

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

MATEUS JOSÉ FALLEIROS DA SILVA

**Caracterização e utilização de carvões ativados na redução da
disponibilidade de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico**

Maringá
2012

MATEUS JOSÉ FALLEIROS DA SILVA

Caracterização e utilização de carvões ativados na redução da disponibilidade de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial obtenção do título de Doutor em Agronomia

Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Orientador: Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.

Maringá
2012

FOLHA DE APROVAÇÃO

MATEUS JOSÉ FALLEIROS DA SILVA

Caracterização e utilização de carvões ativados na redução da disponibilidade de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial obtenção do título de Doutor em Agronomia pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.
Universidade Estadual de Maringá (Presidente)

Prof. Dr. Marcos Rafael Nanni
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Antonio Saraiva Muniz
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Fabio Cezar Ferreira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina

Aprovada em: 20 de dezembro de 2012.

Local de defesa: Anfiteatro 2, Bloco J 45, *campus* da Universidade Estadual de Maringá.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Bráulio e Yvone, pelo dedicado, amplo e irrestrito apoio aos meus projetos pessoais e acadêmicos. À minha amada esposa Márcia e às minhas adoradas filhas Mariana e Marina, pelo incondicional apoio e pelos sacrifícios a que se sujeitaram para que este sonho se realizasse.

AGRADECIMENTO

Ao Grande Arquiteto do Universo, que é Deus, por ter-me conduzido e abençoado em todos os momentos, permitindo-me vencer todas as tribulações.

Ao Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D., pela excelente orientação, pela tolerância e pelo incentivo nos momentos cruciais; e especialmente, pela consideração e pela oportunidade de aprendizagem proporcionada durante o doutoramento.

Ao Eng. Agr. Dr. Ivan Granemann de Souza Junior, pela disponibilidade e auxílio na aplicação de métodos e técnicas e, especialmente, pelo apoio pessoal nas dificuldades enfrentadas.

Ao colega e companheiro de doutoramento, Prof. Me. Marcelo Hidemassa Anami, pelo abrigo, amizade e auxílio na realização das análises de DRX, MEV e químicas.

Ao colega Eng. Amb. Eduardo Cimino Cervi, pelo auxílio nos mapeamentos e pela amizade dispensada.

Ao colega Eng. Agr. Dr. Ricardo Ribeiro de Oliveira, por dispor da sua casa quando precisamos.

À Tia Neusa, que nos abrigou tantas vezes em sua casa como a um filho, abrindo mão do conforto pessoal, sem cujo apoio este doutoramento não seria viabilizado.

Aos professores com os quais tivemos o privilégio de estudar, pelo zelo com o ensino e por multiplicar os conhecimentos durante as aulas, auxiliando-nos nas dúvidas e dificuldades.

Aos colegas do laboratório: Cesar Crispim, Cesar, Patrícia, Frederico, Marina, Aline e Lina, pelo companheirismo e apoio oferecidos.

Aos técnicos de laboratório Silvia, Roberto Carlos, Reinaldo e Anderson, pelo auxílio nas análises e pela amizade dispensada.

À secretária do Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Érika Cristina Takamisawa Sato, pela atenção nos atendimentos durante os anos de pós-graduação.

À Universidade Estadual de Maringá, que nos oportunizou as condições para realizar a pós-graduação, *Lato e Stricto Sensu*.

Ao Instituto Federal do Paraná, por permitir a continuidade dos nossos estudos e atividades do doutoramento, paralelamente às atividades profissionais.

Aos colegas de trabalho do Instituto Federal do Paraná, pelo apoio e incentivo oferecidos em todos os momentos.

Ao Laboratório de Química Prebiótica – LQP, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina – PR, pela realização das análises por espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

À COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa, pela disponibilidade de uso dos equipamentos de difratometria de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao CNPq, pelo financiamento dos projetos (Processos 475030/2008 e 485221/20-12-8) e à Fundação Araucária, pelo financiamento do projeto (Protocolo 19008/2011), que contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

MATEUS JOSÉ FALLEIROS DA SILVA nasceu em Curitiba, Estado do Paraná, em 07 de Outubro de 1967, filho dos professores Bráulio Corrêa da Silva e Yvone Falleiros da Silva, e até 1983 viveu em Apucarana, onde desenvolveu a maior parte da vida escolar no Colégio São José, mudando-se para Curitiba, onde concluiu o ensino médio e o Bacharelado em Engenharia Agrônômica, na Universidade Federal do Paraná.

Em 1995, iniciou as atividades profissionais com serviços de assistência técnica agropecuária em Primavera do Leste, Estado do Mato Grosso, aonde permaneceu até 1997, quando retornou a Apucarana para atuar com produção agrícola e agroindústria.

No ano de 1999, iniciou o Curso de Especialização em Solos e Meio Ambiente pela Universidade Estadual de Maringá - UEM, onde tomou contato e gosto pela área ambiental, determinando seu futuro acadêmico e profissional.

Em 2001, passou a exercer atividade como servidor público municipal em Apucarana, atuando nas áreas de agricultura, saúde e meio ambiente.

Em 2003, foi aceito como aluno regular no Mestrado em Agronomia da UEM, concluindo em 2005. No mesmo ano, deixou o serviço público municipal e passou a atuar na Educação Profissional do Estado do Paraná, no Colégio Agrícola Estadual Manoel Ribas de Apucarana, onde exerceu atividades docentes e administrativo-pedagógicas, também nas áreas agrícola e ambiental.

Entre 2006 e 2007, obteve a Licenciatura em Agropecuária, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná de Cornélio Procopio-PR e, a partir de 2009, iniciou o doutorado no Departamento de Pós-Graduação em Agronomia da UEM.

Em meados de 2010, deixou o serviço público estadual e assumiu como docente do eixo tecnológico de Recursos Naturais no Instituto Federal do Paraná em Ivaiporã, aonde vem atuando em atividades docentes e administrativas.

LISTA DE ABREVIATURAS

- Al_d – Alumínio extraído em ditionito de sódio.
- Al_o – Alumínio extraído em oxalato de amônio.
- ASE – Área superficial específica.
- ASTM - American Society for Testing and Materials.
- BET – Teoria de adsorção molecular de Brunauer-Emmett e Teller.
- C_{eq} – Concentração de equilíbrio.
- C_{retida} – Concentração da solução retida.
- CE – Condutividade Elétrica.
- CEST – Centro Estadual de Saúde ao Trabalhador.
- CMAPb – Capacidade máxima de adsorção de chumbo.
- CO – Carvão de ossos.
- CTC – Capacidade de troca catiônica.
- CV – Carvão vegetal.
- DRX – Difractometria de raios-X.
- DTPA – Solução de ácido dietileno triamino pentacético.
- EAA – Espectrofotometria de absorção atômica.
- Fa – Fluorapatita
- Fe_d – Ferro cristalino extraído em ditionito de sódio.
- Fe_o – Ferro amorfo extraído em oxalato de amônio.
- FT-IR – Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier.
- HA – Hidroxiapatita.
- ICP – OES – Espectrometria de emissão atômica por indução de plasma acoplado.
- K – Constante relacionada à energia de ligação.
- K_d – Coeficientes de distribuição de Pb entre a fase sólida (adsorvido) e líquida.
- K_F – Coeficiente de adsorção de Freundlich.
- LVEf – LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico.
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura.
- Pbd – Teor de chumbo disponível.
- Pb_{rem} – Chumbo remanescente.
- Pb_{ret} – Chumbo retido.
- Pbt – Teor de chumbo total.

PCZ – Ponto de carga zero.

$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ – pH do solo em água.

pH_{KCl} – pH do solo em KCl.

pH_{pcz} – pH do solo no ponto de carga zero.

PVC – Cloreto de polivinila.

TEA - Trietanolamina.

TFSA – Terra fina seca ao ar.

Caracterização e utilização de carvões ativados na redução da disponibilidade de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico

RESUMO GERAL

A contaminação do solo por chumbo (Pb) representa riscos à saúde humana. Para reduzi-los, propôs-se incorporar carvões ativados ao solo. Inicialmente, avaliou-se a correlação entre os teores de chumbo totais (Pbt) e disponíveis (Pbd) em 302 amostras de solos paranaenses. Em seguida, um solo (LVef) e dois carvões ativados, de origem vegetal e de ossos, foram caracterizados e determinadas as capacidades máximas de adsorção de chumbo (CMAPb). Em seguida, avaliou-se a retenção e extraibilidade do Pb no solo tratado com doses crescentes de CV ou CO, determinando os teores de Pb remanescente em solução (Pbrem) e retidos (Pbret), e os extraídos sucessivamente à vácuo com H₂O, KCl 1 mol L⁻¹ Mehlich-1. Finalmente, avaliou-se o efeito do tempo de tratamento com CV e CO sobre os teores de Pb extraídos em Mehlich-1, do LVef contaminado, entre 3 e 120 dias. A correlação entre os teores de Pbt e Pbd nos solos analisados foi fraca ($r = 0,139$), e não houve correlação entre os teores de Pbt ou Pbd e os de areia, silte, argila ou matéria orgânica, em 17 solos avaliados. Assim sendo, o teor de Pbd do solo pode ser utilizado como critério auxiliar para avaliar o grau de contaminação dos solos. As CMAPb do LVef, CV e CO foram, respectivamente, 3984, 43478 e 41667 mg Kg⁻¹. O CO apresentou maior capacidade que o CV de reduzir o Pbrem. Na extração sucessiva, não houve efeito significativo das doses de CV ou CO no teor de Pb extraído acumulado. O CV aumentou a fração solúvel e reduziu a fração fortemente retida, sem efeito sobre a fração trocável. O CO reduziu a fração solúvel e a trocável, e aumentou a fração fortemente retida. Na dose de 5 % de CV ou de CO, houve tendência de aumento no teor de Pb extraído do solo contaminado em função do tempo, e apenas os tratamentos com CV reduziram o teor de Pb extraível em relação ao solo. Concluiu-se que a determinação da dose do carvão ativado, a ser utilizada na remediação do Pb, pode variar em função das características do solo e do carvão, sendo a disponibilidade do Pb afetada pelo tempo de tratamento.

Palavras-chave: Remediação de Pb no solo. Carvão vegetal ativado. Carvão de ossos ativado. Disponibilidade de Pb.

Characterization and use of activated carbons in reducing lead availability in the Eutroferric Red Latosol

ABSTRACT

Lead (Pb) soil contamination poses risks to human health. To reduce this, we proposed to incorporate activated carbon to the soil. Initially, we evaluated the correlation between the total lead content (Pbt) and available (Pbd) in 302 soil samples from Paraná State. Then, an Oxisol (Eutroferric Red Latosol - LVef) and two activated charcoals, vegetable (CV) and animal bones (CO) source, were characterized and the lead maximum adsorption capacities (PbMAC) determined. Next, we evaluated the Pb retention and extractability in the soil treated with increasing doses of CV or CO, determining the concentrations of Pb remaining in solution (Pbrem) and retained (Pbret), and Pb extracted by successively extraction with H₂O, KCl 1 mol L⁻¹ and Mehlich-1 background solution. Finally, we evaluated the effects of time of treatment with CO and CV on the concentrations of Pb extracted with Mehlich-1 solution, in the contaminated LVef soil, after 3 to 120 days of treatment. The correlation between the levels of Pbt and Pbd in tested soils was weak ($r = 0.139$), and there was no correlation between the levels of Pbt or Pbd and sand, silt, clay or organic matter contents, in 17 selected soils. Therefore, the content of Pbd soil can be used as auxiliary standart to evaluate the degree of contamination of the soil. The PbMAC of the LVef, CO and CV were, respectively, 3984, 43,478 and 41,667 mg kg⁻¹. The CO showed higher Pbrem than the CV to reduce Pb availability. In successive extraction, there was no significant effect of the CV or CO dose on accumulated extracted Pb content. The CV increased the Pb soluble fraction and decreased the strongly retained one, with no effect on the exchangeable fraction. The CO decreased the soluble and exchangeable Pb fraction, and increased the fraction retained strongly. At a dose of 5% CV or CO tended to increase the content of Pb extracted from the contaminated soil as a function of time, and only treatments with CV reduced Pb content extraction from the soil. It was concluded that the dose of activated carbon to be used in the remediation of Pb may vary depending on the soil characteristics and coal, and the availability of Pb was affected by the treatment time.

Keywords: Soil Pb remediation. Activated charcoal. Activated bone char. Pb availability.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros da análise estatística dos teores de chumbo total (Pbt) e disponível (Pbd), em 302 amostras do Horizonte B, de solos do Estado do Paraná.....	22
Tabela 2 Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de chumbo total (Pbt) e disponível (Pbd), nas frações areia, silte, argila e matéria orgânica, de 17 amostras de solos do Estado do Paraná.....	23
Tabela 3 Atributos químicos do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef)	51
Tabela 4 Valores de susceptibilidade magnética (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}), no solo (LVef) com diferentes doses de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO) e no CV e CO	100
Tabela 5 Teores de Pb remanescente (Pb_{rem}) na solução em relação à massa de solo (LVef) amostrada; e Pb retido (Pb_{ret}) na amostra, após tratamento do solo com teores crescentes (%) de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados	105
Tabela 6 Teores de chumbo (Pb) retidos no solo contaminado com Pb (LVef), e tratado com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO)	106
Tabela 7 Teores de Pb extraído em H ₂ O do solo (LVef) contaminado após tratamento com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados	109
Tabela 8 Teores de Pb extraído em KCl 1 mol L ⁻¹ do solo (LVef) contaminado após tratamento com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados	110
Tabela 9 Teores de Pb extraído em Mehlich-1 do solo (LVef) contaminado após tratamento com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados	112
Tabela 10 Teores acumulados de chumbo (Pb) extraídos em H ₂ O + KCl 1 mol L ⁻¹ + Mehlich-1, do solo contaminado e tratado com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados	114
Tabela 11 Coeficientes de correlação linear entre a área superficial específica (ASE) e os teores de chumbo remanescente, retido e extraído por extração sucessiva, no LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico tratado com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e de ossos (CO) ativados.....	115
Tabela 12 Efeito do tratamento do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico contaminado com Pb (LVef + Pb) e tratado com carvão vegetal (LVef + Pb + CV) e carvão de ossos (LVef + Pb + CO) ativados, entre 3 e 120 dias de tratamento, sobre os teores de chumbo (Pb) extraído em Mehlich-1.....	116
Tabela 13 Teor de chumbo extraído em Mehlich-1 do solo contaminado sem carvão (LVef), e do solo contaminado e tratado com 5 % de carvão vegetal (CV) ou carvão de ossos (CO), entre 3 e 120 dias de tratamento	117

Tabela 14 Efeito do tempo de incubação do solo com Pb (dias) sobre o pH em KCl 1 mol L ⁻¹ (pH _{KCl}) e pH em água (pH _{H2O}), em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico sem tratamento (LVef + Pb) e tratado com carvão vegetal ativado (LVef + Pb + CV) ou com carvão de ossos ativado (LVef + Pb + CO), entre 3 e 120 dias ^a	119
Tabela 15 Efeito do tempo de incubação do solo com Pb (dias) sobre o pH no ponto de carga zero (Ph _{pcz}) e o ΔpH, em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef) sem tratamento (LVef + Pb) e tratado com carvão vegetal ativado (LVef + Pb + CV) ou com carvão de ossos ativado (LVef + Pb + CO), entre 3 e 120 dias ^a	120
Tabela 16 Teor de fósforo extraído por Mehlich-1 do solo contaminado e tratado com 5 % de com carvão vegetal (CV) ou carvão de ossos (CO), entre 3 e 120 dias de tratamento ^a	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de adsorção de chumbo (Pb) ilustrando a formação de complexos de esfera interna e externa com óxidos metálicos (M), oxigênio (O) e hidrogênio (H) no solo	12
Figura 2 Situação das 307 amostras coletadas no estudo da geoquímica de solo do Paraná (MINEROPAR, 2005), sem escala	18
Figura 3 Dispersão entre os teores de Pb totais e disponíveis, de 302 amostras de solos do Estado do Paraná.....	23
Figura 4 Mapas dos teores totais e disponíveis de chumbo (Pb; mg kg ⁻¹) em 302 amostras de solos do Estado do Paraná	24
Figura 5 Difrátograma de Raios-X das frações argila e silte (a) e da argila tratada com NaOH 5 mol L ⁻¹ (b), do solo (LVef). Cau – caulinita, Gib – gibbsita, Qz – quartzo, Hm – hematita, Mgh – maghemita.....	59
Figura 6 Isoterma de Langmuir (a) indicando a quantidade de chumbo adsorvido no solo a diferentes concentrações de equilíbrio (C _{eq}), e (b) forma linearizada da equação de Langmuir	60
Figura 7 Difrátogramas de Raios-X de carvões ativados vegetal (a) apresentando presença de óxidos de alumínio (Al ₂ O ₃), compostos de carbono e silício (SiC) e carbono; e de carvão de ossos (b), com predomínio de hidroxiapatita (HA) e fluorapatita (Fa).....	62
Figura 8 Microscopia eletrônica de varredura mostrando o aspecto superficial de estruturas de carvão vegetal (a, b, c, d) e de carvão de ossos (e, f).	64
Figura 9 Espectros FT-IR de carvão vegetal (a) e carvão de ossos (b)	66
Figura 10 Isoterma de adsorção (a) indicando a quantidade de chumbo adsorvido no carvão vegetal a diferentes concentrações de equilíbrio (C _{eq}), e (b) forma linearizada da equação de Langmuir.....	68
Figura 11 Isoterma de adsorção (a) indicando a quantidade de chumbo adsorvido no carvão de ossos a diferentes concentrações de equilíbrio (C _{eq}), e (b) forma linearizada da equação de Langmuir.....	68
Figura 12 Efeito das doses crescentes de CV e CO sobre a densidade global do solo, com os respectivos desvios-padrão	101
Figura 13 Valores de área superficial específica (ASE) calculados e determinados para o solo com a adição de teores crescentes de carvão vegetal (CV) (a) e carvão de ossos (CO) (b)	102
Figura 14 Efeito da dose de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) adicionado ao solo (LVef), sobre o teor de Pb remanescente (Pb _{rem}).....	103
Figura 15 Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos	

(CO) (b) sobre a quantidade de Pb retido no solo (LVef) após tratamento com chumbo.....	107
Figura 16 Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre a quantidade de chumbo (Pb) extraído com H ₂ O do solo (LVef) contaminado.....	109
Figura 17 Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre a quantidade de chumbo (Pb) extraído em KCl 1 mol L ⁻¹ do solo, após tratamento com chumbo.....	111
Figura 18 Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre a quantidade de chumbo (Pb) extraído em Mehlich-1	113
Figura 19 Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre o teor acumulado de chumbo (Pb) extraído em H ₂ O, KCl 1 mol L ⁻¹ e solução Mehlich-1 do solo, após tratamento com chumbo	114

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	1
2	Capítulo 1 Relações entre os teores de chumbo totais e extraíveis no horizonte B de solos do Estado do Paraná.....	4
2.1	RESUMO	5
2.2	ABSTRACT	6
2.3	INTRODUÇÃO.....	7
2.4	REVISÃO DE LITERATURA	8
2.4.1	Atributos dos solos na dinâmica dos metais.....	8
2.4.2	Disponibilidade de metais no solo.....	9
2.4.3	O chumbo no ecossistema	10
2.4.4	O chumbo no solo.....	10
2.4.5	Adsorção de chumbo no solo	12
2.4.6	Mobilidade e disponibilidade de chumbo no solo.....	14
2.4.7	Extratores para avaliação da disponibilidade de Pb no solo	16
2.5	MATERIAL E MÉTODOS.....	18
2.5.1	Metodologia de amostragem dos solos	18
2.5.2	Determinação do Pb total na TFSA e nas frações areia, silte, argila e matéria orgânica.....	19
2.5.3	Determinação dos teores de chumbo extraíveis em Mehlich-1	20
2.5.4	Análise estatística dos resultados	20
2.5.5	Mapeamento do Pb total e Pb disponível	21
2.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
2.6.1	Correlação entre o chumbo total e disponível	22
2.6.2	Mapeamento dos teores totais e disponíveis de chumbo	23
2.7	CONCLUSÕES.....	26
2.8	REFERÊNCIAS	27
3	Capítulo 2 - Capacidade máxima de adsorção de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e em carvões ativados, vegetal e de ossos	31
3.1	RESUMO	32

3.2	ABSTRACT	33
3.3	INTRODUÇÃO	34
3.4	REVISÃO DE LITERATURA	36
3.4.1	Aspectos gerais de identificação e caracterização dos carvões	36
3.4.2	Metodologias de produção e ativação dos carvões	38
3.4.3	Caracterização química, física e mineralógica dos carvões	39
3.4.3.1	Caracterização físico-química	40
3.4.3.2	Determinação elementar	40
3.4.3.3	Análise gravimétrica.....	41
3.4.3.4	Determinação da área superficial pelo Método BET	42
3.4.3.5	Determinação do pH.....	42
3.4.3.6	Determinação do pH no ponto de carga zero (pH _{pcz})	43
3.4.3.7	Determinação da acidez de superfície por titulação Boehm	43
3.4.3.8	Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	44
3.4.3.9	Difratometria de raios-X (DRX)	44
3.4.3.10	Análise do biochar por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
3.4.4	Utilização dos carvões vegetal e de ossos na adsorção de chumbo	45
3.4.4.1	Adsorção de chumbo em carvões vegetais.....	45
3.4.4.2	Adsorção em carvão de ossos.....	46
3.4.4.3	Ação dos fosfatos na redução da disponibilidade de chumbo.....	47
3.5	MATERIAL E MÉTODOS.....	51
3.5.1	Amostragem e características do solo (LVef)	51
3.5.1.1	Análise química.....	51
3.5.2	Amostragem dos carvões ativados	52
3.5.3	Caracterização física e química do solo e dos carvões.....	53
3.5.3.1	Análise granulométrica.....	53
3.5.3.2	Determinação da umidade	54

3.5.3.3	Determinação da densidade global	54
3.5.3.4	Determinação da área superficial específica (ASE) pelo método BET.....	54
3.5.3.5	Determinação do pH e pH_{PCZ} do biochar	54
3.5.3.6	Determinação da acidez de superfície de CV e CO por titulação Boehm.....	55
3.5.3.7	Análise do CV e CO por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	56
3.5.3.8	Análise por difratometria de raios-X (DRX).....	56
3.5.3.8.1	Fracionamento do solo para análise mineralógica	57
3.5.3.8.2	Análise do solo e dos carvões por DRX.....	57
3.5.3.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
3.5.4	Determinação da capacidade máxima de adsorção de chumbo (C _{MAPb}) do solo (LVef) e dos carvões (CV e CO).....	58
3.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.6.1	Mineralogia e capacidade máxima de adsorção de Pb do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico.	59
3.6.1.1	Características mineralógicas do LVef.....	59
3.6.1.2	Capacidade máxima de adsorção de chumbo.....	60
3.6.2	Atributos físicos e químicos dos carvões, vegetal e de ossos	61
3.6.2.1	Atributos físicos e químicos	61
3.6.2.2	Atributos mineralógicos dos carvões	62
3.6.2.3	Acidez de superfície por titulação Boehm	62
3.6.2.4	Estrutura superficial	63
3.6.2.5	pH e pH_{PCZ} no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	65
3.6.2.6	Análise por espectrometria de infravermelho (FT-IR).....	65
3.6.2.7	Capacidade máxima de adsorção de chumbo dos carvões ativados	67
3.7	CONCLUSÕES.....	70
3.8	REFERÊNCIAS	71
4	Capítulo 3 Avaliação do efeito da adição de carvões ativados sobre a disponibilidade de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico	77
4.1	RESUMO	78
4.2	ABSTRACT	79

4.3	INTRODUÇÃO.....	80
4.4	REVISÃO DE LITERATURA	81
4.4.1	Tratamento <i>in-situ</i> na redução da disponibilidade do chumbo em solos	81
4.4.1.1	Utilização do carvão vegetal	83
4.4.1.2	Utilização do carvão de ossos	87
4.4.1.3	Efeito do carvão de ossos no pH das soluções e do solo.....	88
4.4.1.4	Efeito da hidroxiapatita na imobilização do chumbo.....	89
4.4.1.5	Aplicação do carvão de ossos	89
4.5	MATERIAL E MÉTODOS.....	91
4.5.1	Tratamento do solo com CV e CO	91
4.5.2	Determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e da frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}).....	91
4.5.3	Determinação da densidade global	92
4.5.4	Determinação da área superficial específica (ASE) pelo método BET.....	92
4.5.5	Determinação dos teores de chumbo remanescente e retido.....	93
4.5.6	Determinação dos teores de chumbo retido e extraído por extração sucessiva.....	93
4.5.6.1	Tratamento das amostras com chumbo	94
4.5.6.2	Extração com água deionizada.....	94
4.5.6.3	Extração com KCl 1 mol L ⁻¹	95
4.5.6.4	Extração com solução Mehlich-1	95
4.5.7	Avaliação do tempo de tratamento.....	95
4.5.7.1	Contaminação do solo para avaliação do tempo de contato.....	96
4.5.7.2	Tratamentos de L _{vef} contaminado com Pb e tratado com CV e CO	96
4.5.7.3	Extração do Pb com solução Mehlich-1	97
4.5.7.4	Determinação do pH e cargas.....	97
4.5.7.5	Determinação do teor de P	98
4.5.8	Análise estatística dos resultados	98
4.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
4.6.1	Efeitos da adição dos carvões ao solo	100
4.6.1.1	Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependen-	

	te da susceptibilidade magnética (χ_{FD})	100
4.6.1.2	Efeito da adição dos carvões na densidade global do solo.....	101
4.6.1.3	Área superficial específica (ASE)	102
4.6.2	Determinação dos teores de Pb remanescente do solo e retido	103
4.6.3	Determinação dos teores de Pb retidos e extraídos sucessivamente por H_2O , KCl 1 mol L^{-1} e Mehlich-1, do solo tratado com CV e CO	106
4.6.3.1	Retenção de Pb no solo	106
4.6.3.2	Extração com H_2O	108
4.6.3.3	Extração com KCl 1 mol L^{-1}	110
4.6.3.4	Extração com Mehlich-1	112
4.6.3.5	Avaliação dos teores de Pb acumulados na extração sucessiva	113
4.6.4	Correlação entre a ASE e os teores de Pb remanescente e extraídos por extra- ção sucessiva	114
4.6.5	Efeito do tempo de tratamento com CV e CO no solo	115
4.6.5.1	Efeito do tempo na disponibilidade de Pb no solo	115
4.6.5.2	Efeito do CV e do CO sobre o pH e as cargas no solo.....	118
4.6.5.3	Efeito do tempo de tratamento com CV e CO sobre o teor de P em solução.....	122
4.7	CONCLUSÕES	124
4.8	REFERÊNCIAS	128

1 INTRODUÇÃO GERAL

O chumbo é um metal de uso ancestral pela humanidade, dadas as suas características de ductibilidade e baixa temperatura de fusão. No Império Romano, de 80 a 100 mil toneladas de chumbo era fundida a céu aberto anualmente, para manter o elevado padrão de vida. Desde então, áreas contaminadas com o metal foram identificadas. Com a Revolução Industrial, o incremento no uso e na contaminação por Pb cresceu exponencialmente, atingindo o pico na década de 1980.

