



EFICIÊNCIA DO BIOCARVÃO E CARVÃO ATIVADO NA REMEDIAÇÃO DE CD, ZN E PB EM SOLO CONTAMINADO POR ATIVIDADE DE MINERAÇÃO EM CONDIÇÕES DE LABORATÓRIO.

Paula de Oliveira **Antunes**¹, Bárbara Zini **Ramos**²; Aline Renee Coscione **Gomes**³

Nº 14134

RESUMO - O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência das amostras de biocarvão e carvão ativado (ativação por ácido fosfórico) de casca de eucalipto e bagaço de cana de açúcar, produzidos a 500°C por pirólise rápida, na remediação de Zn, Pb e Cd em solo contaminado por atividade de mineração na região de Vazante-MG, em condições de laboratório. Para o ensaio de incubação foram utilizadas 3 doses de cada carvão (1,2 e 3%) durante 0, 7, 15, 30 e 60 dias. O fracionamento das amostras foi realizado utilizando-se o tempo 60 do ensaio de incubação com dose de 2%. Independentemente do tempo de incubação e dos carvões utilizados, as amostras que receberam doses de carvão apresentaram teores reduzidos de Zn, Pb e Cd quando comparados com o controle. Os carvões não ativados do bagaço e da casca foram eficientes em reduzir os teores de Zn disponíveis extraídos tanto pelo Mehlich-1 como pelo DTPA. As frações disponíveis (F1) foram encontradas somente nos tratamentos com aplicação biocarvão de bagaço ativado e biocarvão de casca ativada. Independentemente dos biocarvões não ativados aplicados ao solo da área de mineração, os teores de Zn se mantiveram menores que nos tratamentos cuja aplicação foi com os biocarvões ativados. Novos estudos são necessários para verificar a ação dos carvões na adsorção dos metais encontrados para, finalmente, concluir-se à eficiência, quanto à remediação de contaminantes, destes metais.

Palavras-chaves: área de mineração, metais pesados, solo contaminado.

1 Bolsista CNPq: Graduando em Eng. Ambiental e Sanitária, PUC CAMPINAS, Campinas-SP.

✉ paula_antuneso@hotmail.com.

2 Colaboradora: Pós-doutoranda, IAC, Campinas-SP.

3 Orientadora: Pesquisadora, IAC, Campinas-SP (aline@iac.sp.gov.br).



ABSTRACT- *This study aimed to evaluate the efficiency of the samples biochar and activated carbon (activated by phosphoric acid) eucalypt bark and sugar cane bagasse, produced at 500 ° C by fast pyrolysis, the remediation of Zn, Pb and Cd in soil contaminated by mining activity in the region of Vazante-MG, in laboratory conditions. For the assay incubation 3 doses each charcoal (1, 2 and 3%) was used for 0, 7, 15, 30 and 60 days. The fractionation was conducted using 60 test time of incubation with a dose of 2%. Regardless of incubation time and the coals used, samples dosed charcoal showed reduced levels of Zn, Pb and Cd when compared with the control. The no activated carbons from bagasse and bark were effective in reducing the levels of available Zn extracted by both Mehlich-1 and DTPA. The available fractions (F1) were found only in the treatment with application of biochar and activated bagasse biochar bark activated. Regardless of charcoals not applied to the soil enabled the mining area, Zn levels remained lower than in treatments whose application was activated with charcoals. Further studies are needed to verify the action of carbon on the adsorption of metals found to finally finish up the efficiency, as the remediation of contaminants, these metals.*

Key-words: mining area, heavy metals, contaminated soil.

1 INTRODUÇÃO

As atividades de mineração e o processamento de metais produzem rejeitos que podem promover a contaminação do solo. Diante disso surge à necessidade de utilização de técnicas para descontaminação e assim, possibilitar a reabilitação e o retorno da funcionalidade da área contaminada. A aplicação de biocarvão (Biochar- BC) e carvão ativado (CA), por exemplo, tem recebido atenção como uma tecnologia sustentável e de baixo custo para reduzir a lixiviação de metais, dando ao BC e ao CA um relevante papel na recuperação de solos (Anirudhan & Sreekumari, 2011).

