da média (comparado ao DTPA) e, portanto, isto dificultou a comparação dos tratamentos.

Tabela 1: Teores de Cd (cádmio), Pb (chumbo) e Zn (zinco) em solo contaminado de área de mineração incubado após 45 dias com diferentes biocarvões pirolisados em duas diferentes temperaturas (400°C e 700°C).

Biomassa	Cd		Pb		Zn	
	mg kg ⁻¹					
	DTPA					
	400°C	700°C	400°C	700°C	400°C	700°C
BC*-CO ¹	0,99±0,02 Aa	0,81±0,07 Bb	97,0±2,8 Ab	95,0±1,6 Ab	50,0±2,2 Ab	44,4±2,2 Bb
BC-LC ²	0,85±0,04 Ab	0,46±0,04 Bd	100,7±3,2 Ab	86,4±0,1 Bc	41,7±2,9 Ac	35,2±1,4 Bc
BC-LE ³	1,20±0,03 Aa	1,00±0,02 Ba	116,1±1,8 Aa	105,3±1,8 Ba	77,2±2,0Ba	83,2±1,4 Aa
BC-DG ⁴	0,86±0,04 Aa	0,56±0,04 Bc	112,4±3,6 Aa	99,7±3,9 Ba	52,8±0,5Ab	47,8±2,7 Bb
BC-BC ⁵	1,10±0,05 Aa	1,10±0,01 Aa	104,4±5,4 Ab	102,7±2,3 Aa	44,4±2,8 Ac	45,4±1,7 Ab
BC-TF ⁶	0,93±0,05Aa	0,75±0,03Bb	104,0±4,3 Ab	92,6±3,6 Bb	41,8±1,1 Ac	34,8±1,2 Bc
BC-M ⁷	1,10±0,02 Aa	1,10±0,04 Aa	102,7±2,5 Ab	103,2±5,8 Aa	45,3±2,5 Ac	45,4±2,3 Ab
Controle	1,10 ± 0,07 a		62,0 ± 3,0 a		26,0 ± 2,3 a	
	HNO ₃					
	400°C	700°C	400°C	700°C	400°C	700°C
BC-CO	0,34±0,01 Ab	0,38±0,08 Aa	59,3±3,4 Bc	73,1±1,7 Ab	36,4±8,8 Aa	31,9±7,6Aa
BC-LC	0,47±0,07 Ab	0,38±0,05 Aa	59,6±2,5 Ac	59,9±1,0 Ac	64,0±36,4Aa	32,6±13,7Aa
BC-LE	0,63±0,42 Ab	0,40±0,04 Aa	86,9±4,2 Aa	82,3±5,5 Aa	57,9±29,3Aa	43,7±3,5 Aa
BC-DG	0,34±0,04 Ab	0,56±0,5 Aa	58,8±0,6 Ac	46,5±1,3 Ad	27,8±7,2 Aa	48,4±32,9Aa



INSTITUTO FEDERAL
SUL DE MINAS GERAIS
Campus Muzambinho



X Congresso Nacional de
MEIO AMBIENTE
de Poços de Caldas

BC-BC	0,35±0,04 Ab	0,61±0,41 Aa	51,8±3,2 Ad	60,5±8,9 Ac	54,3±50,4Aa	38,3±30,4Aa
BC-TF	1,35±0,8 Aa	0,33±0,07 Aa	70,6±1,9 Ab	66,9±4,8 Ab	68,0±31,2Aa	73,0±68,8Aa
BC-M	0,37±0,03 Ab	0,44±0,13 Aa	49,2±0,4 Bd	57,9±4,7 Ac	27,6±3,6 Aa	30,1±4,2 Aa
Controle	0,50 ± 0,20 a		44,0 ± 0,7 d		41,0 ± 26,0 a	
<i>CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹</i>						
	400°C	700°C	400°C	700°C	400°C	700°C
BC-CO	-	-	-	-	-	-
BC-LC	-	-	-	-	-	-
BC-LE	0,008±0,002	0,002±0,001	-	-	0,96±0,33	0,31±0,1
BC-DG ⁴	-	-	-	-	-	-
BC-BC	0,004±0,002	0,002±0,001	-	-	0,28±0,1	0,16±0,1
BC-TF	-	-	-	-	-	-
BC-M	0,004±0,001	0,004±0,001	-	-	0,32±0,2	0,36±0,1
Controle	0,05 ± 0,01		-		0,30 ± 0,04	

*BC: Biocarvão; ¹CO: Composto Orgânico; ²LC: Lodo de Cortume, ³LE: Lodo de Esgoto, ⁴DG: Dejeito de Galinha, ⁵BC: Borra de Café, ⁶TF: Torta de filtro, ⁷M: Micélio. Valores representam à média (n=3) ± desvio-padrão. Médias seguidas de mesma letra maiúscula, nas linhas, e minúscula, nas colunas, não diferem entre si ($P < 0,05$, Teste de Scott-Knot). – não detectado.