Atualmente, os principais usos e destinação dos produtos do chumbo são como acumuladores de energia (78 % do consumo mundial), forros para cabos telefônicos e de televisão, construção civil, indústria química e de pigmentos, soldas suaves e munições, catalisadores, pinturas navais, biocidas, proteção da madeira, preservadores para o algodão, lubrificantes e inibidores da corrosão do aço, blindagem contra a radiação, estabilização de plásticos de cloreto de polivinila (PVC), fabricação de vidros e cerâmicas, entre outros.

No Brasil, a partir da década de 90 a oferta de chumbo reciclado tornou-se maior que a proveniente de mineração, sendo que a produção primária de chumbo não representa mais de 8 a 10 % consumo interno, pois as usinas metalúrgicas de chumbo foram desativadas em 1996. O processo de reciclagem atingiu média de 140 mil toneladas em 2009, equivalente a um universo de 14 milhões de baterias automotivas.

Considerando-se que o mercado nacional registra a produção anual de 20 milhões de baterias novas, o processo de reciclagem de chumbo de baterias automotivas atinge mais de 95 % das unidades fora de uso. Entretanto, a produção de chumbo reciclado no país é resultante de unidades produtivas independentes que individualmente apresentam capacidade produtiva que varia entre 5 a 150 toneladas/mês, e atuam de forma técnica inadequada e com sérios problemas de segurança do trabalho. A baixa escala da produção, a deficiência tecnológica e a falta de capacitação dos operadores fazem com que grande número de usinas trabalhe em regime de clandestinidade.

Em 2008, O Centro Estadual de Saúde do Trabalhador (CEST) da Secretaria da Saúde do Estado do Paraná, concluiu que 36 empresas que atuam na fundição de chumbo no Paraná não estão adequadas para funcionar segundo as normas da saúde dos trabalhadores, apesar de todas atenderem precariamente às exigências do Instituto Ambiental do Paraná. No aspecto ambiental, a maioria das metalúrgicas que reciclam o chumbo secundário no país não atende a legislação ambiental, sendo constantemente acionadas pelos organismos de controle

ambiental, do Ministério do Trabalho e do Ministério Público. Isso deriva da pequena escala de produção pulverizada, suas estruturas técnica e gerencial rudimentares e a desqualificação da maioria dos operadores.

Em muitas localidades, é comum haver o desmonte das baterias automotivas de forma artesanal, sendo feito o despejo da solução ácida contendo chumbo diretamente no solo, na rede de esgoto e, até mesmo, nas galerias pluviais. Há também fundições clandestinas em locais afastados na zona rural, ou em áreas urbanas em menor escala, sendo as peças de chumbo fundidas e moldadas na forma de conectores e lingotes, e os resíduos depositados clandestinamente em terrenos baldios, margem de rodovias e outros locais inadequados. Este tipo de poluição ambiental difusa é preocupante.

No Paraná, embora não haja mais atividade de mineração de Pb, há áreas com elevado índice de contaminação do solo por este metal, como em Adrianópolis, onde por mais de 50 anos funcionou uma mineradora. Nestas áreas contaminadas, o chumbo tende a se acumular nas camadas superficiais do solo, mas pode ser lixiviado, arrastado através da erosão hídrica ou transportado na forma de particulados em suspensão pelo ar, aumentando seu potencial de risco ambiental e sanitário.

Há evidências que comprovam que o Pb causa grave comprometimento fisiológico e do desenvolvimento físico e cognitivo em crianças e adultos expostos a níveis considerados seguros anteriormente, com intoxicação crônica assintomática. Sendo assim, é possível que uma parcela significativa da população esteja contaminada, com a saúde comprometida e sem o conhecimento do agente causal que pode ser o Pb. Assim sendo, é importante conhecer a dinâmica do Pb no ambiente, de forma a estabelecer parâmetros que permitam indicar o real risco ambiental e à saúde associado à contaminação do solo.

De modo geral, os valores orientadores para solos utilizados são baseado no teor total do Pb no solo. Entretanto, a maior parte dele pode estar numa forma pouco biodisponível, retida pelos constituintes do solo. Por isso, também é preciso avaliar quais os níveis naturais de Pb total e disponível no solo, até mesmo, para definir o que é contaminação de origem antrópica e o que é de origem natural.

Nos últimos anos, a pesquisa tem sido direcionada no sentido de promover a redução da disponibilidade do Pb nos solos contaminados, através de tratamento *in-situ*, exigindo conhecer os mecanismos de retenção e as propriedades de diversos materiais adicionados ao solo. Dentre os mais utilizados estão o calcário e os fosfatos, mas outros resíduos e materiais

têm sido estudados visando obter resultados melhores e mais duradouros, ou mais viáveis economicamente.

Um dos materiais com elevada capacidade de adsorção de metais pesados, bastante utilizado no tratamento de água e efluentes, é o carvão ativado. Podendo ser produzido a partir de diversas matérias-primas, de origem vegetal e animal, com técnicas das mais rudimentares às mais avançadas, este material tem despertado interesse de pesquisadores, também, para utilização no solo.

Entretanto, dado o caráter de irreversibilidade da sua aplicação ao solo, é preciso ampliar o conhecimento das suas reações nas diversas condições de aplicação, pois os efeitos e reações podem variar muito entre diferentes solos, cada qual com propriedades específicas, e entre o solo e diferentes materiais nele adicionados. Daí, a necessidade de caracterizar os diversos carvões e identificar os mecanismos de retenção de Pb e de interação com o solo.

Dentro do considerado, estabeleceu-se a hipótese de que os carvões ativados, vegetal (CV) e de ossos (CO), têm capacidade semelhante de reduzir o teor de Pb disponível no solo, sendo esta capacidade proporcional à quantidade aplicada no solo e crescente no decorrer do tempo.

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar e avaliar o efeito da aplicação de doses crescentes de CV e CO em um solo, verificando o efeito e os mecanismos envolvidos na retenção do Pb, de modo a estabelecer doses iniciais a serem aplicadas na remediação de áreas contaminadas.

2 CAPÍTULO 1

Relações entre os teores de chumbo totais e extraíveis no horizonte B de solos do Estado do Paraná

Relações entre os teores de chumbo totais e extraíveis no horizonte B de solos do Estado do Paraná

2.1 RESUMO

Na avaliação da contaminação de solos, normalmente, os valores de referência são estabelecidos com base nos teores totais de Pb no solo. Entretanto, a maior parte deste chumbo não se encontra na forma disponível e apresenta pouca mobilidade no perfil, sendo influenciada pelos diversos atributos dos solos. Assim sendo, propôs-se estabelecer a correlação entre os teores de Pb, total (Pbt) e disponível (Pbd), este estimado pela extração em Mehlich-1, para verificar a possibilidade de utilizar este valor como referencial na avaliação do grau de contaminação do solo. Para tal, 302 amostras do horizonte B de solos do Estado do Paraná, coletadas pela MINEROPAR, com os valores de Pb total determinados previamente utilizando H_2SO_4 como extrator (EMBRAPA, 1997), tiveram seus teores de Pb disponível determinados utilizando como extrator a solução Mehlich-1, na proporção 1:10. Foi estabelecida a correlação linear entre os valores totais e disponíveis de Pb. Posteriormente, os teores de Pbt e Pbd de 17 solos, com teores de Pbt em torno da média e Pbd variável, foram correlacionados com os teores de Pb nas frações areia, silte, argila e matéria orgânica. As concentrações de Pbt e Pbd total ou disponível na TFSA e nas frações foram determinadas através de espectrofotometria de absorção atômica, num espectrofotômetro modelo GBC 932 – AA, utilizando chama de ar-acetileno. O coeficiente de correlação linear de Pearson entre o Pb total e o Pb disponível foi fraca, embora significativa ($r = 0,139$; $\alpha = 0,05$). Nas 17 amostras selecionadas, não houve correlações significativas entre os teores de Pbd e de Pbt e o Pb nas frações areia, silte, argila ou MO. Assim sendo, a estimativa da disponibilidade de Pb através dos teores de Pb total foi incerta, e os teores de Pb disponível, podem ser utilizados como parâmetro auxiliar na avaliação da contaminação dos solos por chumbo.

Palavras-chave: Correlação entre chumbo total e disponível. Disponibilidade de chumbo em solos.

Correlation between the total and available lead content in the B horizon
of Paraná State soils

2.2 ABSTRACT

In order to determine the soil contamination level, usually, reference values are established based on the total contents of Pb in soil. However, most of this lead is not in available form and has low mobility in the profile, being influenced by diverse soils characteristics. Therefore, it was proposed to establish the correlation between the levels of Pb, total (Pbt) and available (Pbd), this one estimated by extraction in Mehlich-1, to check the possibility of using this value as a pattern to evaluate the degree of soil contamination. To this purpose, 302 samples of the B horizon soils of Paraná State, collected by MINEROPAR, with total Pb values previously determined using H₂SO₄ as extractor (EMBRAPA, 1997), had their Pb available values determined using the solution Mehlich-1 as extractor, in the proportion 1:10. It was established linear correlation between the amounts of total and available Pb. Subsequently, the Pbt and Pbd levels of 17 soils, with Pbt levels around the mean and Pbd variable, were correlated with the Pb levels in the soils sand, silt, clay and organic matter portions. The concentrations of Pbt and Pbd available in fine earths and the soil fractions were determined by atomic absorption spectrophotometry, in a spectrophotometer model GBC 932 - AA, using air-acetylene flame. The Pearson linear correlation coefficient between total Pb and available Pb was weak, but significant ($r = 0.139$, $\alpha = 0.05$). On the selected 17 samples, there were no significant correlations between soil Pbd or Pbt and Pb level with sand, silt, clay or MO portions. Accordingly, the estimate of Pb availability through the levels of total Pb was uncertain, and the contents of available Pb can be used as support parameter in the evaluation of soil contamination by Pb.

Keywords: Correlation between total and available lead. Lead availability in soils.

2.3 INTRODUÇÃO

O chumbo (Pb) é um metal de ocorrência natural na crosta terrestre. Pertence ao Grupo IV B da Tabela Periódica dos Elementos e ocorre em dois estados de oxidação, como Pb^{2+} ou Pb^{4+} , que são formas estáveis, predominando no ambiente a primeira. Embora o chumbo possa ser encontrado no ar, água ou sedimentos, o solo é considerado o seu reservatório. As entradas de Pb no solo podem se dar via natural ou pela atividade antrópica. No ecossistema, é considerado o elemento que causa maior dano por toxicidade aos animais, e é um dos mais tóxicos para plantas superiores e microorganismos.

A quantificação do total de metais no solo não é muito útil para compreender os processos e dinâmicas da sua ciclagem e disponibilidade. Embora a quantificação do total de Pb seja importante na avaliação de áreas contaminadas, apenas parte do Pb é disponível e a presença de elevadas concentrações no solo não é suficiente para tirar conclusões, pois a disponibilidade depende da sua especiação na matriz e da sua distribuição entre os componentes. Esta partição sólido/solução e a especiação dos metais em solução determinam a sua acumulação, mobilidade e disponibilidade nos solos.

Considerada a diversidade de fatores que estão envolvidos na disponibilidade de Pb em solos, e ainda a diversidade de solos, a hipótese é que não exista a correlação significativa entre os teores totais e extraíveis com Mehlich-1 nos solos paranaenses, o que será verificado através da determinação dos teores de Pb extraíveis e totais em amostras de solos do Paraná, e do estabelecimento da correlação entre eles. Assim sendo, neste trabalho optou-se por considerar que os teores de Pb extraídos em solução de Mehlich-1 estimam os teores de Pb disponível no solo de forma adequada.

O objetivo deste trabalho é, portanto, verificar se o teor de Pb disponível pode ser utilizado como parâmetro de avaliação da contaminação do solo, superior ao teor de Pb total.

2.4 REVISÃO DE LITERATURA

2.4.1 Atributos dos solos na dinâmica dos metais

Quanto mais avançado o grau de intemperismo de um solo, menor a similaridade entre a sua composição e a composição elementar do seu material de origem. Solos com elevado grau de intemperismo tendem a apresentar elevado teor de minerais secundários, especialmente na fração argila, com elevada área superficial e contribuir, em conjunto com a matéria orgânica, para a reatividade química dos solos (McBRIDE, 1994). Estes minerais podem ser silicatos laminares do tipo 1:1 (caulinita), ou ainda, em menor quantidade, 2:1 (esmectitas, vermiculitas, ilitas e outros) ou óxidos de Fe e Al, cada qual com uma reatividade específica.

Os solos podem apresentar diferentes capacidades de troca catiônica, definida pela habilidade dos colóides do solo em adsorver, na sua superfície, os cátions em solução, em função da presença de cargas negativas superficiais permanentes e não permanentes, devido à estrutura dos minerais que o compõem. De modo geral, argilas silicatadas tendem a adsorver cátions metálicos através de atração eletrostática a baixos valores de pH, considerada como fraca adsorção, mantendo-os na forma trocável. Outra forma de ligação, considerada como forte adsorção, que pode ocorrer em solos com óxidos de Fe e Al em pH elevado, é chamada de complexo de esfera interna, sendo mais específica à identidade entre o grupamento funcional de superfície e o íon metálico, direcional e menos reversível (Mc BRIDE, 1994).

A troca iônica pode ser determinada matematicamente (Mc BRIDE, 1994) e, para tanto, se assume que:

a. A massa ativa, ou atividade dos íons trocáveis é mensurável, não pela quantidade destes íons na forma adsorvida, mas pela fração dos sítios de troca que eles ocupam;

b. A massa ativa de cátions fortemente adsorvidos em argilas de carga permanente é menor que a estimada a partir da fração molar destes cátions nos sítios de troca, quando o comportamento ideal é assumido.

Geralmente, quanto maior o raio iônico e menor a energia de hidratação de um cátion, maior é a energia de adsorção do mesmo nos sítios de adsorção permanentes dos minerais de argila.

A troca iônica também pode ser afetada pelo efeito da concentração e carga iônica de outros íons na solução, e foi demonstrado que há uma ordem preferencial de adsorção de cátions nas argilas (McBRIDE, 1994).

2.4.2 Disponibilidade de metais no solo

No caso do chumbo, bem como de muitos outros elementos-traço, a presença de elevadas concentrações em solos *per se* não é suficiente para tirar conclusões, pois a disponibilidade depende da sua especiação na matriz considerada (BOSSO e ENZWEILER, 2008) e o Pb pode estar distribuído na solução do solo, nas superfícies de adsorção e troca dos complexos de argilo-orgânicos, nos precipitados, nos óxidos de Fe e Mn (ALLOWAY, 1995; TEUTSCH et al, 2006), nos carbonatos e fosfatos, no húmus e nas estruturas dos silicatos. Esta partição sólido/solução e a especiação dos metais em solução determinam a sua acumulação, mobilidade e disponibilidade nos solos.

Os processos químicos que mais afetam o comportamento e a biodisponibilidades de metais nos solos são os que se relacionam à adsorção, pela fase sólida, dos metais da fase líquida, controlando a concentração dos íons metálicos na solução do solo e sua absorção pelas raízes das plantas (ALLOWAY, 1995).

A disponibilidade de metais no solo pode ser influenciada por pH, condutividade elétrica, conteúdo de matéria orgânica, conteúdo de argila, presença de óxidos ou hidróxidos de Fe, Al e Mn e estado de óxido-redução do solo (ALLOWAY, 1995).

Estudos de modelagem para determinar a atividade dos íons metálicos livres na solução combinam as propriedades do solo e da solução como pH, conteúdo de matéria orgânica do solo, argila, óxidos e hidróxidos, e carbono orgânico dissolvido, considerando a variação que pode ocorrer em função das concentrações em solução e na fase sólida e que afetam as constantes de adsorção (GROENENBERG, 2010). Entretanto, verificou-se que a condutividade elétrica (CE) do solo se correlaciona positivamente com o conteúdo de metais Cu, Zn e Cd ligados às frações óxidos de Fe e Mn e residual. Esta condutividade reflete o conteúdo de sais em solução no solo, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , os quais competem com os metais pesados pelos sítios de adsorção na superfície dos colóides. Esta competição reduziria a capacidade de adsorção específica de íons livres dos metais pesados, favorecendo sua ligação a estas frações (GROENENBERG, 2010).

2.4.3 O chumbo no ecossistema

No ecossistema, é considerado o elemento que causa maior dano por toxicidade aos animais, e é um dos mais tóxicos para plantas superiores e microorganismos (ANDRADE et al., 2004; ALLOWAY, 1995).

Em geral, o teor de Pb nas rochas é de, aproximadamente, 16 mg kg^{-1} , tendendo a aumentar com o aumento no conteúdo de sílica, por exemplo, de rochas ultrabásicas para rochas ígneas ácidas (ALLOWAY, 1995). De acordo com ALLOWAY (1995), o Pb é um elemento traço de minerais componentes de minerais como Augita e Apatita, com média (em mg kg^{-1}) do Pb na crosta terrestre de 14; nas rochas ígneas ultrabásicas, 14; nas ígneas básicas, 3; nas graníticas, 24; calcárias, 5,7; arenitos, 10 e em folhelhos e argilitos, 23. Os folhelhos negros tendem a ter conteúdo maior de Pb. Já os arenitos contém, em média, 10 mg kg^{-1} de Pb enquanto que calcários e dolomitas contém até 71 mg kg^{-1} de Pb (ALLOWAY, 1995).

2.4.4 O chumbo no solo

De modo geral, considera-se que o total de metais num solo é a soma das quantidades adicionadas a partir do material de origem, da deposição atmosférica, da chuva (TEUTSCH et al., 1999), dos fertilizantes, dos agrotóxicos, dos resíduos orgânicos e outros poluentes inorgânicos; menos as quantidades retiradas pelas colheitas e perdas por lixiviação ou volatilização e erosão (ALLOWAY, 1995).

O Pb do solo pode ter origem natural, decorrente do processo de intemperismo, da pedogênese e da deposição de particulados originados na atividade vulcânica. A maior contribuição é através das rochas. Estudos da capacidade máxima de adsorção de Pb em solos brasileiros, mostraram que os teores totais de Pb nos solos estudados estavam relacionados com seu material de origem, sendo mais elevados nas regiões sul e sudeste, reflexo da maior contribuição de rochas máficas (PIERANGELI, 2001).

Além das fontes naturais de Pb, a adição de Pb no solo pode se dar ainda através da atividade antrópica. Com o advento do uso dos metais pelo homem e a mineração, houve incremento da sua quantidade do solo oriunda de minério de Pb, ou como contaminante de minério de Ag, Ba, Cu, Hg, Mn, e Zn (ALLOWAY, 1995; ROSE e WAUKES, 1979;

PETERS, 1978). Outras fontes são as impurezas de fertilizantes, lodo de esgoto, agrotóxicos e rejeitos industriais (menos utilizados em agricultura) e combustíveis fósseis contendo aditivos com Pb, tendendo a ser maior em áreas rurais e margens de rodovias que em áreas urbanas. Nestas, outras fontes significativas de chumbo são as baterias, tintas e pigmentos, plásticos e componentes gráficos (MAFF, 1986).

Os aspectos pedogenéticos mais importantes, com relação ao comportamento dos metais nos solos são os que afetam a liberação do material de origem pelo intemperismo e aqueles que interferem na translocação e acumulação de constituintes do solo que os retêm, a exemplo das argilas, óxidos e hidróxidos e matéria orgânica (ALLOWAY, 1995).

A mobilidade do Pb no perfil do solo é considerada baixa. Pb e outros metais se concentram nos horizontes superficiais (McBRIDE, 1994) como resultado da ciclagem promovida por vegetação, deposição atmosférica e adsorção à matéria orgânica. KORTE et al. (1976), verificaram que o chumbo era imóvel em 10 dos 11 solos avaliados mediante lixiviação, exceto para um Argissolo de textura argilo-arenosa, com CTC de $2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de solo.

O solo é um sistema dinâmico, sujeito a mudanças rápidas nos seu estado de umidade, pH e condições de óxido-redução, sendo estas alteradas sob diferentes condições de manejo do solo ou fatores ambientais, podendo afetar a forma e a biodisponibilidade dos metais; e possuem notável variabilidade espacial nas suas propriedades físico-químicas em escala macro e microscópica (ALLOWAY, 1995).

Na fase sólida do solo, o Pb pode estar na forma de inclusão em sulfetos e fosfatos (ALLOWAY, 1995), como carbonatos, co-precipitado na estrutura de minerais como argilas silicatada, óxidos e hidróxidos e com a matéria orgânica (SPOSITO, 1989).

As principais formas em que o Pb ocorre como fosfato inclui $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (cloropiromorfita), sendo esta a mais insolúvel delas e que controla a solubilidade de Pb^{2+} numa larga faixa de pH, especialmente em solos ricos em P (ALLOWAY, 1995; BASTA e GRANDWOHL, 1998). Em solos inundados, o Pb apresenta, ainda, forte afinidade por S, formando PbS (galena).

A co-precipitação de metais pesados por substituição isomórfica na estrutura de argilas como as esmectitas e ilitas, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e calcita (CaCO_3) também pode ocorrer. Devido ao raio iônico do Pb^{2+} (1,19 Å), este pode apresentar substituição isomórfica por K em feldspatos e micas, por Ca em carbonatos, feldspatos, piroxênios, em fosfatos como as apatitas e em óxidos de Fe e Mn (McBRIDE, 1994; ALLOWAY, 1995).

O Pb pode estar associado à matéria orgânica do solo. A complexação dos metais em substâncias húmicas na fase sólida, a exemplo dos ácidos húmicos, pode adsorver metais formando complexos por quelação, sendo os grupos carboxílicos os principais responsáveis pela fixação dos metais nos ácidos húmicos e fúlvicos (ALLOWAY, 1995).

2.4.5 Adsorção de chumbo no solo

Os metais podem ser adsorvidos nos grupos funcionais na forma de complexos de esfera externa ou interna (Figura 1), a exemplo do que ocorreria em grupamentos hidroxila nas bordas de argilas ou óxidos-hidróxido, nas cavidades ditrigonais do plano basal de argilas, ou em grupos carboxílicos, amino e fenólicos na superfície da matéria orgânica. Esta adsorção da maioria dos cátions metálicos depende da densidade de cargas negativas na superfície dos colóides do solo, influenciando a troca iônica (ALLOWAY, 1995).

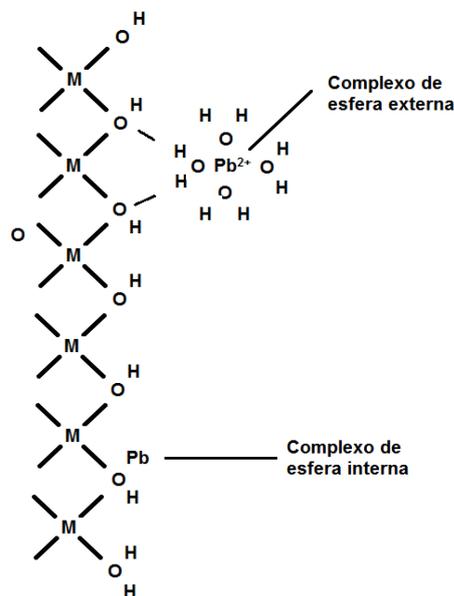


Figura. 1 Esquema de adsorção de chumbo (Pb) ilustrando a formação de complexos de esfera interna e externa com óxidos metálicos (M), oxigênio (O) e hidrogênio (H) no solo.