Em termos técnicos, o BC pode ser produzido a partir de uma ampla gama de fontes de biomassa através da decomposição térmica da material orgânica, com ausência total ou parcial de oxigênio e em temperaturas relativamente baixas (> 400°C e <700°C). A produção de CA envolve duas etapas: decomposição térmica de material orgânico (como mencionada acima) e a ativação química e/ou física. Na ativação química são impregnados certos produtos químicos, como H_3PO_4^- . Comparativamente ao biocarvão, o carvão ativado por H_3PO_4^- amplia a rede de microporos,



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

aumenta a área de superfície e da estrutura porosa, resultando em maior adsorção dos metais (Hernandez et al., 2012).

A região de Vazante-MG destaca-se como maior distrito produtor de Zn do Brasil. No entanto, os rejeitos da mineração e as minas a céu aberto apresentam altos teores de Zn, Pb e em menor proporção, de Cd, constituindo um grande passivo ambiental que necessita ser recuperado.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência das amostras de biocarvão e carvão ativado (ativação por ácido fosfórico) de casca de eucalipto e bagaço de cana de açúcar, produzidos a 500°C por pirólise rápida, na remediação de Zn, Pb e Cd em solo contaminado por atividade de mineração na região de Vazante-MG, em condições de laboratório.

2 MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Biocarvão e Carvão ativado

Os carvões foram produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e casca de eucalipto, com pirólise rápida, a aproximadamente 500 °C. Para produzir o carvão ativado foi empregado o método de ativação com ácido fosfórico (Uchimya et al., 2011).

Foram quatro tratamentos: BB: biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar não ativado; BBA: biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado; BC: biocarvão da casca de eucalipto não ativado e BCA: biocarvão da casca de eucalipto ativado.

2.2 Ensaios de incubação e fracionamento

Ensaio de incubação dos biocarvões e carvão ativado em solo contaminado seguiu o procedimento de Jiang et al., (2012). As amostras foram incubadas a uma temperatura constante de 25-30°C por 0, 7, 15, 30 e 60 dias. Solo sem adição de biocarvão e/ou carvão ativado foi incubado da mesma maneira, como tratamento controle, totalizando 360 recipientes plásticos. Em cada tempo, se determinou os metais disponíveis (Zn, Cd e Pb) utilizando dois métodos: Mehlich-1 e DTPA a pH 7,3 (Mehlich-1 é um extrator ácido e o DTPA age por complexação). Essas são soluções extratoras mais comumente utilizadas para avaliar a disponibilidade dos metais no Brasil e, portanto optou-se por utilizá-las.

O experimento de incubação foi conduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado com quatro tratamentos além do controle (sem carvões), três doses (1, 2 e 3% de cada biocarvão), em três repetições. As comparações das médias foram realizadas pelo teste de Tukey (SISVAR 5.1 Build 72), adotando-se valores de $p \leq 0,05$ como critério de significância de F e diferença entre médias.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

O fracionamento químico seguiu a metodologia descrita em Voegelin et al (2008). Para esse ensaio, utilizamos o tempo 60 das amostras do ensaio de incubação com 2% de cada carvão. As soluções das etapas de extração de F1 a F7 foram analisadas por ICP-OES. As frações determinadas foram: Fração Móvel- F1; Fração facilmente trocável- F2; Fração ligada a óxidos-Mn- F3; Fração orgânica- F4; Fração ligada fracamente aos óxidos-Fe cristalinos- F5; Fração ligada os óxidos-Fe cristalinos- F6 e Fração residual- F7.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo geral, independentemente da aplicação dos carvões (BBA, BB, BCA, BC) e as diferentes dosagens utilizadas, o solo apresentou teores reduzidos de Pb e Cd, tanto extraídos com Mehlich-1 como DTPA, ao comparar com o controle, ou seja, esses metais apresentaram teores relativamente iguais de um tempo para o outro, diferentemente do Zn que será explanado posteriormente. Alguns trabalhos recentes estudando o desempenho de carvão em sequestrar/imobilizar metais em solo contaminado apresentaram resultados semelhantes aos encontrados no presente trabalho. Fellet et al., (2011) utilizaram doses (0%, 1%, 5% e 10%) de um biocarvão (BC), produzido pela pirólise de resíduos de poda de pomares, em rejeitos de mineração de Cd e Pb. Eles verificaram diminuição na biodisponibilidade de Cd e Pb dos rejeitos. Park et al., (2011) avaliaram a biodisponibilidade e fitotoxicidade de metais pesados (Cd e Pb) em solo contaminado, tratado com dois BC de esterco de galinha e resíduos verdes e cultivado com mostarda-marrom (*Brassica juncea*); concluiu-se que a aplicação dos BC reduziu significativamente as concentrações de Cd e Pb extraíveis dos solos, indicando a imobilização destes metais.

