



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

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

André Vieira **Nerasti**^{1a}; Aline Renée Coscione **Gomes**^{1b}; Leônidas Carrijo Azevedo **Melo**^{2c} e
Bárbara Zini **Ramos**^{1c}

¹ Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), Centro de Solos e Recursos Ambientais;

² Universidade Federal de Viçosa (UFV)

Nº 13102

RESUMO – Biocarvão (BC) é o material produzido pela queima de biomassa em condições de mínimo oxigênio. O interesse no uso de BC em solos tem aumentado nos últimos anos, visando melhorar a fertilidade, atuar como condicionador e mitigador de gases de efeito estufa. Outro uso potencial de grande interesse é na retenção de metais pesados em solos contaminados. Com este trabalho objetiva-se avaliar o efeito da aplicação de biocarvão, produzido a partir de várias fontes de biomassa em duas temperaturas, na capacidade de retenção dos metais Zn, Pb e Cd, em solos contaminados de área de mineração e, assim, selecionar de forma simples os materiais mais promissores para a finalidade proposta. Os Biocarvões foram preparados por pirólise lenta a partir de oito fontes alternativas de biomassa, nas temperaturas de 400°C e 700°C. Estes materiais foram caracterizados e posteriormente adicionados, na proporção de 5% (m/m), em dois solos contaminados de área de mineração e incubados durante 30 dias em laboratório. Os teores disponíveis dos metais foram avaliados pelos extratores HNO₃ 0,43M, DTPA pH 7,3 e CaCl₂ 0,01M. A leitura para determinar a concentração dos metais foi feita em ICP OES. Os resultados obtidos sugerem que o BC em temperaturas mais elevadas retêm mais metais no solo, contudo, existem diferenças significativas relacionadas à biomassa proveniente de cada amostra, sendo que o BC 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.

Palavras-chaves: Biocarvão; Pirólise; Resíduos orgânicos; Metais Pesados.

^a Bolsista CNPq; Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, andre.nerasti@hotmail.com, ^b Orientador: aline@iac.sp.gov.br, ^c Colaboradores: leonidas.melo@ufv.br; barbarazini@yahoo.com.br.



ABSTRACT- Biochar (BC) is the material produced by the burning of biomass under conditions of minimum oxygen. The interest in the use of BC in soils has increased in recent years, to improve fertility, act as conditioner and mitigation of greenhouse gases. Another potential use of great interest is the retention of heavy metals from contaminated soils. This study aims to evaluate the effect of biochar produced from various biomass sources at two temperatures, the retention capacity of the metals Zn, Cd and Pb in soils contaminated mining area and thus select simply the most promising materials for the proposed purpose. The Biochar were prepared by slow pyrolysis from eight alternative sources of biomass, at temperatures of 400 ° C and 700 ° C. These materials were characterized and later added in the proportion of 5% (w / w) in two soils contaminated mining and incubated for 30 days in the laboratory. The available contents of metals were evaluated by extracting HNO₃ 0.43 M DTPA pH 7.3 and 0.01 M CaCl₂. The reading to determine the concentration of the metals was made in ICP OES. The results suggest that the BC at higher temperatures retain more metals in the soil, however, there are significant differences related to biomass from each sample, and the BC derived from tannery sludge (LC) showed the most ability to retaining the metals studied in both pyrolysis temperatures, as determined by DTPA.

Key-words: Biochar, pyrolysis, organic wastes, heavy metals

1 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, principalmente como forma de estabilizar o C e retardar sua degradação e liberação no ambiente como CO₂. O biocarvão é o material resultante da queima incompleta de biomassa rica em carbono. Este material tem sido apontado como uma alternativa viável para o sequestro de carbono em solos (Lehmann et al. 2006) e como meio para mitigar mudanças climáticas (Woolf et al., 2010); Ele é obtido pelo tratamento térmico da biomassa sob limitado ou nenhum oxigênio (pirólise) (MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013).

Estudos recentes (Beesley & Marmiroli, 2011; Park et al., 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



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013 13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

avançadas (ex. FTIR; RMN; NEXAFS, etc.) para selecionar os materiais mais promissores para retenção de metais, as quais não são facilmente acessíveis.

Solos provenientes de áreas de mineração apresentam concentrações extremamente elevadas de metais, tais como Zn, Pb, Cd e Cu (Ribeiro Filho et al., 2011). Geralmente são áreas que foram mineradas por décadas para extração de metais, e os resíduos permanecem nestas áreas e no seu entorno, podendo causar riscos ao ambiente. Apesar dos teores muito elevados de metais, a fração disponível (que pode ser liberada facilmente no solo) é que realmente importa. Quanto menor esta fração menor o risco ambiental associado àquela área. O biocarvão pode ser um material com potencial visando a remediação de tais áreas.

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.

2 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



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013

13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

dos metais no solo e no solo tratado com diversos biocarvões foram empregados três métodos, conforme descrito a seguir: 1) HNO_3 0,43M - 2,5 g de amostra + 25 mL de solução, (Rodrigues et al., 2010); 2) DTPA em pH 7.3 (Raij et al., 2001) - 10 g de amostra + 20 mL de solução extratora; 3) CaCl_2 0,01 M (Houba et al., 2000) – 10 g de amostra + 100 mL de solução de CaCl_2 0,01 M. Em cada procedimento as amostras foram agitadas por 2h a 220 rpm e os extratos foram filtrados em papel quantitativo de filtração lenta (faixa azul). A leitura para determinar a concentração dos metais foi feita em ICP OES (espectroscopia de emissão em plasma com detecção ótica).

Estes métodos foram selecionados por apresentarem modos de extração diferentes, porém, com proposta de extrair a fração denominada disponível. O HNO_3 é um extrator ácido diluído, com capacidade de extrair frações dificilmente trocáveis. A solução de DTPA atua como quelante, reduzindo a atividade dos metais em solução (fator intensidade), os quais são repostos a partir da fase sólida (fator capacidade). Já a solução de CaCl_2 0,01 M extrai apenas a fração mais facilmente trocável, por ser uma solução salina não tamponada.

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).

3 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 HNO_3 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.



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

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	
	HNO3					
	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
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	
	CaCl2 0,01 mol L ⁻¹					
	400°C	700°C	400°C	700°C	400°C	700°C
BC-CO	-	-	-	-	-	-



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

BC-LC	-	-	-	-	-	-
BC-LE	0,008±0,002	0,002±0,001	-	-	0,96±0,33	0,31±0,1
BC-DG4	-	-	-	-	-	-
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.



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013

13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

O extrator CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ é uma solução salina diluída, cuja mecanismo de extração é uma fraca troca dos metais com Ca^{2+} . 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), dejetos 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 retém 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.

4 CONCLUSÃO

- 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.

Os resultados comprovam o potencial do Biocarvão em reter metais pesados, contudo ainda faltam mais pesquisas para determinar qual biomassa é mais eficiente para ser convertida em BC. Existem muitos resíduos orgânicos com potenciais ainda não estudados e o Biocarvão até agora se mostrou como uma alternativa viável de descarte.

5 AGRADECIMENTOS

CNPq, IAC, PUC-Campinas.



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEESELEY, 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 Agrônômico, 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.

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.