A troca iônica é um processo seletivo, reversível, estequiométrico e apresenta alguma preferência por um íon sobre outro. Este fato se deve à valência e grau de hidratação do íon (ALLOWAY, 1995, SABRY, 2009).

O Pb^{2+} apresenta eletronegatividade relativamente alta (SABRY, 2009). Os óxidos de Fe são bases fortes; argilas comportam-se como bases fracas e a água é base muito forte. Este tipo de adsorção por troca iônica é chamado de formação de complexo de esfera externa (ALLOWAY, 1995).

Outra forma de adsorção de metais é a adsorção específica, ou de esfera interna, que envolve a troca de metais pesados com a superfície de ligantes, formando ligações parcialmente covalentes com as estruturas iônicas. Este tipo de adsorção é altamente dependente do pH, relacionado com a hidrólise dos íons de metais pesados (ALLOWAY, 1995).

A configuração eletrônica do chumbo (Pb^{2+}): $[(Xe) 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2]^{2-}$ em cuja camada externa possui elétrons desemparelhados, facilita as ligações e o compartilhamento de elétrons. Além disso, o espaço vazio nos orbitais desse elemento permite a formação de complexos. Isto faz o chumbo ter preferência para reações de sorção/complexação, com formação de complexos de esfera interna (McBRIDE, 1994; PIERANGELI et al., 2001; SABRY, 2009).

Em solos com elevado grau de intemperismo, a adsorção do chumbo caracteriza-se como predominantemente específica, com participação importante dos óxidos de ferro e de alumínio (LINHARES et al., 2009). Em solos ricos em carbonatos livres, com pH em torno de 8,0, alto teor de argila (principalmente caulinita) e óxidos de Fe cristalinos ligados a minerais de argila, verificou-se a participação importante destes na retenção de Pb, considerando que são solos com carga variável, dependentes do pH (MORENO et al., 2006).

PIERANGELI et al. (2001), estudando 17 Latossolos brasileiros, verificaram que, em 14 deles, a capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMAPb) foi maior que a CTC medida a pH 7,0, indicando que a adsorção de Pb não ocorreu apenas por meio de atração eletrostática. No entanto, o tipo de adsorção depende da concentração de Pb no solo, sendo que a influência da argila e óxidos de Fe aumenta com o aumento da concentração de Pb adicionada. Em baixas concentrações adicionadas, o chumbo mantém-se em complexos de esfera interna, ou em locais específicos. Em altas concentrações (2000 - 4000 mg kg^{-1}), o metal ocupa sítios de troca iônica (MORENO et al., 2006).

2.4.6 Mobilidade e disponibilidade de chumbo no solo

Os principais fatores que controlam a mobilidade dos elementos nos solos são a sua forma química e natureza, a natureza química e mineralógica do solo, e os ambientais (componentes bióticos e abióticos).

O chumbo está no grupo dos elementos trocáveis, mas é pouco móvel devido à forte quimisorção como Pb^{2+} . O Pb, classificado como calcofílico, forma minerais sulfatados em solos com ambientes redutores através da reação com S^{2-} , tornando-se muito imóveis e indisponíveis (McBRIDE, 1994).

Os principais fatores que afetam a disponibilidade de Pb nos solos são a mineralogia, conteúdo e tipo de matéria orgânica (MO), conteúdo de água, presença de ligantes, conjunto de fases sólidas que contêm o Pb e que controlam sua solubilidade, pH da solução e composição mecânica do solo (SPOSITO, 1989; YARON et al., 1996). Também o fator climático, como a temperatura, influencia as reações de dissolução e a cinética química.

A área superficial específica (ASE) influencia na adsorção, enquanto o pH influencia as cargas, a especiação química (estabilidade geoquímica) e o pe. (SPOSITO, 1989; McBRIDE, 1994). Se o pH aumenta, a carga líquida protônica assume valores negativos e a atração eletrostática de um sorbente do solo por um metal aumenta. Ficou demonstrado, em estudo com solos agrícolas, que a quantidade de Pb adsorvido no solo aumenta com o aumento do pH, ocorrendo o contrário com a dessorção (DONG et al., 2009). Em solos ácidos, o chumbo predomina na solução do solo como Pb^{2+} , formando complexos orgânicos, sulfato ou bicarbonato e, em solos alcalinos, formando carbonato, bicarbonato, complexos orgânicos, ânion bicarbonato ou hidróxido (SPOSITO, 1989; McBRIDE, 1994).

A liberação do chumbo para a solução do solo também é afetada por princípios de produtos de solubilidade, sendo sensível às mudanças nas condições do meio, tais como: pH, propriedades de superfície dos constituintes do solo e força iônica da solução. Entretanto, em Latossolos brasileiros estudados, a maioria não apresentou variação na quantidade de Pb adsorvido em função de diferente força iônica da solução, indicando que a maior parte dele estaria adsorvido como complexo de esfera interna (PIERANGELI, 2001).

As condições de hidromorfismo, que favorecem a presença de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade na fração argila, com alta superfície específica, são mais importantes na adsorção de Pb nos solos contaminados da várzea. Nestes solos, é alta a capacidade de adsorção específica, limitando a lixiviação do metal (WOUK e MELO, 2005).

A medição de Pb liberado em co-precipitado de ferrihidrita, após tratamento térmico, sugere que fases sólidas como fosfatos e matéria orgânica podem ser mais efetivos para indisponibilizar o chumbo no longo prazo (MARTINEZ, 1998). PIERANGELI et al. (2004) verificaram que o pré-tratamento do solo com P proporcionou aumento na adsorção de Pb. A aplicação de apatitas em solos contaminados com Pb promove a redução de Pb^{2+} da solução aquosa do solo, formando piromorfitas, com estabilidade geoquímica (PIERANGELI et al., 2004). No entanto, é necessário o monitoramento do Pb disponível nestes solos, em função de alterações químicas que podem ocorrer (MENDES et al., 2006).

Os óxidos de manganês (birnesita) têm grande afinidade por chumbo e são capazes de reduzir sua disponibilidade (McBRIDE, 1994; BEAK et al., 2008).

Quanto aos processos que controlam a disponibilidade de elementos traço no solo, os principais são a desorção ou dissolução; difusão, sorção ou precipitação em novos sítios, absorção pelas raízes e translocação nas plantas. A ação biológica das plantas na translocação do Pb é um dos principais mecanismos da redistribuição do elemento no perfil do solo, e foi estabelecido que o efeito da rizosfera pode aumentar a solubilidade de Pb e sua absorção, sendo comum sua acumulação nas raízes. Outro mecanismo estudado de mobilização do chumbo é a metilação de Pb por mecanismos bióticos e abióticos.

Em estudos realizados com Latossolos brasileiros (PIERANGELI et al., 2001), observou-se correlação positiva entre a quantidade de Pb adsorvido e a área superficial específica (ASE), o teor de caulinita e de hematita, de Fe_2O_3 , de SiO_2 , de silte, de argila, de Fe_d e de Fe_o e a CTC a pH 7,0. Nos mesmos solos, observou-se correlação negativa entre adsorção de Pb com as relações $Gt / Gt + Hm$ e Al_2O_3 / Fe_2O_3 .

O estudo realizado por SABRY (2009), em diferentes solos da Grécia e Egito, mostrou que a labilidade do Pb neles adsorvido se correlacionou negativamente com a CTC, e com os conteúdos de óxidos de Al amorfos (Al_o), argila, matéria orgânica e óxidos de ferro amorfos (Fe_o); e se correlacionou positivamente com óxido de alumínio livre total (Al_d) e areia. Quanto aos coeficientes de distribuição de Pb entre a fase sólida (adsorvido) e líquida (K_d), seu valor se correlacionou negativamente com areia, e positivamente com argila, CTC, Al_d , Si_d , Fe_o e Al_o . Neste estudo os Alfisols acídicos (equivalentes aos LUVISSOLOS ou PLANOSSOLOS) foram os que apresentaram maior labilidade do Pb adsorvido, e os Histosols (equivalentes aos ORGANOSSOLOS) foram os que apresentaram menor labilidade.

Em solos intemperizados, observou-se que a CMA_{Pb} , em razão de sofrer contribuição de diversos fatores, não se correlacionou significativamente com nenhum dos

atributos dos solos estudados. Entretanto, nos parâmetros relacionados com a capacidade de adsorção de chumbo, observou-se correlação positiva significativa entre o pH, teor de silte, Fe_d , Fe_o , e Al_d , e o coeficiente de adsorção de Freundlich (K_F) (que indica a capacidade do solo em reter um soluto), e sobre o K (constante relacionada à energia de ligação) (LINHARES et al., 2009).

Em solos da Índia e Inglaterra, foi determinada a correlação negativa entre o conteúdo de areia e a correlação positiva entre a retenção do Pb no solo e a CTC, os conteúdos de matéria orgânica, argila e $CaCO_3$ (HOODA e ALLOWAY, 1995). Considerados os solos ricos em carbonatos, a presença de cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} na solução pode promover a competição com os metais pesados, pelos íons CO_2^- no exterior da estrutura granular do solo, para formar $CaCO_3$ e $MgCO_3$. Isso explicaria a correlação negativa entre Ca^{2+} e Mg^{2+} e a presença dos metais pesados na fração carbonato (LI et al., 2009).

A adsorção competitiva entre metais pesados no solo também pode interferir na quantidade adsorvida de determinado metal (FONTES e GOMES, 2003). Entretanto, o Pb é mais fortemente adsorvido que o Cd (SABRY, 2009).

Na avaliação de solos próximos ao aterro da Cachimba (PR) (ZANELLO et al., 2009), em amostras dos solos apresentando diferentes características químicas e mineralógicas, os coeficientes de correlação simples de Pearson entre os teores totais e trocáveis de metais e CTC total, atividade da fração argila, carbono orgânico e teores dos minerais da fração argila, foram baixos e não significativos.

2.4.7 Extratores para avaliação da disponibilidade de Pb no solo

Normalmente, os limites legais sobre metais contaminantes em águas superficiais e subterrâneas são estabelecidos pelo total do contaminante (CETESB, 2005). Entretanto, este teor total não indica de forma precisa qual será a sua biodisponibilidade ou disponibilidade química em solos, sedimentos ou ambientes aquáticos (PÉREZ et al., 2006).

Para estimar a disponibilidade do Pb nos solos, vários tipos de extratores são utilizados. BALDANTONI et al., (2010) procederam à extração utilizando solução de ácido dietileno triamino pentacético (DTPA), contendo $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de DTPA, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $CaCl_2$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de trietanolamina (TEA) como forma de avaliar a concentração do Pb disponível, em solos agricultáveis tratados com lodo de esgoto e fertilizantes minerais. Outro

extrator comumente utilizado na determinação da disponibilidade de metais no solo é a solução de Mehlich-1. MANTOVANI et al., (2004), em estudo com LATOSSOLO VERMELHO, observaram que o DTPA foi mais eficiente que os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 na avaliação das alterações nos teores disponíveis dos metais pesados provocadas pelas mudanças no pH do solo. No entanto, a capacidade de extração das soluções de Mehlich-1 e DTPA se mostra dependente do metal pesado analisado, sendo removidas maiores quantidades de Mn, Ni e Zn pela solução de Mehlich-1 e de Cu e Pb pela solução de DTPA (RANGEL, 2003).

Em outro trabalho, avaliando a influência das características do solo na extraibilidade de Pb em solos, RIEUWERTS et al. (2006) estimaram a fração trocável do Pb pela extração com CaCl_2 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Porém, neste caso, trabalharam com solos não contaminados. PIERANGELI et al., (2004), avaliando a adsorção e dessorção de Pb em Latossolos, utilizaram solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, ajustando o pH para 5,5.

Com o objetivo de comparar a eficiência das extrações feitas com solução Mehlich 1, DTPA e CaCl_2 , na avaliação da disponibilidade Pb em solo tratado com diferentes fontes de carbono, SANTOS et al. (2012) utilizaram a extração do Pb do solo por Mehlich-1, DTPA pH 7,3 e CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; concluindo que os três extratores avaliados foram eficientes na predição dos teores de Pb disponíveis. A EMBRAPA (1997) utiliza, na extração de micronutrientes, tanto a solução de DTPA quanto a de Mehlich-1.

2.5 MATERIAL E MÉTODOS

2.5.1 Metodologia de amostragem dos solos

A coleta das amostras utilizadas neste trabalho foi planejada utilizando-se uma malha regular cobrindo todo o território do Paraná (Figura 2), sendo as estações de amostragem planejadas no centro de cada carta planialtimétrica em escala 1 / 50000, fornecendo a malha regular de 15' x 15' (aproximadamente 25 km x 25 km na latitude do Estado do Paraná) (MINEROPAR, 2005).

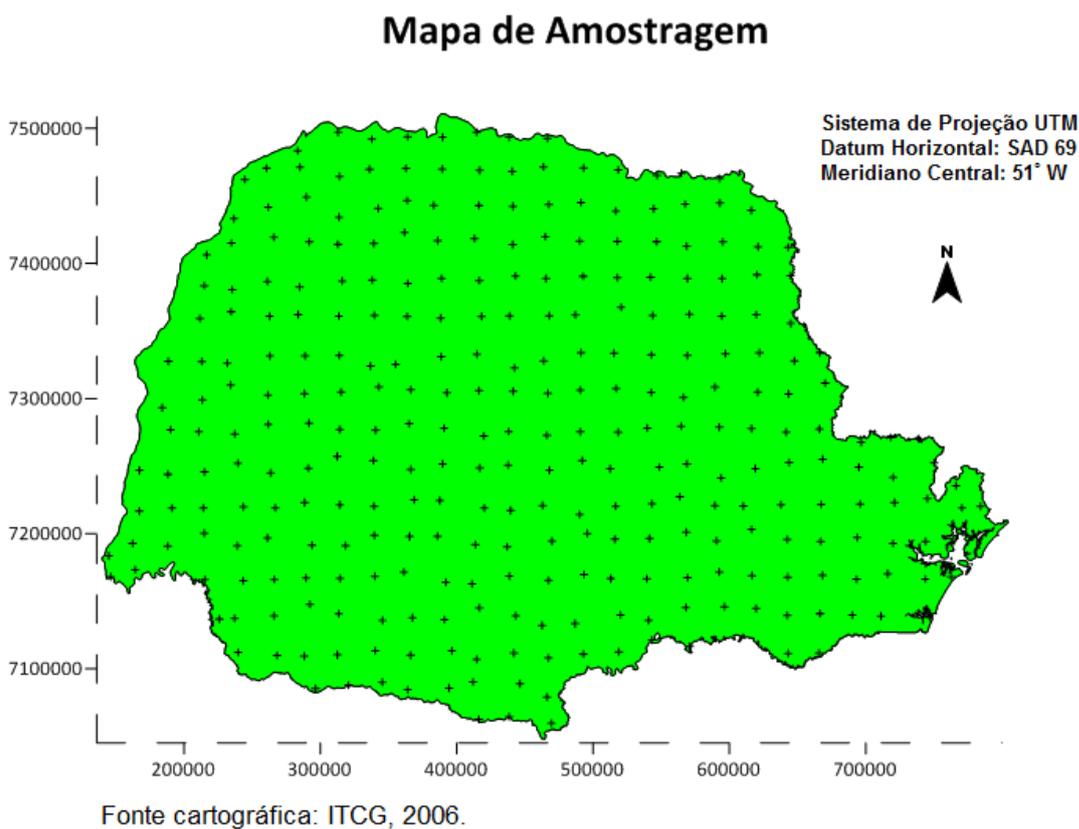


Figura 2. Situação das 307 amostras coletadas no estudo da geoquímica de solo do Paraná (MINEROPAR, 2005), sem escala.

Cada estação de coleta foi planejada para manter a regularidade do espaçamento entre as amostras, localizando-se o mais próximo possível do centro da quadrícula. Em cada estação foi coletada uma amostra de aproximadamente 10 L, do horizonte B.

As coletas foram realizadas entre novembro de 2001 e maio de 2003, sendo as amostragens realizadas por equipes da MINEROPAR, exceto uma amostra coletada pela equipe da EMATER-PR na folha Quedas do Iguçu.

As 307 amostras coletadas foram preparadas nos laboratórios da MINEROPAR, através dos seguintes procedimentos:

- a. Secagem por exposição ao ar e temperatura ambiente, em ambiente protegido, até a completa secagem.
- b. Pesagem.
- c. Desagregação e destorroamento com pistilo de porcelana em bacia plástica.
- d. Separação de porção de 300g do material original para envio ao Laboratório do Departamento de Solos da Universidade Estadual de Maringá.

2.5.2 Determinação do Pb total na TFSA e nas frações areia, silte, argila e matéria orgânica

Os teores de Pb total de 302, das 307 amostras utilizadas neste trabalho, e das frações argila, silte, areia e matéria orgânica, foram determinados de acordo com EMBRAPA (1997), utilizando-se H_2SO_4 como extrator.

As amostras de TFSA foram trituradas e passadas por peneira de 0,125 mm. Cerca de 1,0 g desse material moído foi transferido, em duplicata, para tubos de digestão de 75 mL. Nos tubos, foram adicionados 20 mL da solução de H_2SO_4 (98 %), diluídos em água destilada e deionizada, na proporção 1:1. Em seguida, os tubos foram colocados num bloco digestor e aquecidos, permanecendo sob fervura durante uma hora. Após esse período, foram retirados, resfriados e, então, adicionou-se 1 mL de HNO_3 (68 %) concentrado. Os tubos foram levados novamente para o bloco e mantidos em fervura por mais duas horas. Após esse período, os tubos foram retirados do bloco digestor e resfriados. Adicionou-se água e procedeu-se a filtragem do material residual com filtro de filtragem lenta, recolhendo todo o filtrado em balão de 250 mL. No extrato resultante, determinou-se os teores de Pb por espectrofotometria de absorção atômica num espectrofotômetro modelo GBC 932 – AA, utilizando chama de ar-acetileno.

2.5.3 Determinação dos teores de chumbo extraíveis em Mehlich-1

Aproximadamente 5 g de terra fina seca ao ar (TFSA) das amostras disponíveis, em duplicata, foram transferidas cuidadosamente para frascos Erlenmeyer de 125 mL. Em cada frasco contendo as amostras, foram adicionados 50 mL de solução extratora Mehlich-1, ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$). Os frascos foram colocados sem tampa em agitador horizontal, com velocidade de 160 rpm, agitados por 10 minutos e mantidos em repouso durante uma noite (aproximadamente 16 horas) (TEDESCO et al. 1995) modificado.

Na manhã seguinte, procedeu-se a filtração do sobrenadante em filtro de papel Whatman n. 42 e os extratos resultantes foram armazenados em frascos de vidro âmbar em local fresco e ao abrigo da luz. As concentrações de Pb disponível foram obtidas através de espectrofotometria de absorção atômica num espectrofotômetro modelo GBC 932 – AA, utilizando chama de ar-acetileno.

Para os fins deste estudo, considerou-se que o teor de Pb extraído em Mehlich-1 estima o teor de Pb disponível nos solos.

2.5.4 Análise estatística dos resultados

Visando investigar a relação entre os teores de Pb total e Pb disponível nas amostras, foi realizada a estatística descritiva, determinado o coeficiente de correlação linear de Pearson entre as variáveis, e a significância estatística estabelecida pelo teste t de Student ($\alpha = 0,05$). A normalidade da distribuição dos dados foi testada pelo método de Kolmogorov-Smirnov. Realizou-se também a regressão linear entre as variáveis e estabeleceu-se o coeficiente de determinação (R^2).

Para fins de averiguar a variação do Pb disponível no solo em relação ao Pb total nas frações areia, silte, argila e matéria orgânica, foram selecionadas 17 amostras cujos valores de Pb total mais se aproximavam da média e onde os valores de Pb disponível apresentavam o maior intervalo de variação. Nestas, foi determinado o coeficiente de correlação linear de Pearson entre as variáveis, e a significância estatística estabelecida pelo teste t de Student ($\alpha = 0,01$).

Os dados foram analisados utilizando o software ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011), disponibilizado por Francisco de A. S. e Silva, da Universidade Federal de Campina Grande.

2.5.5 Mapeamento do Pb total e Pb disponível

Os mapas de distribuição dos teores de Pb total e disponível foram realizados por interpolação dos dados, utilizando o método do Inverso Ponderado da Distância, com expoente de ponderação = 2, utilizando o software Surfer v10.4.799.

2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.6.1 Correlação entre o chumbo total e disponível

Os teores de Pb total e disponível foram analisados e os parâmetros estatísticos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros da análise estatística dos teores de chumbo total (Pbt; mg kg⁻¹) e disponível (Pbd; mg kg⁻¹), em 302 amostras do Horizonte B, de solos do Estado do Paraná

Parâmetro	Pbt (mg kg ⁻¹)	Pbd (mg kg ⁻¹)
Máximo	145,54	9,18
Mínimo	62,67	0,00
Média	100,42	1,35
Desvio padrão	13,54	1,36

O coeficiente de correlação linear de Pearson determinado foi de 0,139, significativo pelo teste t de Student. Este valor mostrou que a correlação entre o Pb total e o Pb disponível é fraca. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,019, indicando que 98 % da variação nos teores de Pb disponível não pode ser explicada pela variação nos teores de Pb total (Figura 3).

Este comportamento se explica pela existência de diversos fatores que influenciam a disponibilidade do Pb no solo como: pH, conteúdo e tipo de matéria orgânica e argila, presença de óxidos (hidróxidos) de Fe, Al e Mn, conteúdo de água e estado de óxido-redução do solo e composição das fases sólidas que contêm o Pb (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1995; YARON et al., 1996). Assim sendo, pode-se afirmar que, nas condições deste experimento, o teor de Pb total do solo não é adequado para estimar a quantidade de Pb que estará disponível no solo.

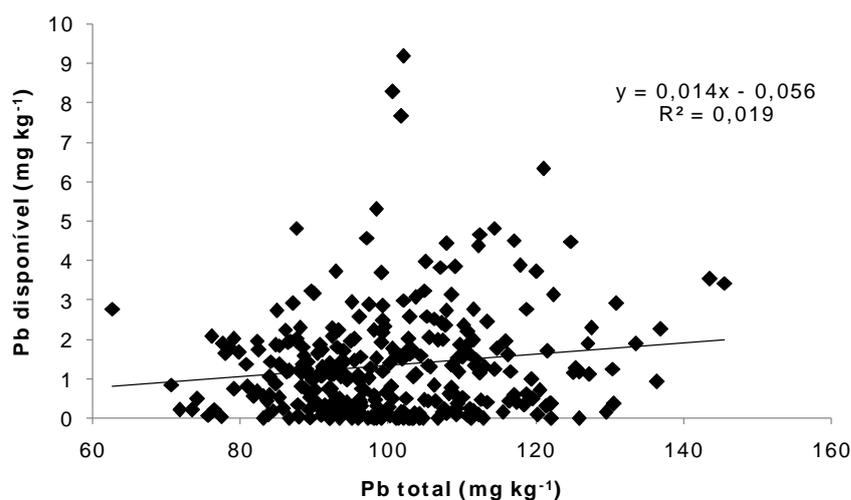


Figura 3. Dispersão entre os teores de Pb totais e disponíveis de 302 amostras de solos do Estado do Paraná.

Na avaliação dos 17 pontos amostrais dos solos, os coeficientes de correlação linear de Pearson foram baixos e não significativos (Tabela 2), indicando que os teores de Pb da areia, silte, argila ou matéria orgânica destes solos avaliados não se correlacionaram com os teores de Pb total ou de Pb disponível no solo.

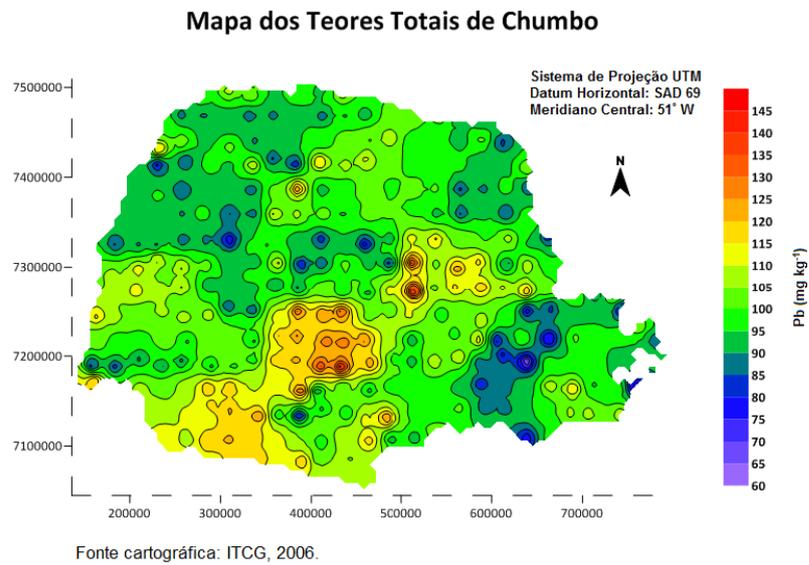
Tabela 2. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de chumbo total (Pbt) e disponível (Pbd), nas frações areia, silte, argila e matéria orgânica, de 17 amostras de solos do Estado do Paraná

Fração do solo	Pbt	Pbd
Areia	0,11 ns	0,23 ns
Silte	-0,34 ns	-0,05 ns
Argila	-0,10 ns	-0,08 ns
Matéria orgânica	-0,24 ns	0,12 ns

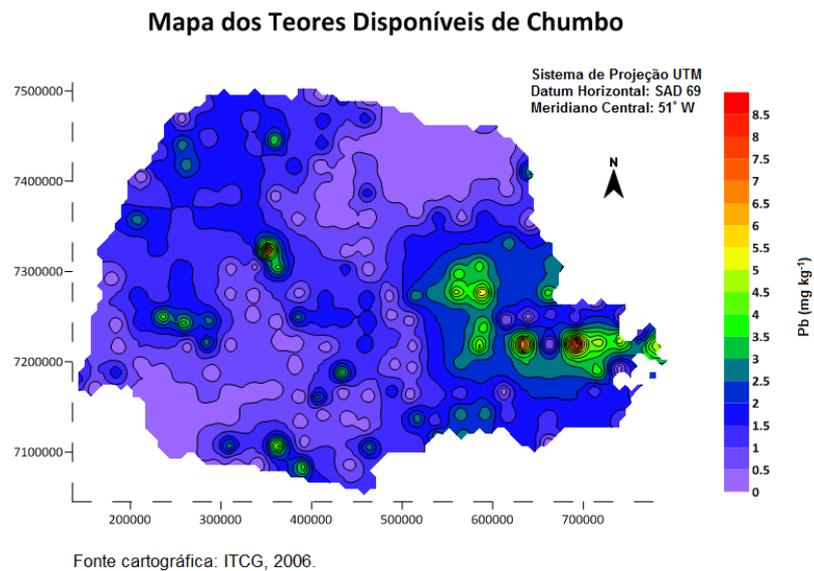
ns – não significativo pelo teste t de Student ($\alpha = 0,01$).