Diante disso, no presente trabalho, optou-se por mostrar somente os resultados obtidos com Zn, uma vez que o uso dos carvões apresentou-se como uma alternativa para a remediação de solo contaminado.

Efeito das doses de carvão dentro do mesmo tempo de incubação: Mehlich-1 e DTPA

Observou-se que independentemente do tempo de incubação e dos carvões (ativado e não ativado) utilizados as amostras que receberam doses de carvão apresentaram teores reduzidos de Zn, quando comparados com o controle. Houben et al. (2013), incubaram um solo contaminado por Zn com de três doses de biocarvão (1%, 5% e 10%; w/w) de palha de uma gramínea por 56 dias, verificaram que após 1 hora de incubação os teores de Zn diminuíram significativamente com o aumento da dose de carvão e que após 56 dias de incubação a concentração de Zn foi 3,8 vezes mais baixo do que o mensurado após 1 hora.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

De modo geral, é constatada uma redução nos teores de Zn, tanto para o biocarvão e carvão ativado de bagaço como da casca com o aumento das doses aplicadas. Foi observado ainda uma diferença entre os teores extraídos por Mehlich-1 e por DTPA nos tratamentos com aplicação tanto com carvão não ativado do bagaço como não ativado da casca, os teores de Zn extraídos por DTPA apresentaram valores menores ou igual a 5 mg kg^{-1} independentemente do dose aplicada. A maior capacidade de extração da solução de Mehlich-1 em relação à de DTPA deve-se a sua natureza ácida (pH 1,2-3) (Raij, 2004).

Diferença entre biocarvão ativado e não ativado, dentro de cada dose e tempo: Mehlich-1 e DTPA

Observa-se nas tabelas 1 e 2 (extrator Mehlich-1) que independentemente dos biocarvões não ativados aplicados ao solo da área de mineração, os teores de Zn se mantiveram menores que nos tratamentos cuja aplicação foi com os biocarvões ativados, ou seja, em todos os casos, o biocarvão não ativado do bagaço e da casca, foi eficiente em reduzir os teores de Zn disponíveis extraídos pelo Mehlich-1.

Tabela 1. Diferença entre os teores médios de Zn (mg kg^{-1}) nas amostras de solo com três doses de biocarvão de bagaço (1, 2 e 3%) ativado e não ativado incubados por 0, 7, 15, 30 e 60 dias. (média de $n=3 \pm$ desvio padrão).

| Tempo de incubação (dias) | Teores de Zn (mg kg^{-1}) nos tratamentos com doses de biocarvão | | | | | |
|------------------------------|---|---------|----------|----------|---------|----------|
| | 1% | | 2% | | 3% | |
| | BBA | BB | BBA | BB | BBA | BB |
| 0 | 82±5,3a | 58±2,6b | 45±0,4a | 56±9,8a | 66±0,4a | 84±7,0a |
| 7 | 65±1,4a | 20±0,7b | 74±4,1a | 12±0,1b | 61±0,8a | 10±0,1b |
| 15 | 74±1,0a | 33±9,4b | 100±1,5a | 19±1,5b | 77±0,4a | 20±1,7b |
| 30 | 50±12,2a | 35±0,8a | 72±6,0a | 0,1±0,0b | 82±0,4a | 0,1±0,0b |
| 60 | 101±0,2a | 40±1,7b | 88±3,2a | 0,1±0,0b | 98±3,7a | 0,1±0,0b |

Médias seguidas de mesma letra na linha dentro de cada dose, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 2. Diferença entre os teores médios de Zn (mg kg^{-1}) nas amostras de solo com três doses de biocarvão de casca (1, 2 e 3%) ativado e não ativado incubados por 0, 7, 15, 30 e 60 dias. (média de $n=3 \pm$ desvio padrão).

| Tempo de incubação (dias) | Teores de Zn (mg kg^{-1}) nos tratamentos com doses de biocarvão | | | | | |
|------------------------------|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1% | | 2% | | 3% | |
| | BCA | BC | BCA | BC | BCA | BC |
| 0 | 56±5,1a | 47±7,8a | 43±7,0a | 51±6,1a | 58±8,7a | 44±4,4a |
| 7 | 64±2,8a | 44±2,9b | 52±1,1a | 46±0,9b | 59±2,1a | 46±1,2b |