O efeito da temperatura na imobilização dos metais pode estar relacionado ao valor de pH mais elevado dos biocarvões pirolisados na temperatura de 700 °C (resultados não apresentados). Além disso, com o aumento da temperatura de pirólise há aumento do teor de carbono e da área de superfície dos biocarvões (Uchimiya et al., 2011). Grupos funcionais de superfície presentes no biocarvão, tais como: fenólicos, carboxílicos, hidroxílicos, etc. também afetam significativamente a capacidade de retenção dos íons metálicos por estes materiais, ou seja, estabilizam os contaminantes metálicos no solo (UCHIMIYA et al., 2010).

O DTPA é um forte agente quelante capaz de mobilizar formas de metais que não estão prontamente disponíveis. Já o extrator HNO₃ supostamente extrai a chamada fração reativa, que inclui alguns precipitados, íons adsorvidos a argilas, matéria orgânica, óxidos metálicos amorfos e carbonatos (Rodrigues et al., 2010). Neste trabalho, no geral, pode-se observar que o DTPA mobilizou uma maior fração dos metais, quando comparado ao HNO₃.

Quando se compara o efeito dos diferentes biocarvões dentro de cada temperatura de pirólise observa-se que não há uma tendência clara de qual biocarvão foi mais eficiente em reduzir a quantidade extraída dos metais pelo extrator HNO₃ (Tabela 1). Porém, na extração com DTPA, o biocarvão derivado de lodo de cortume (BC-LC) reduziu os teores de Cd, Pb e Zn, nas duas temperaturas, quando comparado aos demais tratamentos. O biocarvão derivado de lodo de esgoto (BC-LE) não reduziu os teores dos metais e, no caso do Zn, até aumentou sua disponibilidade, devido ao resíduo que deu origem ao biocarvão ser rico neste elemento.

O extrator CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ é uma solução salina diluída, cuja mecanismo de extração é uma fraca troca dos metais com Ca²⁺. Em função disso, os teores extraídos por este método são, em geral, muito baixos e podem ser considerados como prontamente disponíveis e, portanto, mais críticos para o ambiente. Neste estudo, nos tratamentos que empregaram biocarvão de composto orgânico (CO), lodo de cortume (LC), dejeito de galinha (DG) e torta de filtro (TF) não foram detectados metais (Cd, Pb ou Zn). Por outro lado, nos tratamentos com biocarvão de lodo de esgoto (LE), borra de café (BC) e micélio (M), foram detectados teores de Cd e Zn, que apesar de baixos, são indicativos de sua pronta disponibilidade no ambiente. O Pb normalmente é menos disponível no solo, quando comparado a outros metais, devido a sua forte interação com a matriz do solo.



Os resultados obtidos sugerem que biocarvão em temperaturas mais elevadas retêm mais metais no solo. Isto poderia ser útil para aplicação em solos de áreas contaminadas, como a do presente estudo. Porém, outras formas de tratamento do biocarvão, tais como ativações químicas ou físicas devem ser testadas, no sentido de aumentar a eficiência destes materiais para reduzir ainda mais os efeitos tóxicos destes metais no ambiente.

CONCLUSÕES

- Os resíduos pirolisados a 700°C foram os que apresentaram maior capacidade de retenção de Cd, Pb e Zn determinados por DTPA, exceto para os tratamentos BC e M.
- O biocarvão derivado de lodo de cortume (LC) foi o que apresentou a maior capacidade de retenção dos metais estudados em ambas as temperaturas de pirólise, determinados por DTPA.

AGRADECIMENTOS

CNPq, IAC, PUC-Campinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEESLEY, L.; MARMIROLI, M. The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. **Environmental Pollution**, v.159, p.474-480, 2011.

FERREIRA, D. F. Análise estatística por meio do SISVAR (**Sistema para Análise de Variância**) para Windows versão 5.1, 2000.

HOUBA, V.J.G.; TEMMINGHOFF, E.J.M.; GAIKHORST, G.A.; van VARK, W. Soil analysis procedures Using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v.31, p.1299–1396, 2000.

KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, v.44, p.1247-1253, 2010.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v.11, p.395-419, 2006.

MUKHERJEE, A & ZIMMERMAN, A. R. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar–soil mixtures. **Geoderma**, v. 193–194, p. 122–130, 2013.

RAIJ, van, B.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (eds). Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. **Campinas: Instituto Agrônomo**, v.1, p.285, 2001.

RODRIGUES, S.M.; Henriques B.; FERREIRA, S.E.; PEREIRA, M.E.; DUARTE, A.C.; ROMKENS, P.F.A.M. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I - The role of key soil properties in the variation of contaminants reactivity. **Chemosphere**, v.81, p.1549-1559, 2010.

ISSN 2236-0476

UCHIMIYA, M.; LIMA, I.M.; KLASSON, K.T.; CHANG, S.; WARTELLE, L.H.; RODGERS, J.E. Immobilization of Heavy Metal Ions (CuII, CdII, NiII and PbII) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil. **J. Agric. Food Chem**, v. 59, p. 5538-5544, 2010.

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L.H.; KLASSON, K.T.; FORTIER, C.A.; LIMA, I.M. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p.2501-2510, 2011.

WOOLF, D.; AMONETTE, J.E.; STREET-PERROTT, F.A.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, 1:56 doi: 10.1038/ncomms1053, 2010.