2.6.2 Mapeamento dos teores totais e disponíveis de chumbo

A observação dos mapas de teores totais e disponíveis de chumbo (Figura 3, a e b) também permite observar que há pouca relação entre o Pb total e disponível. Porém, no mapa



(a)



(b)

Figura 4. Mapas dos teores totais e disponíveis de chumbo (Pb; mg kg⁻¹) em 302 amostras de solos do Estado do Paraná.

de Pb disponível (Figura 3, b) pode-se observar que há a tendência dos menores valores de Pb disponível se concentrarem na faixa do estado que apresenta solos com caráter férrico, sugerindo que está ocorrendo a retenção por formação de complexos de esfera interna com óxidos de ferro (ALLOWAY, 1995; MORENO et al., 2006; LINHARES et al., 2009).

Através da observação do mapa do Estado do Paraná (Figura 3, b) verificou-se a tendência de acúmulo de pontos com maior valor de Pb disponível próximos a Curitiba, onde há diversidade de materiais de origem que compõem os solos, como migmatitos e gnaisses do embasamento cristalino, argilitos e arcósios da bacia de Curitiba, rochas carbonáticas, diques de diabásio, granitos e outros (MINEROPAR, 2005), dificultando a inferência sobre quais fatores poderia influenciar este comportamento.

Embora entre os fatores que afetam a disponibilidade de Pb nos solos estejam a mineralogia do solo (SPOSITO, 1989; YARON et al., 1996), na avaliação de solos com diferentes características mineralógicas, em Curitiba, ZANELLO et al. (2009) também encontraram coeficientes de correlação simples de Pearson baixos e não significativos entre os teores totais e trocáveis de metais e CTC total, atividade da fração argila, carbono orgânico e teores dos minerais da fração argila.

2.7 CONCLUSÕES

1. A correlação linear de Pearson entre os teores de chumbo disponíveis e totais, no horizonte B dos solos paranaenses, foi significativa e fraca ($p = 0,139$).
2. O coeficiente de determinação da regressão ($R^2 = 0,019$,) entre os teores de chumbo total e disponível, indicou que os teores de chumbo totais não são adequados para estimar os teores de Pb disponível nos solos.
3. Os teores de chumbo disponível, em 17 solos avaliados, não se correlacionaram significativamente com os teores de chumbo nas frações areia, silte, argila e matéria orgânica.
4. Os teores de chumbo disponível no horizonte B dos podem ser utilizados como parâmetro auxiliar na avaliação do grau de contaminação dos solos paranaenses.

2.8 REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.
- ANDRADE, S.A.L. de; SILVEIRA, A.P.D. da. Biomassa e atividade microbianas em solo com chumbo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.12, p.1191-1198, 2004.
- BALDANTONI, D.; LEONE, A.; IOVIENO, P.; ZACCARDELLI, M.; ALFANI, A. Total and available soil trace element concentrations in two Mediterranean agricultural systems treated with municipal waste compost or conventional mineral fertilizers. **Chemosphere**, v.80, n.9, p.1006–1013, 2010.
- BASTA, N.T.; GRANDWOHL, R. Remediation of heavy metal-contaminated soil using rock phosphate. **Better Crops**, v.82, n.4, p.29-31, 1998.
- BEAK, D.G.; BASTA, N.; SCHECKEL K.G.; TRAINA S.J. Linking solid phase speciation of Pb sequestered to birnessite to oral Pb bioaccessibility: implications for soil remediation. **Environmental Science & Technology**, v.42, n.3, p.779–785, 2008.
- BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: Revisão. **Química Nova**, v.31, n.2, p.394-400, 2008.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. **Atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao chumbo metálico**. Ministério da Saúde. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2006. 44p.
- BRASIL - MME-SGM. **Cadeia do Chumbo**. Relatório Técnico 66 - Perfil do Chumbo. Setembro de 2009, 30p.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - **Decisão de Diretoria nº 195-2005 - E, de 23 de novembro de 2005**. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001.
- DONG, D.; ZHAO, X.; HUA, X.; LIU, J.; GAO, M. Investigation of the potential mobility of Pb, Cd and Cr(VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in northeast China. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n.2-3, p.1261–1268, 2009.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2.ed. rev. **Atual**, Rio de Janeiro: 1997. 212p
- FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v.18, n.6, p.795–804, 2003.
- GROENENBERG, J.E.; RÖMKENS, P.F.A.M.; COMANS, R.N.J.; LUSTER, J.; PAMPURA, T.; SHOTBOLT, L.; TIPPING, E.; DE VRIES, W. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: Derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data. **European Journal of Soil Science**, v.61, n.1, p.58–73, 2010.

HOODA P.S, ALLOWAY, B.J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.84, n.1-3, p.121–134, 1998.

KORTE, N.E.; SKOPP, J.; FULLER, W.H.; NIEBLA, E.E AND ALESH, B.A. Trace element movement in soils. Influence of soil physical and chemical properties. **Soil Science**, Baltimore, v.122, n.6, p.350-359, 1976.

LI, J.; HE, M.; HAN W.; GU, Y. Availability and mobility of heavy metal fractions related to the characteristics of the coastal soils developed from alluvial deposits. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.158, n.1-4, p.459–469, 2009.

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; OLIVEIRA, C.V.; BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, n.3, p.291-299, 2009.

MANTOVANI, J.R.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E.; ALVES, W.L. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.4, p.371-378, 2004.

MARTINEZ, C.E.; MCBRIDE, M.B. Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment. **Clays and Clay Minerals**, v.46, n.5, pg.537-545, 1998.

MAFF - Ministry of Agriculture, Fisheries and Food of United Kingdom. Advice on Avoiding Pollution from Manures and other Slurry Wastes, **MAFF Booklet 2200**, MAFF Publications, London: 1986.

MCBRIDE, M. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. **Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná. Geoquímica de Solo – Horizonte B**. Relatório final de projeto. Curitiba: Mineropar, 2005.

MENDES, A.M.S.; DUDA, G.P.; NASCIMENTO, C.W.A. do; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola**, v.63, n.4, p.328-332, 2006.

MORENO, A.M.; QUINTANA, J.R.; PÉREZ, L.; PARRA, J.G. Factors influencing lead sorption–desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. **Chemosphere**, v.64, n.5, p.758–763, 2006.

NRIAGU, J.O. A history of global metal pollution. **Science**, v.272. n.5259, p.223-224, 1996.

PÉREZ, D.V.; MANZATTO, C.V.; ALCÂNTARA, S.; WASSERMAN, A. Geoquímica dos solos brasileiros: Situação atual. In: **Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente**. Cássio Roberto da Silva (Ed.)... [et al.]. Rio de Janeiro, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2006. 220p.

PETERS, W.C. **Exploration and Mining Geology**. New York: John Wiley & Sons, 1978. 696p.

- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N.N; SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, n.8, p. 1077-1084, 2001.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, n.2, p.279-288, 2001.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; ANDERSON, S.J.; LIMA, J. M. Adsorção e Dessorção de Cádmiio, Cobre e Chumbo por Amostra de Latossolos Pré-tratadas com Fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n.2, p. 377-384, 2004.
- RANGEL, O.J.P. **Disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em LATOSSOLOcultivado com milho após a aplicação de lodo de esgoto**. 2003. 88f. Dissertação – Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2003.
- RIEUWERTS, J.S.; ASHMORE, M.R.; FARAGO, M.E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the Total Environment**, v.366, n.2-3, p.864-875, 2006.
- ROSE, A.W.; HAWKES, H.E. **Geochemistry in Mineral Exploration**. London: Academic Press, 1979. 657p.
- SANTOS, N.M.; ACCIOLY, A.M.A.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, J.A.G. In: FERTBIO 2012, Maceió, 2012. Disponível em: <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/941918/1/AvaliacaodeExtratoresdeTeoresDisponiveisdeChumboemSolo.pdf>>. Acesso em: 31 jan. 2013.
- SABRY, M. S. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. **Geoderma**, v.153, n.1-2, p. 61-68, 2009.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.
- TEDESCO, M.J., GIANELLO, C., BISSANI, C.A., BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- TEUTSCH, N.; EREL, Y.; HALICZ, L.; CHADWICK, O.A. The influence of rainfall on metal concentration and behavior in the soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.63, n.1, p.3499-3511, 1999.
- TRAINA, S.J.; LAPERCHE, V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.96, n.7, p.3365-3371, 1999.
- WOUK, G.I. T.H.; MELO, V. de F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p.613-622, 2005.
- YARON, B.; CALVET, R; PROST, R. **Soil Pollution: processes and dynamics**. New York: Springer, 1996. 318p.

ZANELLO, S.; MELO, V. de F.; WOUK, G.I.T.H. Mineralogia e teores de cromo, níquel, cobre, zinco e chumbo nos solos no entorno do aterro sanitário da Caximba em Curitiba-PR. **Scientia Agraria**, v.10, n.1, p.51-60, 2009.

3 CAPÍTULO 2

**Capacidade máxima de adsorção de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO
Eutroférico e em carvões ativados, vegetal e de ossos**

Capacidade máxima de adsorção de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e em carvões ativados, vegetal e de ossos

3.1 RESUMO

O chumbo (Pb) não é essencial ou benéfico aos organismos, sendo tóxico mesmo em baixas concentrações. O risco ao ser humano pode ser minimizado, pela redução da sua disponibilidade no solo, adicionando-se-lhe materiais com elevada capacidade adsortiva como carvões ativados. Para estabelecer critérios de definição de doses a serem adicionadas ao solo e identificar os mecanismos de retenção do Pb, amostras de LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef) e de carvões ativados, vegetal (CV) e de ossos (CO), foram caracterizadas e estabelecidas as suas capacidades máximas de adsorção de Pb (CMAPb). A área superficial específica (ASE) foi determinada através do método BET. Os grupos superficiais dos carvões foram identificados por titulação Boehm e por FT-IR. A mineralogia foi determinada por difratometria de raios-X (DRX) e a superfície observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as CMAPb determinadas pela linearização das isotermas de Langmuir. O LVef apresentou ASE de $37,17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, CMAPb de 3984 mg kg^{-1} . O CV apresentou ASE de $270,67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, CMAPb de $43478,26 \text{ mg kg}^{-1}$, grupamentos superficiais básicos predominando sobre os ácidos e constituído por compostos de C amorfos ou pouco cristalinos. O CO apresentou ASE de $55,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, CMAPb de $41666,67 \text{ mg kg}^{-1}$, grupamentos superficiais básicos em maior quantidade que os ácidos e composição predominante de hidroxiapatita, fluorapatita e carbonato de cálcio. A CMAPb do CV foi atribuída à sua elevada área superficial específica e à presença de grupamentos superficiais fenólicos e lactônicos, sendo o mecanismo predominante o de troca catiônica. A CMAPb do CO foi devida à reação com os grupamentos fosfato e carbonato, envolvendo troca catiônica, formação de complexos e a precipitação com as apatitas e carbonato de cálcio.

Palavras-chave: Carvão vegetal ativado. Carvão de ossos ativado. Capacidade de adsorção de Pb.

Lead maximum adsorption capacity of ferric RED LATOSOL and in activated chars of vegetable and bones sources

3.2 ABSTRACT

Lead (Pb) is not essential or beneficial to organisms and is toxic even at low concentrations. The human exposure risk can be minimized by reducing soil availability by adding high adsorption capacity materials, as activated carbons. In order to establish criteria for doses to be added to the soil and identify the Pb retention mechanisms, samples of an Eutroferic Red Latosol (LVef) and activated chars, of vegetable (CV) and bones (CO) sources, were characterized and their Pb maximum adsorption capacities (PbMAC) determined. The specific surface area (SSA) was determined using the BET method. The surface groups of chars were identified by Boehm titration and FT-IR. The mineralogy was determined by X-ray diffraction (XRD) and the surface observed by scanning electron microscopy (SEM), and PbMAC determined by the Langmuir isotherm linearization. The LVef presented SSA of $37.17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and 3984 mg kg^{-1} of PbMAC. The CV presented ASE of $270.67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, PbMAC of 43478 mg kg^{-1} , predominantly basic surface groups on the acids, and composition of amorphous or poorly crystalline C. The CO presented SSA of $55.73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, PbMAC of 41667 mg kg^{-1} , predominantly basic surface groups on the acids and the predominant composition of hydroxylapatite, fluorapatite and calcium carbonate. The CV PbMAC was attributed to its high SSA and the presence of phenolic and lactonic surface groups, the predominant mechanism being the cation exchange. The CO PbMAC was due to reaction with the carbonate and phosphate groups, involving cation exchange, complexation and precipitation with calcium carbonate and apatites.

Keywords: Activated charcoal. Activated bone char. Pb adsorption capacity.

3.3 INTRODUÇÃO

Dentre os metais pesados, que mais provocam danos à saúde humana, destaca-se o Pb. Este elemento não é essencial ou benéfico ao desenvolvimento de plantas ou animais e é potencialmente tóxico para ambos, provocando envenenamento cumulativo. Em crianças, pode levar a problemas mentais, mesmo quando inexistam sintomas clínicos. No ambiente, o Pb é um elemento sem função biológica, com um longo tempo de residência se comparado a outros poluentes. É também altamente tóxico para seres vivos, mesmo em baixas concentrações, por inibir muitas reações bioquímicas catalizadas por enzimas. Uma das maneiras de reduzir estes danos é através da redução da sua disponibilidade no solo, adicionando-lhe materiais que elevem a sua capacidade de retenção de Pb.

Minerais como a caulinita, com baixa capacidade de troca catiônica, modificada pela mistura com biochar ativado, tem sua capacidade de adsorção de Pb aumentada para seu uso como adsorbente. Entretanto, o custo de utilização destes minerais pode ser inviável na remediação de áreas contaminadas. Na busca por viabilização do uso de resíduos, avaliam-se também os resíduos industriais utilizados como adsorbentes de metais pesados e, entre eles, estão os materiais compostos de biochar ativado e zeólita. Assim, a utilização de resíduos orgânicos abundantes, que possam reduzir o custo desta remediação, pode se tornar mais viável.

A preocupação com a retirada de poluentes e metais pesados da água para consumo direto, em águas residuárias ou no solo, associada ao fator econômico, tem motivado várias pesquisas com a produção de carvão de diferentes materiais e resíduos de origem agrícola ou industrial. Estes resíduos, transformados em carvão, recebem denominações diversas. A mais difundida, atualmente é biochar.

Quando o objetivo é utilizar estes resíduos carbonizados para adsorção de metais, pode haver o tratamento prévio destes resíduos por tratamento térmico em baixa temperatura na ausência de oxigênio (pirólise), formando o biochar, que pode ser de origem vegetal ou animal.

O biochar vem sendo estudado como condicionador de solo, podendo agir indiretamente na mobilidade dos metais no solo através da alteração nas suas propriedades, e a sua aplicação no solo resulta em sequestro de carbono e em incremento na fertilidade do solo. Os estudos sobre biochar são ainda recentes e há muitas lacunas a serem preenchidas

pela pesquisa. Assim, é importante definir o que é o biochar, como ele pode ser produzido e caracterizado, e quais as suas aplicações, especialmente visando à redução da disponibilidade de metais pesados nos solos.

Considerando que no Brasil há abundância na produção de biomassa, gerando resíduos com potencial para uso na imobilização de metais pesados como o chumbo no solo, é importante a caracterização dos diferentes tipos de biochar produzidos a partir destes resíduos, bem como, sua ação em solos altamente intemperizados e ricos em óxidos, com ocorrência expressiva em nosso estado. Este conhecimento pode auxiliar nas medidas de remediação de áreas contaminadas, reduzindo o impacto ambiental e o risco à saúde humana. Nesta avaliação, a economicidade do processo deve ser considerada, além do rendimento, para permitir a utilização extensiva deste material.

Neste trabalho, estabeleceu-se a hipótese de que tanto o carvão vegetal ativado quanto o carvão de ossos ativado possuam capacidade de adsorção de Pb maior que a do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico. Isso justificaria adicioná-los ao solo, para aumentar sua capacidade de adsorção de Pb.

Os objetivos deste trabalho foram:

- 3 Caracterizar os carvões ativados, vegetal e de ossos, e o solo.
- 2 Avaliar a capacidade de adsorção de chumbo dos carvões ativados, vegetal e de ossos.
- 3 Definir as doses dos carvões a serem aplicadas ao solo para reduzir a disponibilidade de Pb.
- 4 Determinar os mecanismos envolvidos na sorção do Pb pelos carvões.

A hipótese é que o carvão vegetal ativado e o carvão de ossos ativado possuam capacidade de adsorção de Pb maior que a do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico, o que justificaria adicioná-los ao solo para aumentar sua capacidade de adsorção.

3.4 REVISÃO DE LITERATURA

3.4.1 Aspectos gerais de utilização, identificação e caracterização do biochar

O biochar ativado pode ser misturado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e caulinita, para promover a maior adsorção de Pb, tornando-se potencialmente utilizável com adsorbente (JIANG et al., 2009). Os materiais compostos de biochar ativado e zeólita, que apresentam elevada capacidade de adsorção de Pb (JHA et al., 2008), também poderiam ser utilizados.

Várias pesquisas com a produção de carvão de diferentes materiais e resíduos de origem agrícola ou industrial, para uso como adsorbente de metais pesados, têm sido desenvolvidas. Entre elas: serragem de madeira (RODRIGUES et al., 2006), casca e lenho de madeira (ABE et al., 2001; MOHAN et al., 2011), palha de arroz (CHUAH et al., 2005), cama-de-frango, casca de banana (ALBARELLI et al., 2011), casca de noz pecan (UCHIMIYA, 2010), composto de carvão vegetal (BELL e WORRALL, 2011), quitosana originária de resíduos de cascas de crustáceos (KAMARI et al., 2011), casca de coco, bambu, (MIZUTA et al., 2004), resíduo de café (BOONAMNUAYVITAYA, 2004), ossos (NOVOTNY et al., 2012) e diversos outros, que são abundantes e de baixo custo.

Quando o objetivo é utilizar estes resíduos carbonizados para adsorção de metais, pode haver o tratamento térmico prévio dos mesmos em baixa temperatura na ausência de oxigênio (pirólise), formando o biochar (BEESLEY e MARMIROLLI, 2011; LEHMANN et al., 2011; PENG et al., 2011), que pode ser de origem vegetal ou animal (CHEN et al., 2006).

O biochar age como condicionador de solo (HAEFELE, 2011), agindo indiretamente na mobilidade dos metais no solo através da alteração nas suas propriedades. Dependendo da qualidade do biochar, a sua aplicação no solo resulta em sequestro de carbono e em incremento na fertilidade do solo, sendo este efeito mais evidente em solos tropicais altamente intemperizados (PENG et al., 2011).

A definição mais comum para biochar é de matéria orgânica submetida a diferentes processos de carbonização, e produzida com a finalidade de aplicação aos solos, com a intenção de sequestrar carbono e melhorar as propriedades do solo (LEHMANN e JOSEPH, 2009; SOHI et al., 2009). Simplificando, o biochar é obtido quando a biomassa de produtos rica em carbono, como madeira, esterco ou folhas, ou outros materiais como ossos, é aquecida em recipiente fechado, com pouco ou nenhum ar disponível. Em termos mais técnicos,

biochar é produzido pela chamada decomposição térmica da matéria orgânica destes materiais sob suprimento limitado de oxigênio (O₂) em temperaturas relativamente baixas (< 700 °C).

O biochar pode apresentar composição variada, devido à grande variedade de biomassa e às condições de carbonização usadas na sua produção. O biochar vegetal tem teores mais elevados de C, especialmente compostos aromáticos caracterizados por anéis de seis átomos de C ligados entre si sem oxigênio (O) ou hidrogênio (H), que são abundantes na matéria orgânica viva (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

O biochar de ossos bovinos, ou bone char, é produzido a partir da pirólise dos ossos moídos a 800 °C, em atmosfera com concentração limitada de oxigênio. Ao passo que os carvões ativados vegetais apresentam majoritariamente carbono, o carvão de osso apresenta somente cerca de 10 % de carbono. O restante é constituído principalmente de hidroxiapatita, rica em fósforo, e quantidades menores de carbonato de cálcio (GUEDES et al., 2005).

Assim sendo, o termo biochar se aplica ao produto cuja utilização se daria para uso agrícola ou ambiental, incluindo a aplicação de matéria orgânica carbonizada fora da agricultura, como a promoção da descontaminação de solos ou outros serviços ambientais. O termo enfatiza, ainda, a origem biológica, distinguindo-se de outros materiais carbonizados produzidos a partir de plásticos queimados ou outros não biológicos (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

Como o biochar pode ser produzido pela combustão incompleta de qualquer biomassa, e é subproduto das tecnologias modernas para produção de bioenergia, como a gaseificação e pirólise, resíduos abundantes, como os de arroz, poderiam ser usados para produzir energia, e o biochar, como sub-produto, poderia servir para reciclar nutrientes e manter ou mesmo melhorar a fertilidade do solo, sem prejudicar a segurança alimentar (HAEFELE et al., 2011).

Consideradas as opiniões divergentes, ainda assim, pode ser discutível a criação de um novo termo para um produto que possui características definidas. Porém, VERHEIJEN et al. (2010) propõem que se utilize “biochar” para distinguir entre um carvão qualquer e aquele em que foram tomados os cuidados, para evitar os efeitos deletérios sobre os solos e promover os efeitos benéficos.

Com este propósito, propõe-se que biochar seja definido como: “carvão vegetal ou de ossos” (biomassa que foi pirolisada em ambiente livre ou com pouco oxigênio) para que, devido às suas propriedades inerentes, exista consenso científico de que a aplicação ao solo, em local específico, pode promover seqüestro de carbono de forma sustentável ou melhorar as

funções do solo (atuais e futuras), evitando, a curto e longo prazo, efeitos nocivos para o ambiente em geral, bem como à saúde humana e animal (LEHMANN e JOSEPH, 2009; VERHEIJEN et al. 2009).

3.4.2 Metodologias de produção e ativação do biochar

O biochar pode ser produzido em larga escala em várias regiões do mundo, pois seu processo de produção não exige grandes avanços tecnológicos (LEHMANN, 2007). Porém, a pirólise é o processo mais eficiente na produção de biochar.

Pirólise é a decomposição química de uma substância orgânica por aquecimento na ausência de oxigênio. A palavra é derivada da palavra grega fogo (pyro) e decomposição (lise), com significado de quebrar em partes constituintes. Na prática, não é possível criar um ambiente completamente livre de oxigênio e, desta forma, uma pequena quantidade de oxidação irá ocorrer sempre. No entanto, o grau de oxidação da matéria orgânica é relativamente pequeno quando comparado ao de combustão, onde quase ocorre oxidação completa da matéria orgânica (VERHEIJEN et al., 2009).

Há diferentes metodologias de se proceder a pirólise, embora o processo básico de aquecimento de matéria-prima rica em C, em ambiente contendo limitado oxigênio, seja sempre a mesma. As principais variáveis que são manipuladas são a temperatura e o tempo de permanência da matéria-prima na unidade de pirólise, sendo que a temperatura tem grande efeito sobre as proporções relativas de produto final a partir da matéria-prima (VERHEIJEN et al. 2009). O processo de pirólise afeta muito as qualidades do biochar. O processo e parâmetros do processo, principalmente temperatura (LIMA et al., 2009) e tempo de residência no forno, são particularmente importantes.

As mudanças observadas por KEILUWEIT et al. (2010), nos diferentes materiais e temperaturas sugeriram a existência de quatro categorias distintas de carvões, que consistem na mistura única de fases químicas e estados físicos. São eles: Carvão em transição, onde a característica cristalina do material precursor é preservada; carvão amorfo, onde moléculas alteradas pelo calor e policondensados aromáticos incipientes são aleatoriamente misturadas; carvão composto, consistindo de pilhas de grafeno mal ordenadas embutidas em fases amorfas; e, carvão “turboestratificado”, dominado por cristalitos grafiticos desordenados.