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

| | | | | | | |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 15 | 78±0,1a | 70±1,3b | 61±6,3a | 36±5,9b | 75±3,5a | 58±5,3b |
| 30 | 84±3,1a | 21±3,7b | 65±1,3a | 20±1,9b | 71±3,9a | 17±0,3b |
| 60 | 69±9,8a | 22±2,9b | 56±8,0a | 23±2,7b | 60±4,8a | 20±5,7b |

Médias seguidas de mesma letra na linha dentro de cada dose, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os teores de Zn extraídos com DTPA nas amostras com aplicação dos biocarvões não ativados, independentemente da dose aplicada, apresentou sempre teores igual ou menores de 5 mg kg^{-1} . E nas amostras com aplicação dos biocarvões ativados, apresentaram sempre teores mais elevados.

Fracionamento químico do Zn nas amostras com aplicação dos biocarvões

O fracionamento químico do Zn foi realizado nas amostras de solo que ficaram incubadas por 60 dias e receberam 2% de biocarvão. Na Figura 1 e 2 encontra-se respectivamente o fracionamento das amostras com aplicação de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado (BBA) e não ativado (BB) e também com aplicação de biocarvão de casca de eucalipto ativado (BCA) e não ativado (BC), além do controle, que não recebeu biocarvão.

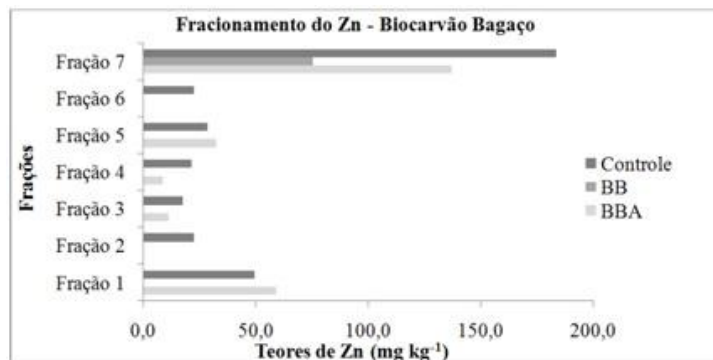


Figura 1. Fracionamento das amostras incubadas por 60 dias com aplicação de 2% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado (BBA) e não ativado (BB), e no controle, que não recebeu biocarvão.

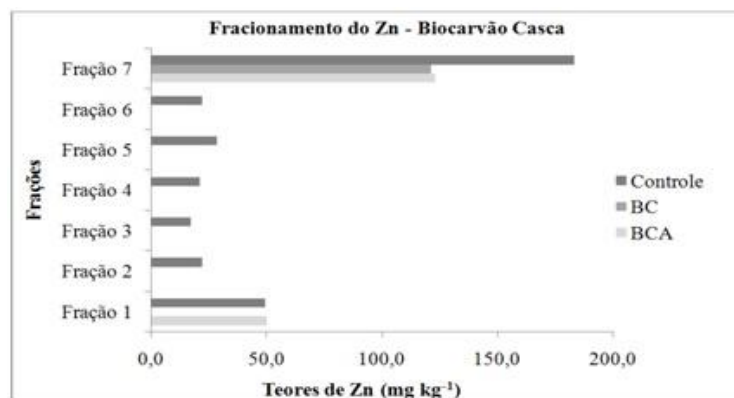


Figura 2. Fracionamento das amostras incubadas por 60 dias com aplicação de 2% de biocarvão de casca de eucalipto ativado (BCA) e não ativado (BC), e no controle, que não recebeu biocarvão.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

Observa-se que nos tratamentos com aplicação de BB e BC o Zn predominou somente na fração residual (F7), correspondendo a 9,5% (75 mg kg^{-1}) e 15,3 % (121 mg kg^{-1}) do teor total respectivamente, e que nas demais frações não houve extração do Zn. Nesse caso, pode-se dizer que tanto o BB como o BC foi capaz de adsorver em seus sítios o Zn facilmente trocável (F2), ligado a óxidos-Mn (F3), ligado a fração orgânica (F4), ligado fracamente aos óxidos-Fe cristalinos (F5) e ligado os óxidos-Fe cristalinos (F-6). Comparativamente aos tratamentos com aplicação de BBA e BCA, embora o Zn tenha predominado na fração residual (17%- 137 mg kg^{-1} , 15,5%- 123 mg kg^{-1} respectivamente), houve extrações do metal nas demais frações.