Estas variações moleculares seriam as responsáveis pelas diferenças na resiliência e na capacidade de atuar com adsorvente ambiental.

Além disso, o tipo de matéria-prima utilizado também vai determinar a natureza do produto. Em conjunto, estas variáveis afetam as características físico-químicas e biológicas do biochar, determinando os limites para a sua utilização. Como em alguns casos o biochar ainda é o subproduto da produção de biocombustíveis, são necessárias pesquisas para determinar a melhor tecnologia para a sua produção (SOHI et al., 2009).

O biochar também pode ser ativado e aumentar sua capacidade de adsorção através de tratamento a vapor com nitrogênio (ABE et al., 2001), tratamento com ácido fosfórico seguido de carbonização, tratamento com KOH seguido de carbonização, podendo, além disso, aumentar a capacidade de adsorção de Pb através de oxidação posterior com HNO₃. A ativação a vapor geralmente aumenta a adsorção de íons de Pb, devido à natureza básica destes carbonos. Entre os fatores que afetam a absorção dos íons metálicos estão o método de ativação do adsorvente, o pH do meio, o complexo de oxigênio da superfície devido à oxidação com HNO₃ (EL-HENDAWY, 2009).

3.4.3 Caracterização química, física e mineralógica do biochar

A caracterização biogeoquímica do biochar e a identificação das características que determinam a sua estabilidade permitirão que suas propriedades sejam otimizadas e padronizadas na produção. Entretanto, ainda estão em desenvolvimento as técnicas para detectar e medir, de forma confiável, sua presença no solo. Isso será necessário para verificar a sua aplicação e para traçar o destino de produtos do tipo biochar.

Técnicas de caracterização biogeoquímica também podem ajudar a entender a função destes produtos no solo, no nível do processo. Com conhecimentos específicos sobre a natureza dos processos que guiam a ação no solo, pode-se ter a capacidade preditiva para determinar o seu valor como condicionador (SOHI et al., 2009) ou para imobilizar metais pesados no solo.

3.4.3.1 Caracterização físico-química

Há vários parâmetros sendo analisados, na tentativa de caracterizar e prever os mecanismos de ação do biochar. De acordo com a utilização que se pretende dar, tem-se proposto caracterizar o biochar resultante da pirólise lenta utilizando os parâmetros de rendimento de biochar, área superficial específica (ASE), densidade global (a granel), atrito (dureza) e pH (LIMA et al., 2009). Para acompanhar as diferenças físico-químicas nos diferentes tipos de biochar, tem-se utilizado a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que facilita a descrição da estrutura física e a arquitetura de material vegetal celulósico, que pode ser mantido no processo de pirólise (SOHI et al., 2009).

Atualmente, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) aparece como método confiável para a caracterização composicional (ao nível do grupo funcional) de biochar, bem como a diferenciação entre os produtos biochar. Contudo, sua utilização como rotina é cara e demorada, especialmente quando envolve a caracterização de grande número de amostras.

Além da dificuldade em caracterizar o material, ainda não foi descrito um método eficiente, rápido e economicamente viável, no longo prazo, para avaliação rotineira de biochar no solo. Por isso, no presente, talvez seja mais importante, para a pesquisa, se concentrar na avaliação e comparação entre biochar produzido sob condições de campo e industrial (VERHEIJEN et al., 2009).

Apresentam-se, a seguir, alguns dos métodos descritos pela literatura, para caracterização do biochar.

3.4.3.2 Determinação elementar

O conteúdo dos elementos (por exemplo, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn) pode ser analisado usando ICP-OES (CHEN et al., 2011), digerindo as amostras em ácido para análise multi-elementar por ICP-OES (YAO et al., 2011).

O carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos biochar podem ser determinados utilizando analisador de CHN (KEILUWEIT et al., 2010); CHEN et al, 2011), por combustão seca usando um analisador CHNS/O (UCHIMIYA et al., 2010), ou por combustão catalisada em alta temperatura seguida de detecção por infravermelho, resultando em gases CO₂, H₂ e

NO₂, respectivamente. O teor de oxigênio é estimado pela diferença de massa (100 % - % de C, H, N e cinzas) (INYANG et al., 2010; YAO et al., 2011).

FERNANDES et al, (2003) obtiveram dados de N e H por análises de amostras sem qualquer pré-tratamento em um analisador CHN. Para tal, alíquotas para análise do carbono orgânico foram colocadas em cadinhos de porcelana e cobertas com água deionizada. Pequenas quantidades (< 1 ml) de HCl 1 mol L⁻¹ foram adicionados até que nenhuma efervescência fosse observada. As amostras descarbonificadas foram evaporadas até secura em estufa a 60 °C, transferidas para cápsulas de estanho e o carbono orgânico analisado em um analisador CHN. A fim de estimar a perda de massa de umidade e da matéria orgânica volátil sob aquecimento, as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana, secas a 105 °C por três dias e pesadas.

3.4.3.3 Análise gravimétrica

KEILUWEIT et al. (2010) e UCHIMIYA et al. (2011), utilizaram as análises gravimétricas de acordo com métodos preconizados pela American Society for Testing and Materials (ASTM), para determinar a matéria orgânica volátil, o C fixado e o conteúdo de cinzas. Nestes métodos, a umidade foi determinada como a perda de peso após o aquecimento do biochar em um cadinho aberto a 107 °C, mantendo a esta temperatura até estabilizar o peso da amostra. A matéria volátil foi determinada como a perda de peso após aquecimento em um cadinho coberto a 950 °C, por 7 min. A cinza foi a massa remanescente após o subsequente aquecimento da amostra em cadinho aberto a 750 °C, até estabilizar o peso. Após a determinação de cinzas, umidade, e matéria volátil, o carbono fixado foi calculado por diferença.

O teor de cinzas pode ser determinado por combustão do biochar a 750 °C por 6 h em cadinhos abertos com base no peso seco (105 °C por 18 h sob atmosfera de argônio) (CHEN et al., 2011). Para determinar a perda de peso, HAEFELE et al. (2011) determinaram a perda de peso durante o processo de carbonização de palha de arroz, colocando amostras numa malha de aço na pilha onde ocorria a carbonização, pesando diretamente.

3.4.3.4 Determinação da área superficial pelo Método BET

A área superficial do biochar é uma das características mais importantes a serem caracterizadas, pois ela se correlaciona com as reações de adsorção e outros fenômenos que ocorrem em nível de superfície, determinado as propriedades do material.

O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) tem sido empregado para calcular a área superficial específica (ASE), que pode ser medida através de isotermas da adsorção de N₂ a -196 °C, e determinada por analisadores de área superficial (WANG et al., 2008; LIMA et al., 2009; KEILUWEIT et al., 2010; UCHIMIYA et al., 2010, UCHIMIYA et al., 2011). Na execução deste método, como sugestão, as amostras podem ser “desgaseificadas” a 105 °C por 16 h ou 24 h (FERNANDES et al., 2003) antes da sorção de N₂. Para construir a monocamada e determinar a capacidade de adsorção, quatro pontos de dados foram utilizados, com pressões relativas de 0,05 a 0,3 (FERNANDES et al., 2003; UCHIMIYA et al., 2010). O volume total de poros também foi estimado a partir de um único ponto de adsorção de N₂, em pressão relativa em torno de 0,97 (CHEN et al., 2011). YAO et al., (2011) utilizaram este método para determinar a superfície interna dos mesoporos do biochar.

3.4.3.5 Determinação do pH

Há vários métodos para medir o pH do biochar. Entre eles, medir em suspensão na proporção de 1:10, em água deionizada (CHEN et al, 2011). Outros, propõem medir acrescentando biochar à água deionizada na proporção, em massa, de 1:20, agitando manualmente e deixando repousar por 5 min antes de medir o pH (YAO et. al, 2011; INYANG et al., 2010). HAEFELE et al. (2011) mediram o pH utilizando a proporção 1:1 entre palha de arroz carbonizada e água. Outra proposta é a de LIMA et al. (2009), que utilizaram 0,5 g da amostra de biochar para 50 mL de água deionizada, agitada a 300 rpm por 72 h para medir o pH.

3.4.3.6 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero foi determinado por UCHIMIYA et al. (2011). Nesta determinação, o biochar foi previamente lavado com HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação por 1 h. Em seguida, enxaguado três vezes em água destilada e deionizada, e secado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante a noite, moído e peneirado para granulometria $< 44 \text{ }\mu\text{m}$. Para a determinação, utilizou a solução de CaCl_2 a 5 mmol L^{-1} , previamente fervida para eliminar CO_2 , resfriada à temperatura ambiente. $0,06\text{g}$ do biochar é adicionado a 20 mL da solução de CaCl_2 , pré-ajustada a pH 4, 6, 8, e 10, usando HCl ou NaOH a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e equilibrada após 24 horas de agitação constante em frascos de vidro tampados, antes de medir os pH. O ponto de carga zero foi determinado pelo valor no qual os valores de pH inicial e final se igualam.

Num método simplificado de determinação do pH_{pcz} de carvão ativado, MORENO-CASTILLA et al. (2000) adicionaram 1g de carvão a 20 cm^3 de água previamente fervida para eliminar CO_2 , em frascos plásticos. Estes foram agitados periodicamente por um ou dois dias, até a estabilização do pH, e considerou-se este pH final como o pH_{pcz} do carvão.

3.4.3.7 Determinação da acidez de superfície por titulação Boehm

A acidez de superfície (mmol g^{-1}) foi determinada com base nos seguintes pressupostos: (1) NaHCO_3 neutraliza apenas ácidos fortes (principalmente carboxílicos); (2) Na_2CO_3 neutraliza o ácidos moderados, principalmente fenóis de baixo pKa e produtos de hidrólise de lactonas, além de ácidos fortes, e (3) NaOH neutraliza todos os ácidos orgânicos com $\text{pKa} < 12$, incluindo fenóis com alto pKa.

No procedimento de ZAGO (2010), $0,500 \text{ g}$ dos carvões ativados foi pesada em balança analítica, e transferida para erlenmeyer de 250 mL , sendo então adicionados, a cada um, 50 mL das soluções-padrão de NaHCO_3 , Na_2CO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os erlenmeyers foram vedados e submetidos à agitação horizontal, a 120 rpm , por 24 horas, em temperatura ambiente. Posteriormente, as misturas foram filtradas em filtro quantitativo. Alíquotas de $10,00 \text{ mL}$ dos filtrados foram transferidas para erlenmeyers e tratadas com 15 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (para NaHCO_3 e Na_2CO_3) e 15 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (para o NaOH). Posteriormente, foram tituladas por retorno com solução-padrão NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando em cada erlenmeyer 2 gotas de indicador fenolftaleína.

De modo similar, a determinação de grupos básicos da superfície do carvão ativado, 0,500 g dos carvões foram tratados com 50 mL de solução-padrão de HCl 0,1 mol L⁻¹, permanecendo sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente. Na sequência, alíquotas de 10,00 ml do filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

3.4.3.8 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

CHEN et al. (2011) utilizaram FT-IR e coletaram espectros de uma amostra de biochar na faixa de 400 - 4000 cm⁻¹, em espectrofotômetro com a resolução de 4 cm⁻¹. O FT-IR foi utilizado para caracterizar os grupos funcionais orgânicos presentes na superfície de amostras de biochar. Para se obter os espectros de FT-IR observáveis, as amostras foram moídas e misturadas com KBr a 0,1 % com base em peso. Em seguida, pressionadas para formar pastilhas, e os espectros das amostras medidos em espectrômetro FT-IR (INYANG et al., 2010; YAO et al., 2011).

KEILUWEIT et al. (2010) e UCHIMIYA et al. (2010) realizaram análises FT-IR com espectrofotômetro equipado com acessório atenuador de reflexão total (ATR). UCHIMIYA et al. (2010) e UCHIMIYA et al. (2011), para realizar a FT-IR, ajustaram o pH do biochar para 3,0 e secaram a 70 °C durante a noite.

No trabalho de REZENDE et al. (2010), análises FT-IR foram realizadas em espectrofotômetro FT-IR modelo Biorad Excalibur Series (FTS-3500 GX) com a resolução de espectros de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. As pastilhas de amostra para as análises foram feitas utilizando cerca de 1 mg da amostra biochar e 99 mg de KBr de grau espectroscópico e submetendo a mistura homogênea à pressão. Para cada espectro, 32 varreduras foram realizadas.

3.4.3.9 Difratomia de raios-X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX), para a análise de biochar, pode ser realizada para identificar qualquer estrutura cristalográfica nas amostras. YAO et al. (2011) identificaram compostos cristalinos em amostras, por este método, comparando dados de difração contra o banco de dados compilados pela “Joint Committee on Powder Diffraction and Standards”.

KEILUWEIT et al. (2010) realizaram análise de biochar oriundo de biomassa por DRX, utilizando radiação Co K α . YUAN et al., (2011) utilizaram espectros de difração de raios-X para avaliar o conteúdo de carbonatos no biochar.

3.4.3.10 Análise do biochar por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar a estrutura de biochars, pode-se utilizar microscopia eletrônica de varredura (MEV) (INYANG et al., 2010; YAO et al., 2011).

Diversas ampliações foram usadas para comparar a estrutura e a superfície características das amostras de biochar. YAO et al. (2011) também realizaram, simultaneamente à análise de elementos de superfície através de MEV, nos mesmos locais, usando espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, visando a rápida análise semi-quantitativa da composição elementar.

FERNANDES et al. (2003) já utilizavam a MEV e, para isso, as amostras foram colocadas em cepo e revestidas com liga Au/Pd e, depois, transferidas para o MEV. Micrografias foram realizadas a 20 kV, na distância de trabalho de 15 mm.

3.4.4 Utilização dos carvões vegetal e de ossos na adsorção de chumbo

3.4.4.1 Adsorção de chumbo em carvões vegetais

Experimentos de sorção de Pb em solução são realizados de modo a obter as isotermas de adsorção. No trabalho realizado por EL-HENDAWY (2009), 100 mL de solução do metal, com concentração variando entre 25 e 250 mg L⁻¹, foi tratada com 100 mg de diversos tipos de carvão ativados, preparados a partir de materiais de baixo custo, e agitados imediatamente por 24 h, tempo este considerado suficiente para o equilíbrio ser atingido.

O experimento foi realizado a pH 3 e 5,9, sendo o pH ajustado pela adição de ácido acético 0,1 M, menor que o limite de 6, no qual a precipitação do Pb inicia, pela precipitação de espécies do metal com os hidróxidos. Em seguida, a solução foi filtrada e analisada por absorção atômica. A concentração de Pb retida (Cretida) pelo sorbente foi calculada por:

$$C_{\text{retida}} = [(C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}) * V] / \text{massa s\u00f3lida seca.} \quad (\text{Eq. 1})$$

3.4.4.2 Adsor\u00e7\u00e3o em carv\u00e3o de ossos

Al\u00e9m do biochar vegetal, outro biochar utilizado para a sor\u00e7\u00e3o de metais em meios l\u00edquidos e de Pb no solo \u00e9 o de carv\u00e3o de ossos (CO), podendo ser utilizado para remedia\u00e7\u00e3o de solos contaminados (CHEN et al., 2006). Assim sendo, o CO pode apresentar comportamento no solo, com rela\u00e7\u00e3o \u00e0 redu\u00e7\u00e3o de Pb dispon\u00edvel, similar ao dos fosfatos.

Um dos res\u00edduos mais produzidos em nosso pa\u00eds \u00e9 o osso bovino. Somente no 2\u00b0 trimestre de 2012 foram abatidas 7625000 cabe\u00e7as de bovinos, representando aumentos de 5,6 % em rela\u00e7\u00e3o ao trimestre imediatamente anterior e de 7,9 % frente ao mesmo per\u00edodo de 2011 (IBGE, 2012). Estes ossos precisam receber destina\u00e7\u00e3o adequada, at\u00e9 mesmo por quest\u00f5es ambientais e sanit\u00e1rias.

De acordo com WILSON et al. (2000), a retirada de contaminantes pelo CO ocorre atrav\u00e9s de tr\u00eas processos. No primeiro, o \u00edon do metal pode se incorporar na estrutura cristalina da hidroxiapatita, substituindo Ca ou CO₃. A segunda forma \u00e9 pela intera\u00e7\u00e3o com grupamentos reativos nas superf\u00edcies do carbono ou da hidroxiapatita (sor\u00e7\u00e3o f\u00edsica e qu\u00edmica) e a terceira, pela precipita\u00e7\u00e3o dos fosfatos com os metais, na forma livre, formando compostos est\u00e1veis. Este estudo mostrou elevada capacidade do CO em remover Pb em solu\u00e7\u00e3o, e que a adsor\u00e7\u00e3o \u00e9 favorecida em pH menos alcalino. Os autores observaram que a troca i\u00f4nica foi um dos fatores que interferiram nesta remo\u00e7\u00e3o, devido \u00e0 elevada taxa de troca entre o Pb e o Ca (1 mol de Ca para 3 ou 4 moles de Pb), embora outros \u00edons possam estar envolvidos nessa troca. Tamb\u00e9m, observaram que houve a complexa\u00e7\u00e3o associada com a troca i\u00f4nica.

Outro fator observado foi a co-precipita\u00e7\u00e3o, que ocorreu quando o Pb foi sorvido devido \u00e0 desprotona\u00e7\u00e3o do CO, paralelamente com a redu\u00e7\u00e3o no pH, que pode ter causado a solubiliza\u00e7\u00e3o e libera\u00e7\u00e3o de Ca. Os autores concluem, entretanto, que diversos mecanismos agem conjuntamente, podendo ter maior ou menor express\u00e3o dependendo do pH.

No estudo de adsor\u00e7\u00e3o de Pb e outros metais pesados em carv\u00e3o de ossos, GUEDES et al. (2005) observaram que o pH das solu\u00e7\u00f5es subiu de 4,0 (valor inicial) para 6,1 (0,5g / 50 ml) e para 8,2 (1g / 100ml), provavelmente devido \u00e0 dissolu\u00e7\u00e3o do carbonato presente no

carvão. Cabe ressaltar que essa elevação do pH do meio possibilita também a precipitação de alguns hidróxidos metálicos. Sabe-se que o pH no qual se tem significativa precipitação do Zn, Cu, Pb e Cd (variável com a concentração do metal) é inferior ao pH de precipitação do cádmio e do cobalto. Isso indica que a remoção do metal da solução ocorre através da combinação de adsorção e precipitação. A adsorção ocorre uma vez que o carbonato presente não seja suficiente para gerar alcalinidade suficiente para haver a remoção apenas por precipitação do metal.

Considerando que a maior parte do carvão de ossos é composta pela hidroxiapatita e pelo CaCO_3 , ele não age apenas como adsorbente mas, também, permite a ocorrência de trocas iônicas. Assim, é razoável estabelecer a hipótese de que a quimissorção pela hidroxiapatita e a troca iônica podem ser os principais mecanismos para a transformação do Pb em solos tratados com CO, alterando-o da forma não-residual para residual, especialmente pelo fato deste processos adsorptivos poderem ser irreversíveis.

A questão da irreversibilidade, posta anteriormente para outras fontes de fosfato, tem relação com o pH do meio onde reage com o Pb. No estudo da influência das propriedades do solo na extração de metais pesados, RIEUWERTS et al. (2006) demonstraram que o pH é, de maneira geral, o mais importante fator de predição da extraibilidade de Pb do solo. Por isso, o uso do CO como fonte de fosfato precisa ser mais bem avaliado, pois a existência de percentagem significativa de carbonato de cálcio (CaCO_3) confere propriedades alcalinas e de reação com os carbonatos específicas.

3.4.4.3 Ação dos fosfatos na redução da disponibilidade de chumbo

O principal mecanismo de estabilização de Pb por fosfato (NRIAGU, 1974; COTTER-HOWELL, 1996) é a formação da piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, em que X = Cl-, OH-, F-). Dependendo do íon monovalente na estrutura, podem ser encontradas como cloropiromorfita (CP), hidroxipiromorfita (HP) ou fluoropiromorfita (FP). Segundo COTTER-HOWELL (1996), a espécie mais estável é a CP, seguida por HP e FP. Porém, considerando que no solo há a presença conjunta de fosfato, sulfato, carbonato e cloreto, o mesmo determinou que CP é a espécie de mineral de Pb mais estável na faixa de pH entre 3 e 11.

A relação entre a quantidade de P e Pb no solo também é importante, e verificou-se que o excedente de dosagem de P, três vezes maior do que o requisito estequiométrico, parece ser necessário para promover a formação da piromorfita (CHRYSOCHOOU et al., 2007).

Assim, as piromorfitas têm o potencial de tornar o Pb insolúvel e não-biodisponível, inclusive em condições extremamente ácidas. Por isso, a cinética de formação da piromorfita é importante, o que pode acontecer rapidamente se o P e Pb estiverem disponíveis em solução. Portanto, a solubilidade das fontes de P e Pb (minerais) é que determina a cinética das reações de dissolução. A cinética de dissolução do Pb e P é otimizada em condições de $\text{pH} \leq 5$, sendo que condições fortemente ácidas ($\text{pH} \sim 2$) seguidas de aumento progressivo para 7, apresentam resultados ideais de remoção de Pb na solução (COTTER-HOWELL, 1996).

Embora estudos mostrem que, termodinamicamente, seja promissor utilizar o fosfato para tratamentos em meios sólidos, também há fatores complicadores limitando esta utilização. Dentre estes fatores limitantes ao sucesso da sua utilização, está a solubilidade de P e de Pb, que depende em grande parte da especiação e do pH, influenciando a taxa e a amplitude da formação de piromorfita. Quando as condições do meio são ácidas, fica favorecida a solubilidade do P e a formação da piromorfita. Já em condições alcalinas ou de neutralidade, esta taxa e amplitude de formação não são tão favoráveis.

Com a oxidação metálica do Pb, aumenta o pH do solo ao longo do tempo, e o processo de intemperismo reduz ainda mais a solubilidade de minerais secundários de Pb (carbonatos e óxidos). Ao mesmo tempo, cria ambiente alcalino, não favorável para a formação da piromorfita. Estudos laboratoriais demonstraram que o tratamento com fosfato é eficaz a valores de pH inferiores a 5, quando cerusita (PbCO_3) é a espécie de Pb predominante (CHRYSOCHOOU et al., 2007).

Estudando o efeito de HA sintética, na remoção de metais pesados, SMICIKLAS et al. (2008) observaram que a solubilidade da HA aumenta significativamente em valores de $\text{pH} < 5$, enquanto que, a maiores valores de pH, a hidrólise de cátions dos metais pesados pode ocorrer. No experimento, os valores de pH finais foram aqueles medidos após a interação de HA com a solução de pH inicial conhecido. O pH_{PZC} da amostra determinado através do equilíbrio entre HA com a solução do eletrólito inerte (KNO_3), foi de 6,2. Estes autores também demonstraram que a HA possui grande capacidade tampão, uma vez que o pH inicial das soluções de equilíbrio com os metais e o KNO_3 , na faixa de valores de pH entre 4-10, foi praticamente o mesmo que o final e igual ao pH_{PZC} . Neste experimento, o tempo de contato de 30 min foi o requerido para se obter o equilíbrio do Pb na solução.

Devido a vários processos que podem ocorrer na interface da superfície sólido/solução (dissolução preferencial de determinados constituintes da rede cristalina, ionização de grupamentos superficiais, adsorção física de íons ou formação de compostos complexos entre os grupamentos superficiais e os íons na solução), os valores de pH final diferiram do inicial. Como partículas de HA apresentam superfície com carga dependente do pH, e a maior parte das várias espécies hidrolíticas de metais pesados depende do pH, este parâmetro influencia significativamente os processos de adsorção.

MAVROPOULOS (1999) estudou a sorção do chumbo em solução aquosa pela hidroxiapatita, na forma natural e sintetizada, combinando medidas da concentração do metal, do Ca e do P, por ICP, com análises de DRX do material coletado durante e após a sorção, e do pH ao longo da sorção, verificando que a velocidade da reação de captura do chumbo depende da massa de HA utilizada e da concentração inicial de chumbo em solução. Para concentrações de até 153 mg L^{-1} a reação foi tão rápida que não pôde ser acompanhada por ICP. Verificou, ainda, que 2,5 g de HA seriam necessárias para capturar 1700 mg L^{-1} de chumbo em solução. Esta autora verificou que a cinética é complexa e o processo pode ser dividido em três etapas:

1. Controlada pelo processo de adsorção do chumbo pela HA, onde ocorre, já nos primeiros minutos da reação, o abaixamento brusco do pH da solução devido à complexação do Pb na superfície da HA. Alterações nos parâmetros de rede da HA indicaram que o metal penetra no interior da estrutura e que esta difusão no sólido pode estar acompanhada de troca iônica, não excluindo a participação de outros mecanismos envolvidos durante a captura de chumbo.

2. Nesta etapa, para tempos mais longos, a dissolução da HA e precipitação da piromorfita passam a ser os mecanismos dominantes, apesar de continuar ocorrendo a sorção do metal nas duas fases cristalinas, como indicou a alteração nos parâmetros de rede, tanto da HA como da piromorfita. Através das mudanças do pH, observou-se que, durante esta etapa, o processo de sorção passa por três fases distintas: Na primeira fase, caracterizada pelo rápido aumento do pH, a formação da piromorfita (geradora de prótons) seria ainda lenta, menor que a taxa de dissolução da HA (consumidora de prótons). Na segunda, com o aumento da taxa de precipitação da piromorfita, aumenta a taxa de produção de prótons na solução, ocorrendo diminuição do crescimento da curva do pH. Sobrevém, então, a terceira fase, quando boa parte do chumbo foi adsorvido e/ou

precipitado como piromorfita e a taxa de dissolução da HA passa a predominar novamente, fazendo com que o pH volte a crescer rapidamente.

3. A última etapa da sorção caracteriza-se pela estabilização do pH. Nela, todo chumbo já foi sorvido pela HA. Entretanto, observa-se nesta fase que a piromorfita continua a ser produzida, mesmo após a captura total do metal. A espectroscopia de DRX mostrou que nesta fase os parâmetros de rede das duas estruturas diminuem indicando que a fração do metal que está difundida na estrutura da HA e da piromorfita é utilizada para formação de mais piromorfita.

3.5 MATERIAL E MÉTODOS

3.5.1 Amostragem e características do solo (LVef)

Neste trabalho, optou-se por utilizar um LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (EMBRAPA, 2006) com alto grau de intemperismo e teor elevado de óxidos de ferro. Nestes solos, o Pb tende a se concentrar na camada superficial do solo, onde o teor de matéria orgânica é maior.

A coleta foi realizada no município de Ivaiporã – PR, em área de relevo suave, sob vegetação de gramíneas perenes, com baixa interferência antrópica. As coordenadas do local de coleta foram 24° 15' 12,12" S; e 51° 42' 50,35" O. Foram coletados, aproximadamente, 10 kg de solo, em duas sub-amostras, entre 0 e 10 cm de profundidade, após a remoção dos resíduos vegetais superficiais. Uma amostra do horizonte B também foi coletada, para posterior caracterização.

As sub-amostras foram homogeneizadas e postas para secar ao ar e, posteriormente, destorroadas, separados os resíduos e passadas em peneiras de solo com abertura de 2 mm, produzindo a terra fina seca ao ar (TFSA). Em seguida, a amostra foi armazenada em saco de polietileno, identificada e armazenada em local fresco e seco.

3.5.1.1 Análise química

As análises químicas foram realizadas, em duplicata, pela Laborsolo do Brasil S/S Ltda., sediada no município de Londrina – PR. Foram determinados os atributos (Tabela 3): teores de cálcio, magnésio, potássio, hidrogênio, alumínio, matéria orgânica, nitrogênio total, fósforo disponível, CTC (pH 7,0), pH em CaCl₂ e em H₂O. Para fósforo, potássio e sódio, o extrator utilizado foi Mehlich-1. Os teores de cálcio, magnésio e alumínio foram determinados utilizando, como extrator, KCl 1 mol L⁻¹. Também foram determinados os teores totais de Pb, Al, Fe e Si. As análises foram realizadas conforme EMBRAPA (1997).

O solo (Tabela 3) apresentou teores de Ca, Mg e K considerados altos, capacidade de troca catiônica (CTC) média e a saturação de bases na CTC (V%) baixa. O teor de P é médio e os teores de Cu, Fe, Mn e Zn são altos.

Tabela 3. Atributos químicos do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef)

Atributo	Valor	Atributo	Valor
Ca (cmol _c dm ⁻³)	4,6	Matéria orgânica (g dm ⁻³)	47,2
Mg (cmol _c dm ⁻³)	2,1	Al _t (mg kg ⁻¹)	69270
K (cmol _c dm ⁻³)	0,5	Si _t (mg kg ⁻¹)	145
Na (cmol _c dm ⁻³)	0,0	Fe _t (mg kg ⁻¹)	32900
H (cmol _c dm ⁻³)	5,8	Pb _t (mg kg ⁻¹)	17,6
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,0	P (mg kg ⁻¹)	4,6
CTC _{pH 7,0} (cmol _c dm ⁻³)	12,9	Cu (mg kg ⁻¹)	11,1
pH _{CaCl2}	4,9	Zn (mg kg ⁻¹)	5,5
pH _{H2O}	5,6	Mn (mg kg ⁻¹)	345
V (%)	56	Fe (mg kg ⁻¹)	102,1
pH _{CaCl2}	4,9	Zn (mg kg ⁻¹)	5,5

Ca, Mg e Al: Extraídos em KCl 1 mol L⁻¹. P, K, Na, Cu, Zn, Mn e Fe (disponíveis): Extraídos em Mehlich-1. Al_t, Pb_t, Fe_t e Si_t (totais): Determinados por ataque sulfúrico. V %: Saturação de bases trocáveis. CTC: Capacidade de troca catiônica.

3.5.2 Amostragem dos carvões ativados

O carvão vegetal ativado, recentemente produzido e ativado por processo físico através de vapor d'água, foi coletado de um lote comercial, diretamente do setor de produção da empresa Alphacarbo Industrial Ltda., localizada no município de Guarapuava-PR.

Uma parte do biochar (aproximadamente 1 kg) foi reduzida a frações menores com maço de borracha, triturada em moinho de ferro manual e padronizado em peneiras com malha entre 30 e 120 mesh, visando eliminar o excesso de pó. O material resultante foi secado por 12 horas em estufa com circulação de ar forçada a 65 °C e armazenado em saco de polietileno, em local fresco e seco.

O carvão de ossos, acondicionado em embalagem plástica de polietileno, foi cedido pela empresa Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda., localizada no município de Maringá-PR, na granulometria entre 20 e 100 mesh.

De acordo com informação da empresa, os ossos são de origem exclusivamente bovina. Coletados diretamente no frigorífico, foram desengordurados e passaram por processo de cura por, no mínimo, 90 dias, expostos ao ambiente externo. Posteriormente, foram inspecionados e classificados para remover as partes moles, mantendo apenas as partes duras

dos ossos que foram submetidas ao processo de pirólise lenta a 800 °C, e ativação física com vapor d'água, sob condições controladas.

Uma fração (aproximadamente 1 kg) deste material foi coletado para o presente estudo, secado a 65 °C em estufa com circulação de ar forçada, por 12 horas, e armazenado em saco plástico de polietileno, em local fresco e seco.

3.5.3 Caracterização física e química do solo e dos carvões

Para a devida caracterização dos materiais utilizados, procederam-se às análises físicas e químicas.

3.5.3.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica da TFSA do solo foi realizada utilizando o princípio da dispersão total, através do método da pipeta, descrito no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997), conforme procedimentos descritos por VILAR (2010).

Para tal, 50 gramas da TFSA foi colocada em frascos de vidro tampado, com uma repetição, em solução dispersante de NaOH a 0,02 mol L⁻¹, na proporção solo/solução de 1:10. Em seguida, foi agitada em agitador orbital por 8 horas. Após agitação, a suspensão foi passada por peneira com malha de 0,053 mm, para a separação da fração areia. A suspensão de silte e argila restante foi transferida, com auxílio de funil, para provetas volumétricas de vidro de 1 L, onde foi determinada a temperatura.

Após o período determinado para a precipitação do silte, de acordo com a Lei de Stokes, a alíquota de 50 mL foi coletada na proveta, na profundidade de 5 cm, e levada à secagem para a determinação do teor de argila.

O teor de silte foi calculado pela massa resultante da diferença entre a massa inicial da TFSA e a soma entre as massas de areia e argila.

O solo amostrado apresentou teores de areia, silte e argila de 137, 111 e 751 g kg⁻¹, respectivamente, sendo classificado como LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico.

3.5.3.2 Determinação da umidade

Para a determinação do teor de umidade do CV e do CO, a massa equivalente a 10 cm³ de cada um deles, em duplicata, foi colocada para secar em estufa com circulação de ar forçada a 65 °C, até peso constante. A umidade gravimétrica (*U*) foi determinada por:

$$U = [(massa \text{ úmida} - massa \text{ seca}) \times 100] / massa \text{ seca} \quad (\text{Eq. 2})$$

3.5.3.3 Determinação da densidade global

Para a determinação da densidade global (g cm⁻³), a massa de 10 cm³ dos tratamentos, previamente secos em estufa, foi determinada em balança analítica de precisão, em duplicata, e calculada através de:

$$\text{Densidade global} = massa \text{ seca} / volume \quad (\text{Eq. 3})$$

3.5.3.4 Determinação da área superficial específica (ASE) pelo método BET

Cerca de 5 g de amostras de L_{Vef}, CV, CO e dos tratamentos foram previamente secas e mantidas em estufa a 105 °C, sendo transferidas para o porta-amostras apenas no momento da análise. A área superficial específica externa (ASE) dos tratamentos foi determinada pelo método BET, utilizando equipamento da marca Quantachrome - Quantasorb Surface Área Analyser, operando com a mistura 30/70 dos gases N₂/He.

3.5.3.5. Determinação do pH e pH_{pcz} do biochar

A determinação do pH do CV e CO foram realizados de acordo com INYANG et al. (2010) e YAO et al. (2011), modificados. Para tal, aproximadamente 0,5 g de CV e CO foram colocados em copos de polietileno de 50 mL, em duplicata, e adicionados 10 mL de água deionizada. Os copos foram agitados, em agitador horizontal, a 160 rpm por 5 min. Após

repouso de 5 min, o pH foi determinado com pHmetro digital Hanna mod. HI 9321, em temperatura ambiente de 25,1 °C, utilizando como branco analítico a água deionizada.

Para a determinação do pH_{pcz} do biochar, 1g de CV ou CO foi colocado em copos de polietileno de 50 mL, em duplicata, e adicionado a cada um deles o volume de 20 mL de água deionizada, previamente fervida até a ebulição para eliminar CO_2 . Os frascos foram agitados periodicamente em agitador horizontal, a 120 rpm por dois dias, e o pH medido, até a estabilização, em medidor de pH HANNA mod. HI 2221.

3.5.3.6 Determinação da acidez de superfície de CV e CO por titulação Boehm

Utilizou-se o método de Boehm (BOEHM, 2002) na determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do carvão, conforme descrito por ZAGO (2010). Para tal, 0,5 g dos carvões ativados foi pesado em balança analítica, e transferido para erlenmeyer de 250 mL, sendo então adicionados a cada um 50 mL das soluções-padrão de NaHCO_3 a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2CO_3 a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os erlenmeyers foram vedados com filme plástico e submetidos à agitação horizontal, a 120 rpm, por 24 horas, à temperatura ambiente. Posteriormente, as misturas foram filtradas em filtro quantitativo.

Alíquotas de 10 mL dos filtrados foram transferidas para erlenmeyers e tratadas com 15 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (para NaHCO_3 e Na_2CO_3) e 15 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (para o NaOH). Posteriormente, foram tituladas por retorno com solução-padrão NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando em cada erlenmeyer 2 gotas de indicador fenolftaleína.

De modo similar, a determinação de grupos básicos da superfície do carvão ativado, 0,5 g dos carvões foram tratados com 50 mL de solução-padrão de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, permanecendo sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente. Na sequência, alíquotas de 10 ml do filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Testes em branco (sem carvão) dos grupos ácidos e básicos foram realizados para cada determinação, e a diferença dos volumes da solução titulante gastos nos ensaios, sem e com o carvão, foi utilizada para calcular a quantidade (mmol g^{-1}) do grupo ácido ou básico presente nos carvões, de acordo com a equação:

$$\text{mmol} = [V_t \times M_b \times (V_{\text{am}} - V_b)] / V_{\text{al}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

V_b e V_{am} = volume da solução padrão de NaOH 0,1 mol L⁻¹ gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);

V_T = volume da solução de HCl, NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃, usados no ensaio de adsorção (mL);

V_{al} = volume da alíquota do filtrado (mL);

M_b = concentração da solução de NaOH (mol L⁻¹).

Para se obter o valor em mmol g⁻¹ de carvão, basta dividir o valor em mmol calculado na equação pela massa do carvão utilizada no ensaio (g). Para calcular a quantidade de grupos básicos, utilizou-se a mesma equação, mas, os termos dentro dos parênteses são invertidos.

3.5.3.7 Análise do CV e CO por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Amostras com aproximadamente 1g dos carvões, previamente secos, foram acondicionadas em frascos do tipo eppendorf e devidamente identificadas.

A análise por espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada pelo Laboratório de Química Prebiótica – LQP, do Departamento de Química – CCE, Universidade Estadual de Londrina – PR, identificando a absorbância (escala aleatória) no intervalo entre 400 a 4000 cm⁻¹ para o CV e para o CO.

3.5.3.8 Análise por difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X do solo e dos carvões foram realizados para caracterizar os minerais do solo e a composição dos carvões.

3.5.3.8.1 Fracionamento do solo para análise mineralógica

Foram pesados 100 g da TFSA e colocados em frasco de vidro, em solução dispersante de NaOH a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, na proporção solo/solução de 1:5, e agitadas em agitador horizontal por 8 horas.

Após agitação, a suspensão foi passada por peneira 0,053 mm para a separação da fração areia e a suspensão de silte e argila restante foi transferida com auxílio de funil para frasco plástico PET de 2,0 L de capacidade e completado o volume com água.

A fração argila em suspensão foi transferida para um segundo frasco PET através de sifonamento sucessivo, floculada e sedimentada com a adição de solução de MgCl_2 , sendo posteriormente lavada para eliminar o excesso de salinidade, até que a dispersão atingisse valor de condutividade elétrica abaixo de $100 \mu\text{S cm}^{-2}$ a 25°C .

A fração silte remanescente no frasco PET foi purificada pela adição sucessiva de água, precipitação e separação por sifonamento.

3.5.3.8.2 Análise do solo e dos carvões por DRX

Amostras do CV, do CO e de LVef foram analisadas por difratometria de raios-X, sendo os materiais finamente triturados num gral de ágata e montados em lâminas não orientadas na forma de pó (WHITTING E ALLARDICE, 1986). No solo, a fração TFSA, argila e silte do horizonte A foram analisadas.

Com a finalidade de concentrar os óxidos de ferro, a argila do horizonte A foi tratada com NaOH 5 mol L^{-1} fervente, para remover a sodalita e caulinita (KÄMPF e SCHWERTMAN, 1982), modificado por SINGH e GILKES (1991).

Os difratogramas foram obtidos num equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel, com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

A varredura foi realizada com a mudança de posição de $0,02^\circ \theta$ a cada 0,6 segundos, na amplitude de 5 a $70^\circ \theta$ para o CV e o CO, de 2 a $90^\circ \theta$ para a TFSA, e de 5 a $90^\circ \theta$ para a argila e silte.

Para correção das distorções instrumentais, utilizou-se silício como padrão interno na concentração de aproximadamente 5 %.

3.5.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras de CV e CO, previamente secas em estufa, foram finamente trituradas em gral de ágata e transferidas para porta amostras metálicos. As superfícies foram metalizadas com Au para torná-las eletricamente condutoras. As micrografias foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SSX 550 Superscan, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM.

3.5.4. Determinação da capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMAPb) do solo (LVEF) e dos carvões (CV e CO)

Visando determinar a CMAPb do solo e dos biochars, foram preparadas soluções com as concentrações previstas de 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 mg L⁻¹ de Pb, em solução de KNO₃ a 0,01 mol L⁻¹, para LVEf, e de 200, 400, 600, 800 e 1000 mg L⁻¹ de Pb, em solução de KNO₃ a 0,01 mol L⁻¹, para CV e CO.

Aproximadamente 1g do LVEf, CV e CO foram transferidos para tubos de centrifugação de polietileno, em duplicata, e neles foram adicionados 50 mL de cada solução, com as concentrações aproximadas acima descritas, cujos pH foram corrigidos para 6,0 através da adição de gotas de HCl 0,01 mol L⁻¹ ou NaOH 0,01 mol L⁻¹, sob agitação constante. Em seguida, os tubos foram tampados e agitados em agitador orbital a 160 rpm por 4 h.

Após 20 horas de repouso, os tubos foram centrifugados a 2000 rpm por 5 min, o sobrenadante filtrado em filtro qualitativo de 14 μm, e os extratos armazenados em frasco de vidro âmbar sob refrigeração em geladeira.

As determinações de Pb foram realizadas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro mod. GBC 932 – AA, operando com chama da queima de mistura ar-acetileno.

O cálculo e a determinação das isotermas foram realizados utilizando o software Excel™, da empresa Microsoft.

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 Mineralogia e capacidade máxima de adsorção de Pb do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico

A área superficial específica (ASE) determinada foi $37,17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e a densidade global de $0,89 \text{ g cm}^3$. O solo (LVef) foi, também, caracterizado quanto à mineralogia e a capacidade de adsorção de chumbo, visando prever a sua interação com os carvões e o Pb.

3.6.1.1 Características mineralógicas do LVef

Quanto à mineralogia, o solo apresenta-se predominantemente como caulinítico e hematítico, sendo ainda identificados picos característicos da gibbsita. Na fração silte, pode ser identificado o quartzo, que está virtualmente ausente na fração argila (Figura 5a).

Com a concentração dos óxidos de ferro, foi possível detectar maghemita (Figura 5b). A magnetita está presente, pois foi detectada a presença de material magnético na fração areia, precursora da maghemita (COSTA et al., 1999).

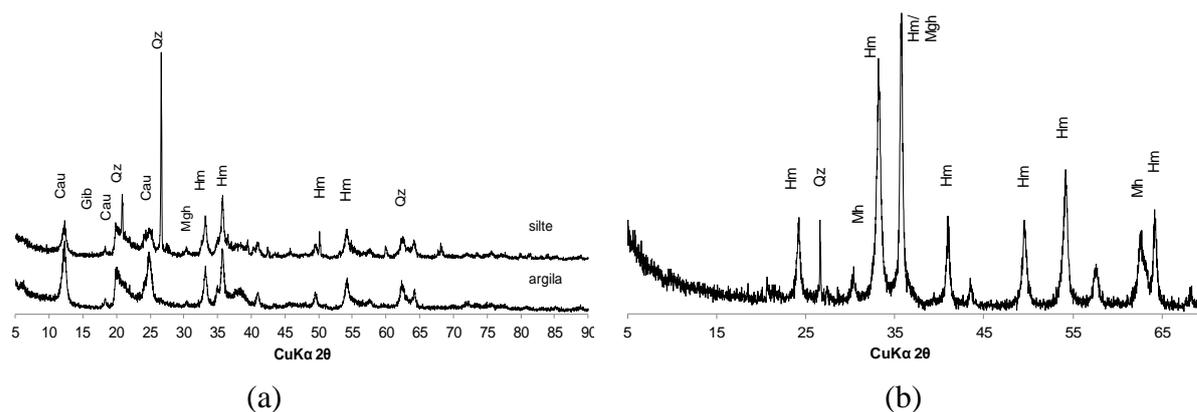


Figura 5. Difratoograma de Raios-X das frações argila e silte (a) e da argila tratada com NaOH 5 mol L^{-1} (b), do solo (LVef). Cau – caulinita, Gib – gibbsita, Qz – quartzo, Hm – hematita, Mgh – maghemita.

3.6.1.2 Capacidade máxima de adsorção de chumbo

A capacidade máxima de adsorção de chumbo (C_{MAPb}) do LVef, calculada através da linearização da isoterma de Langmuir, foi de 3984,06 mg kg⁻¹ de solo (Figura 6 a e b). Este valor foi coerente com os valores encontrados por outros autores em Latossolos.

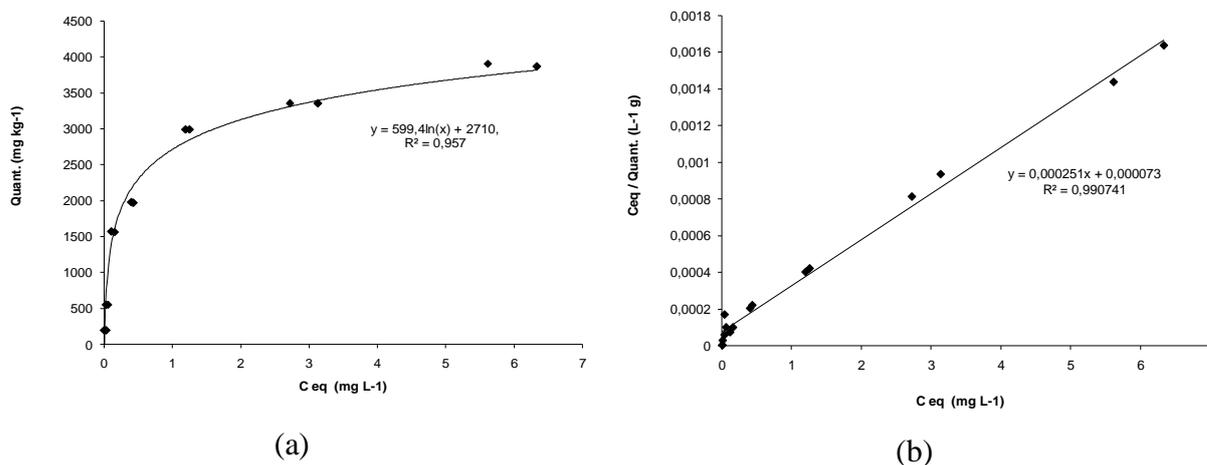


Figura 6. Isotherma de Langmuir (a) indicando a quantidade de chumbo adsorvido no solo a diferentes concentrações de equilíbrio (C_{eq}), e (b) forma linearizada da equação de Langmuir.

VILAR (2010), determinou a C_{MAPb} de 12 Latossolos paranaenses, e encontrou valores variando entre 983,40 mg kg⁻¹ e 11495,16 mg kg⁻¹, com média de 2419,13 mg kg⁻¹. PIERANGELI et al. (2001), avaliando 17 Latossolos, encontrou valores entre 2115 a 19465 mg kg⁻¹, com média de 11296 mg kg⁻¹). Porém, o valor encontrado foi maior que o de 588,24 mg kg⁻¹ encontrado por PIERANGELI et al. (2004). Já LINHARES et al. (2009), trabalhando com solos diversos, encontraram variação entre 988,34 mg kg⁻¹ a 1659,67 mg kg⁻¹.

Considerando o teor elevado de óxidos de Fe na fração argila do solo, com a capacidade de adsorção de Pb dependente de pH, estes óxidos, junto da matéria orgânica e a caulinita, foram os principais responsáveis pela C_{MAPb} deste solo, sendo que a adsorção foi predominantemente específica (LINHARES et al., 2009). Com a elevação do pH através da aplicação de carbonatos ou materiais alcalinos, a participação destes se torna mais importante na retenção de Pb (MORENO et al., 2006).

PIERANGELI et al. (2001) verificaram, em Latossolos brasileiros, que a adsorção de Pb não ocorreu apenas por meio de atração eletrostática, sendo que a influência da argila e

óxidos de Fe aumentaram com o aumento da concentração de Pb adicionada. MORENO et al. (2006) também verificaram que, quanto maior foi a concentração de Pb adicionada, maior foi a influência da mineralogia e maior a ocupação de sítios de troca iônica, enquanto em baixas concentrações, o Pb tendeu a se manter em complexos de esfera interna.

3.6.2 Atributos físicos e químicos dos carvões, vegetal e de ossos

3.6.2.1 Atributos físicos e químicos

O laudo da empresa fornecedora do CV apresentou um teor de cinzas de 2,74 %, maior que o obtido na análise de fino de carvão (resíduo do peneiramento de carvão comercial) de eucalipto (MADARI et al., 2006), que encontrou o teor de 1,3 %. A densidade global foi de $0,3 \text{ g cm}^3$, a umidade (U) de 6,42% e o pH determinado de 9,3, o que conferiu o caráter alcalino ao CV. A sua ASE foi de 270, $67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor este similar aos valores encontrados por UCHIMIYA et al. (2011) em biochar.

No laudo fornecido pela empresa que forneceu o CO, o mesmo apresenta entre 9 e 11 de C, teor de cinzas < 3 %, de 70 a 76 % de $\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$, e de 7 a 9 % de CaCO_3 . Estes valores foram coerentes com os percentuais de hidroxiapatita (72 e 76 %), CaCO_3 (7,2 e 7,9 %) e cinzas (2,1 e 2,3 %), observados por CHEN et al (2006) em pesquisas com CO produzidos no Reino Unido e na China, respectivamente.

O CO apresentou, ainda, teor de umidade de 4,8 %, densidade global de $0,7 \text{ g cm}^3$ e ASE de $55,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A ASE determinada pelo método BET, considerando a adsorção da monocamada de N_2 sobre a superfície, foi menor que a apresentada nas especificações da empresa, possivelmente devido às diferenças na granulometria.

Os teores determinados dos metais (mg kg^{-1}) de Cu, Fe, Mn e Zn foram, respectivamente, 0,34, 1,08, 0,35 e 0,24. O percentual de Fe está em conformidade com o determinado pela empresa (0,3 %). O material possui, portanto, percentual elevado de compostos contendo Ca e P e menor proporção de carbono.

3.6.2.2 Atributos mineralógicos dos carvões

De modo geral, o CV possui em sua constituição poucos materiais cristalinos, predominando os compostos de carbono de baixa cristalinidade e amorfos, conforme pode ser observado no difratograma (Fig.7).

Estes materiais amorfos se caracterizaram, no difratograma, por picos de pequena intensidade e que se superpõem. O material apresenta alguns picos definidos relativos aos compostos com sílcio e carbono, bem como, óxidos de alumínio.