A proporção de Zn na fração móvel (F1) nas amostras com BBA correspondeu a 7,4 % (59 mg kg^{-1}) enquanto que nas amostras com BCA foi de 6,3% ($50,3 \text{ mg kg}^{-1}$) do total, 4% (32 mg kg^{-1}) encontra-se ligado fracamente aos óxidos-Fe cristalinos (F5) nas amostra com aplicação de BBA. Nas demais frações, o teor de Zn correspondeu aproximadamente de 1 a 1,4% do total. Entretanto, nas amostras com aplicação de BCA, não houve extração de Zn nas demais frações.

Através do fracionamento, pode-se observar que somente nas amostras com aplicação de biocarvão ativado, seja ele o bagaço ou a casca, foi encontrada a fração móvel (F1), ou seja, a fração disponível de Zn. Além disso, também se verificou ao longo do experimento de incubação que os biocarvões ativados não reduziram tanto o teor de Zn no solo, quando comparado com as amostras cuja aplicação tenha sido com os biocarvões não ativados. Os teores de Zn extraídos com Mehlich-1 nos tratamentos com aplicação de BB e BC foram sempre menores ao se comparar com os tratamentos com aplicação de BBA e BCA (Tabela 1 e 2). Já no caso dos teores de Zn extraídos pelo DTPA, os tratamentos com aplicação de BB e BC apresentaram sempre teores menores ou iguais a 5 mg kg^{-1} , enquanto que nos tratamento com BBA e BCA teores aproximados de 31 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} respectivamente.

Ao contrário do que se esperava, foram os carvões não ativados que reduziram mais os teores disponíveis de Zn do solo. Conforme se observou na caracterização dos carvões, os ativados de bagaço e casca, apresentaram pH de 2,4 e 2,5 respectivamente, que se deve a ativação química realizada com ácido fosfórico. Segundo Aygün et al. (2003), se o adsorvido (Zn^{2+}) tem a mesma carga eletrostática da superfície do carvão, ocorre a repulsão, levando à diminuição da adsorção. Além disso, a presença de H_2PO_4^- pela ativação promoveu uma competição com o Zn, ou seja, os mesmos competiram pelos mesmos sítios de adsorção encontrados nos carvões. Fazendo com que o Zn permaneça mais na fração disponível. Tanto pode ser verdade, que foi observado no fracionamento que somente nos tratamento com aplicação BBA e BCA foram encontrados as frações disponíveis (F1), ao contrário dos tratamentos com biocarvão BB e BC.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

Tendo em vista as afirmações anteriores novos estudos são necessários para verificar a ação dos carvões na adsorção dos metais encontrados para, finalmente, concluir-se à eficiência, quanto à remediação de contaminantes, destes metais.

4 CONCLUSÃO

Novos estudos são necessários para verificar a ação dos carvões na adsorção dos metais encontrados para, finalmente, concluir-se à eficiência, quanto à remediação de contaminantes, destes metais.

5 AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela bolsa concedida. Ao IAC pela oportunidade de estágio.

6 REFERÊNCIAS

- ANIRUDHAN, T. S. AND SREEKUMARI, S. S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 12, p. 1989–1998. 2011.
- BARROW, C. J. Biochar: Potencial for countering land degradation and for improving agriculture. **Applied Geography**, v. 34, p. 21-28, 2012.
- HERNANDEZ, J. R.; CAPAREDA, S. C.; AQUINO, F. L. Activated carbon production from pyrolysis and steam activation of cotton gin trash. Beltwide Cotton Conferences, New Orleans, Louisiana, January, 2007. Disponível em <http://betalab.tamu.edu/Papers/Beltwide/2007/hernandez-cgtac-pp1494-1500.pdf>. Acesso em Out. 2012.
- JIANG, J.; XU, R.; JIANG, T.; LI, Z. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. **Journal of Hazardous Materials**, v 229–230, p. 145–150, 2012.
- UCHIMIYA, M., LIMA, I.M., THOMAS KLASSON, K., 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.** 58, 5538–5544, 2011.
- VOEGELIN, A.; TOKPA, G.; JACQUAT, O.; BARMETTLER, K.; KRETZSCHMAR, R. Zinc Fractionation in Contaminated Soils by Sequential and Single Extractions: Influence of Soil Properties and Zinc Content. **J. Environ. Qual**, v. 37, p. 1190–1200, 2008.