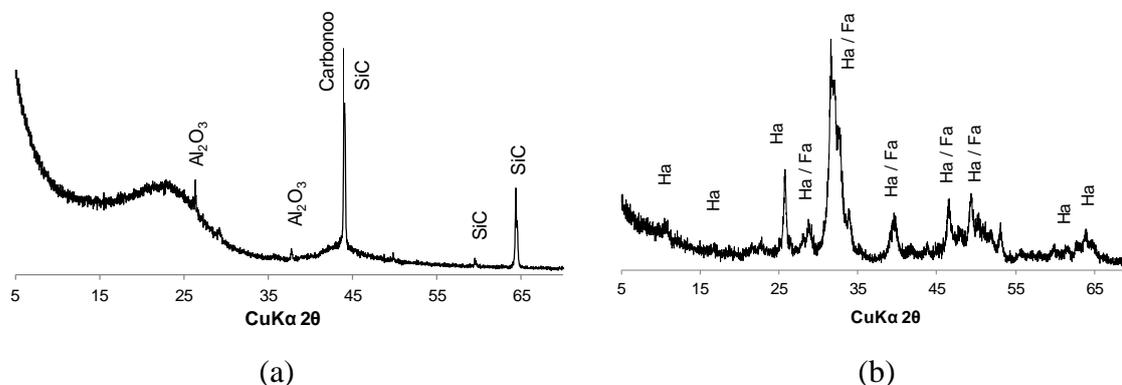


Figura 7. Difratogramas de raios-X de carvões ativados vegetal (a) apresentando presença de óxidos de alumínio (Al_2O_3), compostos de carbono e silício (SiC e carbono); e de carvão de ossos (b), com predomínio de hidroxiapatita (Ha) e fluorapatita (Fa).

A análise do difratograma do CO (Figura 7 b) mostra a presença predominante do mineral fluoroapatita $(Ca,Mn,Sr)_5F[(P,As)O_4]_3$ e hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. LURTWITAYAPONT et al. (2010) determinaram a estrutura cristalina em CO como hidroxiapatita cálcica $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ou hidróxi-fosfato de cálcio, cujos picos são muito próximos ao da fluoroapatita $(Ca)_5F(PO_4)_3$.

3.6.2.3 Acidez de superfície por titulação Boehm

De acordo com os resultados encontrados, o CV apresentou $0,306 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupamentos fenólicos, $0,102 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos lactônicos e não foi detectada a presença de

grupos carboxílicos, o que também foi verificado por GUILARDUCI et al. (2006) e ZAGO (2010) com carvão ativado comercial e carvões vegetais. Quanto aos grupamentos básicos, foi encontrado 0,9699 mmol g⁻¹ de CV, pouco maior que o encontrado por ZAGO (2010).

O CO apresentou 0,5105 mmol g⁻¹ de grupamentos fenólicos, não foi detectada a presença de grupos lactônicos e apresentou 0,2042 mmol g⁻¹ de grupos carboxílicos. Quanto aos grupamentos básicos, foi encontrado 2,766 mmol g⁻¹ de CO. O valor foi semelhante aos encontrados por ZAGO (2010), porém pouco maiores para fenólicos e básicos.

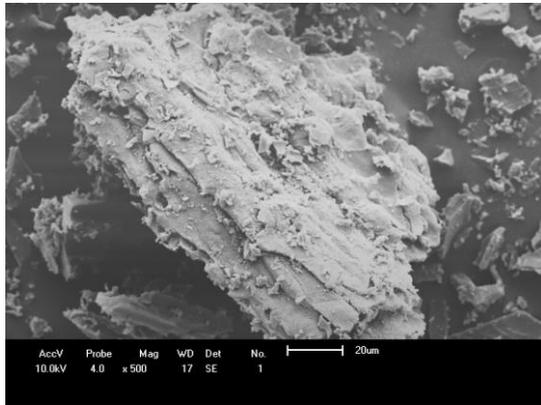
3.6.2.4 Estrutura superficial

O CV apresenta heterogeneidade característica inerente às diferentes constituições das estruturas da madeira, incluindo a estrutura vascular, conforme pode ser observado na imagem de microscopia eletrônica (Figura 8 a, b, c e d).

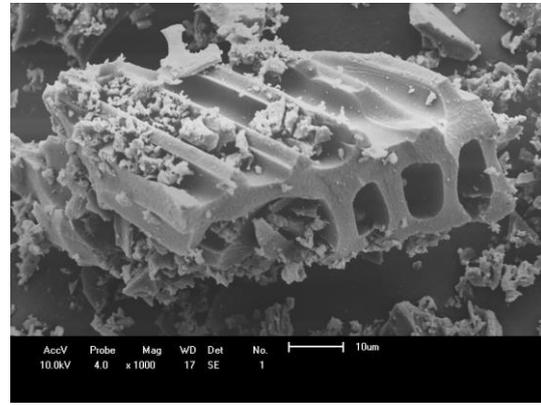
No processo de trituração do biochar, parte do material triturado produziu um pó fino, possivelmente oriundo das estruturas mais friáveis, enquanto outras frações apresentavam-se bastante mais resistentes à trituração. Assim sendo, no processo de peneiramento para a retirada do pó e padronização do CV vegetal, pode ter-se promovido a seleção de materiais de maior dureza e menor ASE.

Observou-se também a formação de agregados de partículas (Figura 8 c), o que pode conferir ao material elevada área superficial. Em geral, o material se assemelha aos descritos por FERNANDES et al. (2003), oriundos de madeira, palha de arroz e de vegetação natural queimada, sem estrutura aciniforme (estrutura globular lembrando uvas) e apresentando várias camadas com bordas bem definidas, que preservam as características morfológicas do xilema vegetal. Entretanto, a presença destas partículas de maior tamanho tende a reduzir a ASE global.

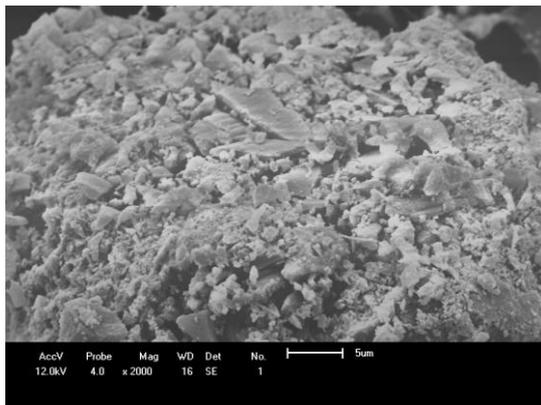
As imagens de MEV mostram a superfície do CO (Figura 8 e, f) com algumas concreções indicadas pela seta (Figura 8 f), em superfície, com estrutura compatível com a da hidroxiapatita. Também é possível observar as diferenças da estrutura apresentada pelo carvão vegetal.



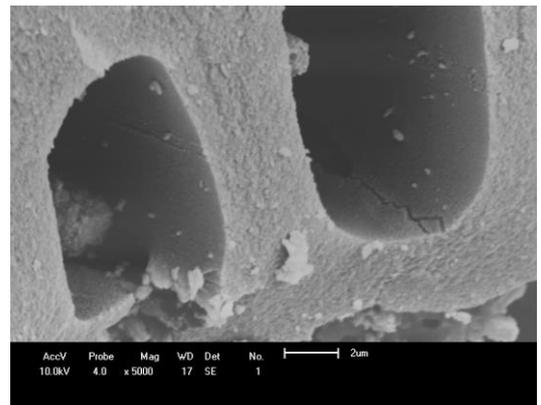
(a)



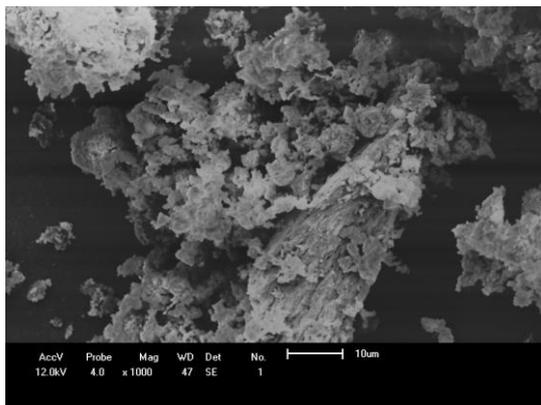
(b)



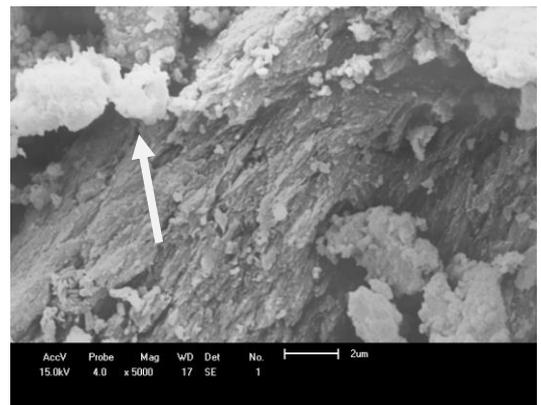
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura mostrando o aspecto superficial de estruturas de carvão vegetal (a, b, c, d) e de carvão de ossos (e, f).

3.6.2.5 pH e pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}).

O CV apresentou valores de pH 9,3 e pH_{pcz} 9,1, coerente com os encontrados por ZAGO (2010), que foram entre 9,4 a 9,7 e entre 8,9 a 9,4, respectivamente, para diversos tipos de carvão de madeira. O CO apresentou pH 9,4 e pH_{pcz} de 9,2. O pH foi semelhante ao de 9,3 encontrado por ZAGO (2010), mas o pH_{pcz} foi maior que o encontrado pela autora (8,7). O pH determinado indica o caráter alcalino do CO, que se deve à presença do CaCO_3 no material.

3.6.2.6 Análise por espectrometria de infravermelho (FT-IR)

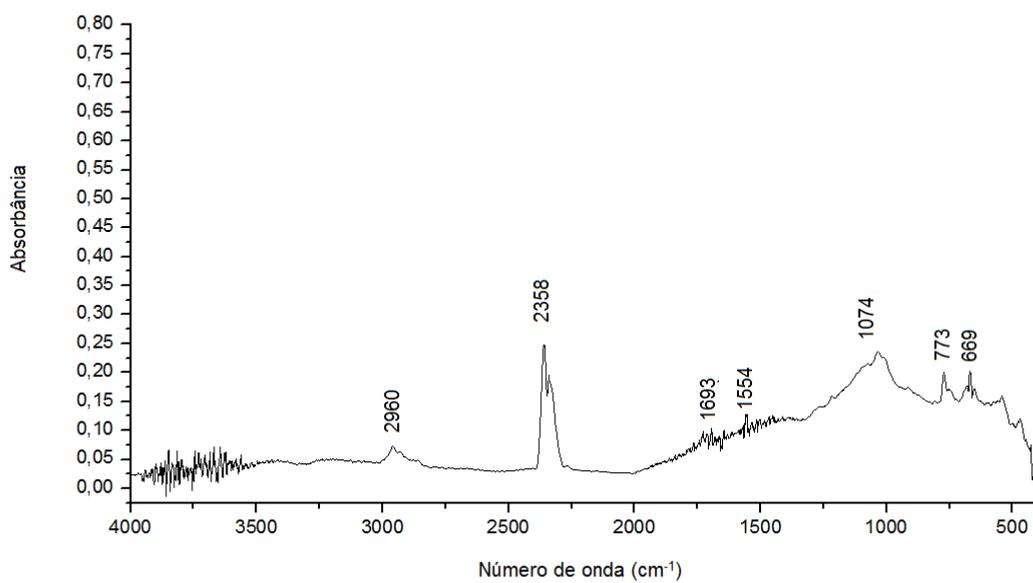
A região entre 1800 a 1600 cm^{-1} do espectro FT-IR é onde, normalmente, se observa a sobreposição de várias bandas de absorção, que podem ser deslocadas para valores menores de comprimento de onda.

No CV (Figura 9, a) foram identificados os picos localizados em 1554 e 1693 cm^{-1} , característicos do estiramento da ligação ($\nu \text{C}=\text{C}$) de grupos aromáticos. A absorção situada em 1693 cm^{-1} pode ter sido devida ao estiramento de carbonila ($\nu \text{C}=\text{O}$), que juntamente com vibração de deformação axial ($\delta \text{C}-\text{O}$), que aparece como um ombro em 1074 cm^{-1} sugeriu a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ -lactonas ligados a grupos aromáticos, ou deformação ($\delta \text{O}-\text{H}$) de grupos fenólicos.

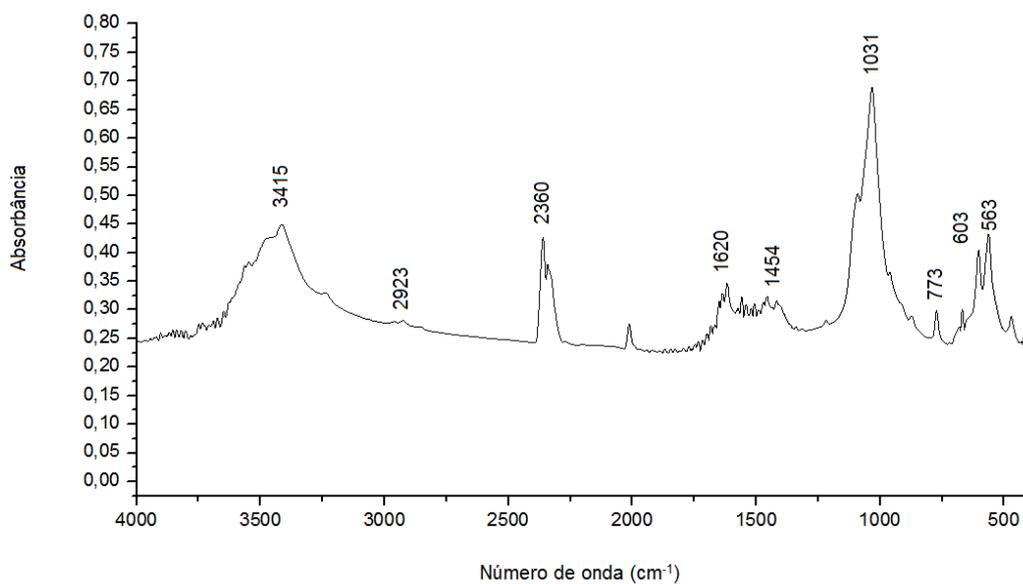
Em 2358 cm^{-1} , ocorreu estiramento característico de grupos carboxílicos ($\nu \text{O}-\text{H}$), indicando a presença dos mesmos, podendo haver interferência de CO_2 . As absorções localizadas na região de 2960 cm^{-1} foram características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos e estiramento ($\nu \text{C}-\text{H}$), com as bandas em 669 e 773 cm^{-1} podendo indicar deformação fora do plano ($\delta \text{C}-\text{H}$), característica de composto aromático.

A partir da análise obtiveram-se a confirmação da presença de grupamentos fenólicos e lactonas no CV determinados pela titulação Boehm. Entretanto, há indicação de presença de grupamentos carboxílicos, ainda que em pequena quantidade, indicando que o método de titulometria pode não ter detectado a presença dos grupamentos carboxílicos.

O espectro do CO (Figura 9, b) mostrou em 3415 cm^{-1} estiramento ($\nu \text{O}-\text{H}$) característico de grupamentos hidroxila da água.



(a)



(b)

Figura 9. Espectros FT-IR de carvão vegetal (a) e carvão de ossos (b).

Em 2923 cm^{-1} , apresentou estiramento (ν C-H) do grupamento metila (CH_3^+). O estiramento em 2360 cm^{-1} pode ter sido devido à absorção do dióxido de carbono (CO_2) ou estiramento característico de grupos carboxílicos (ν O-H).

No comprimento de onda de 1620 cm^{-1} , houve deformação (δ H-O-H) característica da presença de água.

A deformação assimétrica a 1454 cm^{-1} , acompanhada do estiramento em 773 cm^{-1} indicou a presença do grupamento CO_3^{2-} , esperado devido à presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) no CO.

Em 1031 cm^{-1} , o estiramento assimétrico (ν P-O) indicou a presença do PO_4^{3-} ou HPO_4^{2-} . Entre 563 e 603 cm^{-1} , ocorreu estiramento (ν p-OH) em HPO_4^{2-} e deformação (δ O-P-O) em PO_4^{3-} ou em HPO_4^{2-} .

O espectro do CO foi condizente com o observado através da difratometria de raios-x, confirmando a composição predominante de hidroxiapatita e carbonato de cálcio. A presença de grupamentos fosfato no CO pode ter interferido na interpretação dos resultados obtidos na titulação Bohem, levando a erro na identificação dos grupamentos superficiais presentes. Assim, sugere-se que este método não seja adequado para identificar os grupamentos superficiais em CO.

3.6.2.7 Capacidade máxima de adsorção de chumbo dos carvões ativados

A CMAPb no CV, obtido através da linearização da isoterma de Langmuir (Figura 10, a e b), foi de $43478,26\text{ mg kg}^{-1}$. Este valor foi expressivamente maior que o encontrado para o solo, demonstrando seu potencial de sorção de Pb. Outro biochar, a exemplo de resíduos pirolizados, como os de café (BOONAMNUAYVITAYA et al., 2004), apresentou valor de adsorção de Pb de apenas $19,5\text{ mg kg}^{-1}$.

O modelo da isoterma de Langmuir (Figura 11, a) também foi utilizado para a determinação da CMAPb no CO. De acordo com a equação obtida a partir da linearização (Figura 11, b), a CMAPb do CO foi de $41666,67\text{ mg kg}^{-1}$. Este valor foi similar ao encontrado para o CV, mas está abaixo dos valores encontrados por WILSON et al. (2000) e por LURTWITAYAPONT et al. (2010), possivelmente devido às diferenças no método utilizado, especialmente a composição da solução do metal e o controle do pH.

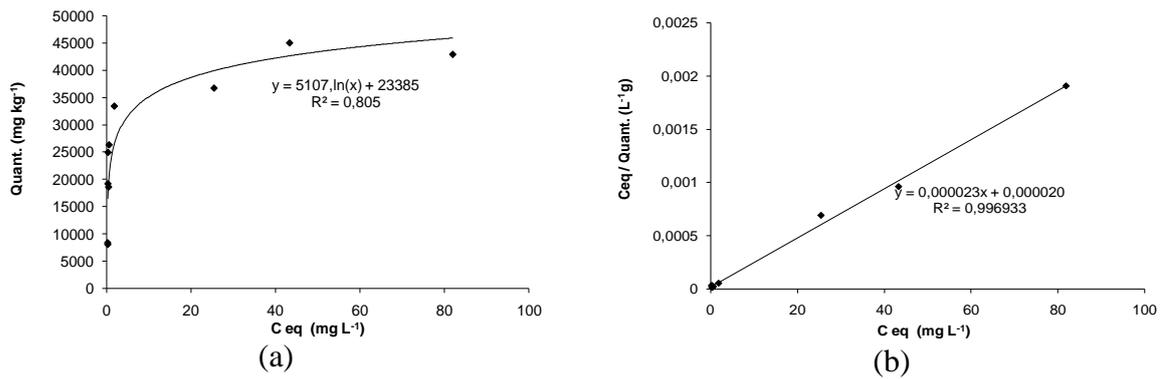


Figura 10. Isotherma de adsorção (a) indicando a quantidade de chumbo adsorvido no carvão vegetal a diferentes concentrações de equilíbrio (C_{eq}), e (b) forma linearizada da equação de Langmuir.

O ajuste do modelo para o CO não foi tão favorável quanto o encontrado para o solo e para o CV, o que também ocorreu com WILSON et al. (2000).

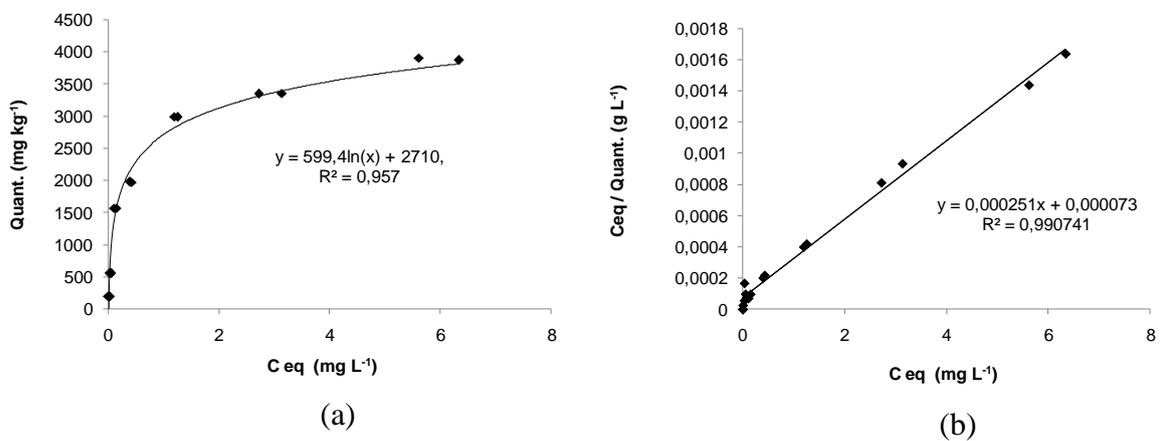


Figura 11. Isotherma de adsorção (a) indicando a quantidade de chumbo adsorvido no carvão de ossos a diferentes concentrações de equilíbrio (C_{eq}), e (b) forma linearizada da equação de Langmuir.

Com relação ao comportamento no solo e com relação ao Pb, espera-se que o CO apresente efeito similar ao observado quando se adicionam fosfatos e carbonatos, devido à sua composição com menor proporção de carbono e maior de fosfatos e carbonatos. Este efeito foi

observado na aplicação de apatitas em solos contaminados com Pb, e promoveu a redução de Pb^{2+} da solução aquosa do solo, formando piromorfitas, com estabilidade geoquímica (PIERANGELI et al., 2004).

CHEN et al. (2006), observando as mudanças mineralógicas resultantes da aplicação de carvão de ossos, mostraram a formação *in situ* de fosfato de chumbo ($Pb_2P_4O_{12}$) e hidroxiapatita ($Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), sendo que o fosfato viria da liberação de P de HA, maior componente do carvão de ossos.

De acordo com WILSON et al. (2000), a remoção do chumbo ocorre através de incorporação na estrutura cristalina da hidroxiapatita, pela interação com grupamentos reativos nas superfícies do carbono ou da hidroxiapatita (sorção física e química) e pela precipitação dos fosfatos com os metais, na forma livre, formando compostos estáveis.

Assim sendo, diversos mecanismos agem conjuntamente, podendo ter maior ou menor expressão dependendo do pH.

3.7 CONCLUSÕES

1. Na composição do carvão vegetal predominam os compostos de carbono amorfos e pouco cristalinos, enquanto no carvão de ossos predominam a hidroxiapatita e carbonato de cálcio.
2. O mecanismo predominante na adsorção de chumbo ao carvão vegetal foi o de troca catiônica pois, no pH utilizado no ensaio, as superfícies do carvão encontravam-se protonadas e o mesmo possui elevada ASE.
3. Os mecanismos de adsorção de chumbo pelo carvão de ossos foram troca catiônica, a formação de complexos e a precipitação com a hidroxiapatita e carbonato de cálcio, sendo menos relacionada a sua área superficial específica de $55,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ que no carvão vegetal, com área superficial específica de $270,67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
4. A capacidade máxima de adsorção de chumbo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico foi de 3984 mg kg^{-1} , compatível com a sua composição por teores elevados de óxidos de ferro e da matéria orgânica no horizonte A, que apresentam elevada capacidade de adsorção de chumbo.
5. O carvão vegetal apresentou a capacidade máxima de adsorção de chumbo de 43478 mg kg^{-1} , que é atribuída à sua elevada área superficial específica e à presença de grupamentos superficiais fenólicos e lactônicos.
6. O carvão de ossos apresentou a capacidade máxima de retenção de chumbo de 41667 mg kg^{-1} , semelhante à determinada para o carvão vegetal, que foi devido a presença de grupamentos fosfato e carbonato superficiais.

3.8 REFERÊNCIAS

- ABE, I. FUKUHARA, T.; MARUYAMA, J.; TATSUMOTO, H.; IWASAKI, S. Preparation of carbonaceous adsorbents for removal of chloroform from drinking water. **Carbon**, v.39, n.7, p.1069-1073, 2001.
- ALBARELLI, J.Q.; RABELO, R.B.; SANTOS, D.T.; BEPPU, M.M.; MEIRELES, M.A.A. effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal, **The Journal of Supercritical Fluids**, v.58, n.3, p.343-351, 2011.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.
- BEESELEY, L.; MARMIROLI, M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. **Environmental Pollution**, v.159, n.2, p.474-480, 2011.
- BELL, M.J.; WORRALL, F. Charcoal addition to soils in NE England: A carbon sink with environmental co-benefits? **Science of the Total Environment**, v.409, n.9, p.1704-1714, 2011.
- BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, W.; JARUDILOKKUL, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. **Separation and Purification Technology**, v.35, n.1, p.11-22, 2004.
- BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. **Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia**. Série Técnica. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Departamento de Silvicultura da ESALQ – USP, v.2, n.5, p.1-25, Piracicaba, 1981.
- BOEHM, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, v.40, n.2, p.145-149, 2002.
- CHEN, S; ZHU, Y.; MA, Y; McKAY, G. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil. **Environmental Pollution**, v.139, n.3, p.433-439, 2006.
- CHEN, X; CHEN, G.; CHEN, L.I.; CHEN, Y.; LEHMANN, J., McBRIDE, M.B.; HAY, A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.102, n.19, p.8877-8884, 2011.
- CHRYSOCHOOU, M.; DERMATAS, D.; GRUBB, D.G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate. **Journal of Hazardous Materials**, v.144, n.1, p.1-14, 2007.
- CHUAH, T.G.; JUMASIAH, A.; AZNI, I.; KATAYON, S.; CHOONG, S.Y. T. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. **Desalination**, v.175, n.3, p.305-316, 2005.
- COSTA, A.C.S. da; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E.; TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clays Minerals**, v.47, n.4, p.466-473, 1999.

COTTER-HOWELL, J. Lead phosphate formation in soils. **Environmental Pollution**, v.93, n.1, p.9-16, 1996.

DUARTE, M.M.B.; SILVA, J.E. da; PASSAVANTE, J.Z. de O.; PIMENTEL, M.F.; NETO, B de B.; SILVA, V. L. da. Macroalgae as lead trapping agents in industrial effluents - A factorial design analysis. **Brazilian Chemical Society**, v.12, n.4, p.499-506, 2001.

EL-HENDAWY, A.A. The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions via effective adsorbents from low-cost biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1, p.260–267, 2009.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2.ed. rev. **Atual**, Rio de Janeiro: 1997. 212p

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed, Rio de Janeiro: EMBRAPA-SPI, 2006. 306 p.

FERNANDES, M.B.; SKJEMSTAD, J.O.; JOHNSON, B.B.; WELLS, J.D.; BROOKS, P. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features. **Chemosphere**, v.51, n.8, p.785-795, 2003.

GUEDES, T.S.; MAGALHÃES, F.S; ROCHA, E.S.D.F. Potencial de adsorção de metais pesados por carvão de ossos bovinos. In: XXI ENTMMME – Natal-RN, novembro 2005.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino **Química Nova**, v.29, n.6, p.1226-1232, 2006.

GROENENBERG, J .E.; RÖMKENS, P.F.A.M.; COMANS, R.N.J.; LUSTER, J.; PAMPURA, T.; SHOTBOLT, L.; TIPPING, E.; DE VRIES, W. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data. **European Journal of Soil Science**, v.61, n.1, p.58-73, 2010.

HAEFELE, S.M.; KONBOON, Y.; WONGBOON, W., AMARANTE, S.; MAARIFAT, A.A.; PFEIFFER, E.M.; KNOBLAUCH, C. Effects and fate of biochar from rice residues in rice-based systems. **Field Crops Research**, v.121, n.3, p.430-440, 2011.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores IBGE. Estatística da Produção Pecuária. Setembro de 2012. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abat-e-leite-couro-ovos_201201_publ_completa.pdf. Consulta em 29/10/12.

INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W.; ZIMMERMAN, A. R. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v.101, n.22, p.8868-8872, 2010.

JHA, V.K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} . **Journal of Hazardous Materials**, v.160, n.1, p.148-153, 2008.

JIANG, M.; WANG, Q.; JIN, X.; CHEN, Z. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite Clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, n.1, p.332-339, 2009.

KAMARI, A., PULFORD, I.D.; HARGREAVES, J.S.J. Binding of heavy metal contaminants onto chitosans e An evaluation for remediation of metal contaminated soil and water. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.10, p.2675-2682, 2011.

KÄMPF, N; SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, v.30, n.6, p.401-108, 1982.

KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M.S. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, v.44, n.4, p.1247-1253, 2010.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v.447, n.7141, p.143-144, 2007.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science and technology**. Earthscan, London: 2009. 416p.

LEHMANN, J.; RILLIG, M.C.; THIES, J.; MASIELLO, C.A.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota - A review. **Soil Biology & Biochemistry**, v.43, n.9, p.1812-1836, 2011.

LIMA, I.M; BOATENG, A.A.; BOATENG, K. T. Pyrolysis of Broiler Manure: Char and Product Gas Characterization. **Industrial & Engineering. Chemistry Research**, v.48, n.3, p.1292-1297, 2009.

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; OLIVEIRA, C.V.; BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, n.3, p.291-299, 2009.

LURTWITAYAPONT, S.; SRISATIT, T. Comparison of lead removal by various types of swine bone adsorbents. **Environment Asia**, v.1, n.3, p. 32-38, 2010.

MADARI, B.E.; COSTA, A.R. da; CASTRO, L.M. de; SANTOS, J.L.S.; BENITES, V. de M.; ROCHA, A.O.; MACHADO, P.L.O. de A. Carvão vegetal como condicionador de solo para arroz de terras altas (cultivar Primavera): um estudo prospectivo. **EMBRAPA Arroz e Feijão**, n.125, 2006. 2p.

MCBEATH, A.V.; SMERNIK, R.J.; SCHNEIDER, M.P.W.; SCHMIDT, M.W.I.; PLANT, E.L. Determination of the aromaticity and the degree of aromatic condensation of a thermosequence of wood charcoal using NMR. **Organic Geochemistry**, v.42, n.10, p 1194-1202, 2011.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

MIZUTA, K.; MATSUMOTO, T.; HATATE, Y.; NISHIHARA, K.; NAKANISHI, T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. **Bioresource Technology**, v.95, n.2, p.255-257, 2004.

- MOHAN, D.; RAJPUT, S.; SINGH, V.K.; STEELEB, P.H.; P. JR, CHARLES U. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.188, n.2, p.319-333, 2011.
- MORENO-CASTILLA, C.; LOPEZ-RAMON, M.V.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v.38, n.14, p.1995-2001, 2000.
- NOVOTNY, E.H.; AUCCAISE, R.; VELLOSO, M.H.R.; CORRÊA, J.C.; HIGARASHI, M.M.; ABREU, V.M.N.; ROCHA, J.D.; KWAPINSKI, W. Characterization of phosphate structures in biochar from swine bones. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.47, n.5, p.672-676, 2012.
- NRIAGU J.O., Lead orthophosphates-IV formation and stability in the environment, **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.38, n.6, p.887-898, 1974.
- PENG, X; YE, L.L.; WANG, C.H. ZHOU, H.; SUN, B. Temperature and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. **Soil & Tillage Research**, v.112, n.2, p.159-166, 2011.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, n.2, p.279-288, 2001.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; ANDERSON, S.J.; LIMA, J.M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostra de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **R. Bras. Ci. Solo**, v.28, n.2, p.377-384, 2004.
- PRINS, M.J.; PTASINSKI, K.J., JANSSEN, F.J.J.G. Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.77, n.1, p.35-40, 2006.
- REZENDE, E.I.P. de; MANGONI, A.P.; MESSERSCHMIDT, I.; MANGRICH, A.S; NOVOTNY, E.H; VELLOSO, M.H.R. **Pyrolysis Parameters Evaluation in the Biochar Preparation Process**. In: Proceedings of XV IHSS Meeting of the International Humic Substances Society, v.3, p.274-277, 2010.
- RIEUWERTS, J.S.; ASHMORE, M.R.; FARAGO, M.E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the Total Environment**, v.366, n.3, p.864-875, 2006.
- RODRIGUES, R.F.; TREVENZOLI, R.L.; S.ANTOS, L.R.G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, n.1, p.21-26, 2006.
- SHRESTHA, G.; TRAINA, S. J.; SWANSTON, C.W. Black carbon's properties and role in the environment: A comprehensive review. **Sustainability**, v.2, n.1, p.294-320, 2010.
- SILVA, M.A.G.; MUNIZ, A.S.; NODA, A.Y.; MARCHETTI, M.E.; MATA, J.D.V.; LOURENTE, E.R.P. Metodologias e eficiência de extratores para zinco, cobre, ferro e manganês. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.31, n.3, p.537-545, 2009.

SINGH, B.; GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Minerals**, v.26, n.4, p.463-472, 1991.

SMICIKLAS, A. ONJIA; S. RAICEVI, D.; JANACKOVI, M. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, n.2, p.876-884, 2008.

SOHI, S.; LOPEZ-CAPEL, E.; KRULL, E.; BOL, R., Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs. **CSIRO Land and Water Science Report**, 2009. 64p.

TRAINA, S.J.; LAPERCHE, V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. (Colloquium Paper) **Proceedures of National Academy of Sciences of United States of America**, v.96, n.7, p.3365-3371, 1999.

UCHIMIYA, M.; LIMA, I.M.; KLASSON, K.T.; WARTELLE, L.A.H. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. **Chemosphere**, v.80, n.8, p.935-940, 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. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n.9, 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, n.6, p.2501-2510, 2011.

VERHEIJEN, F.G.A., JEFFERY, S., BASTOS, A.C., VAN DER VELDE, M., AND DIAFAS, I. **Biochar application to soils - A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions**. EUR 24099 EN, Luxembourg: Office for the Official Publications of the European Communities, 2009. 149 p.

VILAR, C.C.; COSTA, A.C.S.; HOEPERS, A.; SOUZA JUNIOR, I.G. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **R. Bras. Ci. Solo**, v.34, n.4, p.1059-1068, 2010.

WANG, S.; TSAI, M.; LO, S.; TSAI, M.. Effects of manufacturing conditions on the adsorption capacity of heavy metal ions by Makino bamboo charcoal. **Bioresource Technology**, v.99, n. 15, p. 7027–7033, 2008.

WHITTING, L.D.; ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques In: Klute, A. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part I. Physical and mineralogical methods**. Madison: American Society of Agronomy, 2.ed., p. 331-362, 1986.

WILSON, J.; PULFORD, I.; THOMAS, S. Adsorption of heavy metals by natural charcoal: Its potential as a water treatment cleanup. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/Manuscripts/wilsonj.pdf>. Acesso em 02/08/12.

YANG, Y.; SHENG, G. Enhanced Pesticide Sorption by Soils Containing Particulate Matter from Crop Residue Burns. **Environmental Science & Technology**, v.37, n. 17, p.3635-3639, 2003.

YAO, Y.; GAO, B.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A.R.; CAO, X.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; YANG, L. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. **Bioresource Technology**, v.102, n.10, p.6273-6278, 2011.

YUAN, J.; XU, R.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v.102, n.3, p.3488-3497, 2011.

ZAGO, J. (2010) Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Brasília, DF. 182 p.

4 CAPÍTULO 3

**Avaliação do efeito da adição de carvões ativados sobre a disponibilidade de chumbo
em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico**

Avaliação do efeito da adição de carvões ativados sobre a disponibilidade de chumbo em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico

4.1 RESUMO

O chumbo (Pb) não é essencial ou benéfico aos organismos, sendo tóxico mesmo em baixas concentrações, e o risco ao ser humano pode ser minimizado pela adição ao solo de materiais como os carvões ativados. Para avaliar o seu uso na redução do Pb no solo, carvões ativados, vegetal (CV) e de ossos (CO), nas doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 10 % foram adicionados ao LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef), e determinados a densidade global, a área superficial específica, os teores de Pb remanescente (Pbrem) e retido (Pbret), e os teores retidos e extraídos sucessivamente a vácuo com H₂O, KCl 1 mol L⁻¹ e Mehlich-1. Para verificar o efeito do tempo nas interações do solo com o metal pesado, avaliaram-se os teores de Pb extraíveis em Mehlich-1 e a variação no pH e carga do LVef contaminado com Pb e tratado com 5 % de CV ou CO, entre 3 e 120 dias. O Pbrem foi reduzido nas doses acima de 7,5 %, e de Pbret aumentou nas doses acima de 5 % de CV. Todas as doses de CO reduziram o Pbrem, mas não houve variação no Pbret. Na extração sucessiva, não houve efeito significativo das doses de CV ou CO no teor de Pb extraído acumulado. O CV aumentou a fração solúvel e reduziu a fração fortemente retida, sem efeito sobre a fração trocável. O CO reduziu a fração solúvel e a trocável, e aumentou a fração fortemente retida. Na dose de 5 % de CV ou de CO, houve tendência de aumento no teor de Pb extraído do solo contaminado em função do tempo, e apenas os tratamentos com CV reduziram o teor de Pb extraível em relação ao solo. A adição de Pb e dos carvões modificou o pH e a carga superficial do LVef, tendendo este efeito a se reduzir com o tempo. Concluiu-se que a dose do carvão ativado a ser utilizada na remediação do Pb pode variar em função das características tanto do solo como do carvão, sendo a extração do Pb afetada pelo tempo de tratamento.

Palavras-chave: Remediação do solo. Extração sucessiva. Carvão ativado.

Evaluation of the activated charcoals addition effect reducing lead availability to
a ferric RED LATOSOL

4.2 ABSTRACT

Lead (Pb) is not essential or beneficial to organisms, being toxic even at low concentrations and its risk to humans can be minimized by the soil addition of materials like activated carbons. Intending to evaluate their use in the Pb in a soil, activated carbons, by vegetable (CV) and bone (CO) sources, at doses of 2.5, 5.0, 7.5 and 10 % were added to the entroferric Red Latossol (LVef) and bulk density, specific surface area, the remaining (Pbrem) and retained (Pbret), and the soil Pb retained and successively extracted with H₂O, KCl 1 mol L⁻¹ and Mehlich-1 were evaluated. To check the effect of time on the interaction between the soil and the heavy metal it was evaluated the level of extractable Pb in Mehlich-1, the pH and charge variation in a Pb contaminated LVef, treated with 5% CO or CV, and evaluated between 3 and 120 days. The Pbrem was reduced at doses above 7.5%, and Pbret increased above 5% of CV. All doses of CO reduced Pbrem, but there was no change in Pbret. In successive extraction, there was no significant effect of dose on the CV or CO content of accumulated extracted Pb. The CV increased the soluble fraction and decreased the strongly retained, with no effect on the exchangeable fraction. The CO decreased the soluble and exchangeable, and increased the fraction strongly retained. At a dose of 5% CV or CO, the content of Pb extracted from the contaminated soil as a function of time tended to increase, and only the treatment with CV reduced Pb content extraction from the soil. Adding CV and CO addition changed the pH and soil charge tends to decrease with time. It was concluded that the dose of activated carbon to be used in the remediation of Pb contaminated soil may vary depending on the soil and activated charcoal characteristics, and Pb extraction is affected by the time of treatment.

Keywords: Soil remediation. Successive extraction. activated carbon.

4.3 INTRODUÇÃO

O chumbo (Pb) é um metal de ocorrência natural na crosta terrestre. Embora possa ser encontrado no ar, água ou sedimentos, o solo é considerado o seu reservatório. No ecossistema, é considerado o elemento que causa maior dano por toxicidade aos animais e é um dos mais tóxicos para plantas superiores e microorganismos.

A disponibilidade de um elemento no solo depende das suas propriedades, especialmente pH, teor e tipo de matéria orgânica, minerais de argila e óxidos de ferro, manganês e alumínio, bem como do seu estado de oxidação e redução. Estas propriedades, por sua vez, determinam processos de retenção dos metais, principalmente, a troca catiônica, a adsorção específica, a co-precipitação e a formação de complexos com a matéria orgânica.

Uma das formas de se alterar as propriedades do solo e, conseqüentemente, reduzir a disponibilidade de Pb seria através da adição de materiais como fosfatos e carbonatos. Além disso, uma das formas de se avaliar a ação dos tratamentos baseados em fosfato, atualmente utilizada, é através do seu potencial na redução da biodisponibilidade do Pb.

Embora o carvão de ossos, rico em fosfato e carbonato, apresente potencial para a remediação de metais pesados em solos, pesquisas mais detalhadas são necessárias para determinar a taxa de aplicação do mesmo, de acordo com as especificidades do local contaminado, bem como, para explicar a sua resposta na retenção de Pb.

O biochar, ou carvão vegetal ativado, também possui aplicação na remediação de metais do solo. Entretanto, há muitas lacunas na pesquisa, dado a heterogeneidade do solo e à falta de técnicas de monitoramento do biochar neste ambiente.

Com a intenção de contribuir para a segurança de uso dos carvões na remediação de áreas contaminadas com chumbo, estabeleceu-se a hipótese de que o carvão vegetal ativado pode reduzir o teor de chumbo disponível do solo, da mesma forma que o carvão de ossos ativado, e que esta redução aumente com o passar do tempo.

Os objetivos deste trabalho foram avaliar o efeito da adição de carvões ativados sobre a disponibilidade de chumbo do solo previamente contaminado, utilizando métodos diversos de extração; determinar os mecanismos atuantes nas reações entre os carvões e o solo contaminado; estabelecer a dose dos carvões a serem adicionadas ao solo, visando reduzir a disponibilidade de Pb e, finalmente, avaliar o efeito do tempo sobre a disponibilidade do chumbo no solo tratado com os carvões ativados.

4.4 REVISÃO DE LITERATURA

Considerando o solo como um sistema dinâmico, a quantidade de chumbo em solução, na forma iônica ou complexada, será determinada pelas entradas e saídas devidas aos seus componentes (volatilização, atividade da biomassa microbiana, complexação pelo húmus, perdas por lixiviação, co-precipitação, intemperismo dos minerais e sorção em colóides organo-minerais (ALLOWAY, 1995).

4.4.1 Tratamento *in-situ* na redução da disponibilidade do chumbo em solos

A redução do risco de contaminação do ser humano por metais pesados, seja pela ingestão direta de solo, água ou de alimentos, passa pela redução da sua disponibilidade. Esta redução pode ocorrer através da remoção do solo para posterior tratamento *ex situ*, ou através de utilização de práticas *in situ*.

Quando a área contaminada é restrita, pode ser viável o tratamento *ex situ*. Entretanto, comumente a área contaminada por metais pesados é extensa, o que envolveria a necessidade de remoção de centenas ou milhares de toneladas de solo para tratamento, tornando esta prática economicamente inviável.

Assim, considerando a maior viabilidade de tratamento *in situ*, vários pesquisadores (BOONAMNUAYVITAYA et al, 2004; ALVARENGA et al, 2009; BEESLEY e MARMIROLI, 2011) têm realizado trabalhos para demonstrar a capacidade de alguns materiais, quando adicionados ao solo, reduzir a biodisponibilidade dos metais no solo.

Entre as pesquisas que testam o uso de resíduos orgânicos na remediação de metais no solo (ALVARENGA et al., 2009), BROWN et al. (2004) avaliaram a redução de biodisponibilidade de Pb, Zn e Cd no solo através de métodos *in vitro*, pela absorção em plantas e na alimentação de ratos. No estudo alimentar, o acréscimo de 1 % de P e composto resultaram na redução de 26 % na concentração de Pb nos tecidos dos ratos, e o de Fe + SFT representou 39 % de redução.

Na extração *in vitro*, o tratamento com P na forma de H₃PO₄ promoveu a maior redução na Pb disponível entre todos os tratamentos a pH 2,2, com 66 % de redução, comparado com 39 % do composto e 50 % no Fe + SFT. Entretanto, os tratamentos com composto e Fe + SFT, submetidos à extração a pH 1,5, não apresentaram redução, enquanto

que o tratamento com P na forma de H_3PO_4 foi o mais eficiente em reduzir a absorção de Pb, Zn e Cd pelas plantas.

Num estudo conduzido por HETTIARACHCHI et al. (2001), avaliou-se o efeito do tempo na eficácia de tratamento do solo contaminado com fosfatos, a fim de testar a viabilidade no longo prazo desta abordagem de remediação. Eles observaram que a cristalização da piromorfita recém-formada pode resultar em reduções adicionais na biodisponibilidade Pb.

Neste estudo, a biodisponibilidade do Pb foi pouco influenciada pelo tempo, e os resultados foram semelhantes para todas as fontes de fosfato. A falta de um efeito do tempo sugeriu que, possivelmente, as reações entre o Pb do solo e o P ocorreram dentro dos três primeiros dias da incubação, e mudou pouco, depois. Por outro lado, observaram que mudanças no pH do solo ou outros fatores podem agir para aumentar a biodisponibilidade Pb ao longo do tempo.

COTTER-HOWELL (1996) e CHEN et al. (2009) também verificaram que a adição de fosfatos em solos contaminados com Pb pode interferir na sua biodisponibilidade, demonstrando que diferentes fontes de fosfato foram capazes de reduzir a concentração de Pb em raízes e parte aérea de plantas, variando conforme a fonte e a dose aplicada. Isto comprovou o fato de que a espécie do fosfato é importante para reduzir esta biodisponibilidade.

As razões que levam a diferentes efeitos na remediação pode envolver diversos mecanismos de imobilização do Pb no solo, entre eles, adsorção/desorção, precipitação e modificação na rizosfera. O principal mecanismo de estabilização de Pb por fosfato (NRIAGU, 1974; COTTER-HOWELL, 1996) foi a formação da piromorfita $(Pb_5(PO_4)_3X)$, em que $X = Cl, OH, F$.

Segundo COTTER-HOWELL (1996), a espécie mais estável foi a CP, seguida por HP e FP. Porém, considerando que no solo havia a presença conjunta de fosfato, sulfato, carbonato e cloreto, o mesmo determinou que CP fosse a espécie de mineral de Pb mais estável na faixa de pH entre 3 e 11.

Embora o número de estudos sobre tratamento à base de fosfatos em solos contaminados seja grande, ainda há muitas questões sem resposta sobre a sua viabilidade *in situ* e sustentabilidade ambiental.

A questão-chave na escolha deste método de remediação depende da sua maior ou menor sustentabilidade econômica e ambiental. Assim, o investimento no estudo do efeito e

dos detalhes da engenharia de um esquema de tratamento só é aceitável se for potencialmente viável financeiramente em escala de campo, e não comprometer, de outras formas, o meio ambiente.

Também, é importante que o método escolhido permita reduzir os níveis do contaminante abaixo do preconizado legalmente. Além disso, os mecanismos e a cinética da imobilização ou remoção do contaminante precisam ser estabelecidos, de modo a prever seu efeito, no curto e longo prazo, sob diferentes condições (CHRYSOUCHOU et al., 2007).

As fases sólidas como fosfatos podem ser mais efetivos para indisponibilizar o chumbo no longo prazo (MARTINEZ, 1998). PIERANGELI et al. (2004), verificaram que o pré-tratamento do solo com P proporcionou aumento na adsorção de Pb.

A aplicação de apatitas em solos contaminados com Pb promoveu a redução de Pb^{2+} da solução aquosa do solo, formando piromorfitas, com estabilidade geoquímica (PIERANGELI et al., 2004). No entanto, também ressaltaram o necessário monitoramento do Pb disponível nestes solos, em função de alterações químicas que podem neles ocorrer (MENDES et al., 2006).

Assim, embora se reconheça que o P pode imobilizar o Pb no solo, ainda não se pode provar isso definitivamente, em muitos casos, em função de alterações que podem ocorrer pela ação do tempo. Considerada esta realidade, é legítimo questionar se há suporte, atualmente, para o tratamento do solo com P (CHRYSOUCHOU et al., 2007) visando a remediação.

4.4.1.1 Utilização do carvão vegetal

O carvão produzido através de incêndios ou através de processamento de resíduos (biochar), aplicado ao solo, passa por um processo inicial de oxidação não biológica, que possibilita o aumento significativo na capacidade de adsorção, possivelmente, pelo aumento dos grupamentos carboxílicos (CHENG et al., 2006).

Quando o biochar é aplicado no solo, ocorrem mudanças na sua estrutura, densidade, distribuição de poros, retenção de água e nutrientes, cor, CTC, pH, compactidade, salinidade e outras, influenciando de forma significativa os processos que nele ocorrem como adsorção de moléculas orgânicas, retenção de nutrientes e metais pesados e sua disponibilidade ou lixiviação, afetando, por sua vez, a biota do solo. O grande interesse advém do fato que o

biochar pode ser produzido com recursos de biomassa amplamente disponíveis para ser aplicado ao solo, com baixos custo e impacto ambiental, tornando-se interessante como estratégia de mitigação ou remediação de poluentes ambientais comuns.

O biochar possui efeito tampão (CHEN et al., 2011) e pode influenciar as propriedades químicas e físicas do solo inteiro, tais como: teor de água, aeração ou pH. YUAN et al. (2011) estudaram os produtos alcalinos de biochar produzidos de palha de canola, milho, soja e amendoim a diferentes temperaturas de pirólise, verificando que a alcalinidade e o pH aumenta com a temperatura.

No entanto, está claro que os dados atuais sobre as alterações nas propriedades do solo após adições biochar são apenas a estimativa das mudanças pontuais que efetivamente ocorrem, não representando mudanças distintas que possam ocorrer no solo à sua volta.

De qualquer maneira, todas as alterações, induzidas pelo biochar, serão mais pronunciadas próximo a sua superfície. Alguns efeitos podem só ocorrer em torno de partículas biochar, tais como: absorção de nutrientes, de matéria orgânica e criação de micro-locais no solo, chamados de "biochar-esfera" (LEHMANN et al., 2011).

Em um estudo de LIMA et al. (2009), biochar de esterco de frango pirolisado mostrou elevada capacidade de adsorção para íons metálicos, excedendo a capacidade de outros biochars feitos a partir de matérias-primas tradicionais, como carvão, madeira, coco e conchas. Os autores mostraram, ainda, que a pirólise lenta de esterco de frango aprisiona íons fosfato dentro da matriz de carbono, que contribui significativamente nos fenômenos de adsorção entre as espécies carregadas. Ademais, mostraram que a pirólise lenta de esterco de frangos de corte poderia fornecer um biochar com maior capacidade de adsorver íons metálicos.

Há evidências de que o carvão vegetal (*charcoal*) no solo afeta a dinâmica dos metais no solo (Mizuta et al., 2004). BAKER et al. (2011), estudando o carvão vegetal natural no solo, proveniente de incêndios em áreas de mineração, concluíram que a concentração de Pb e outros elementos no carvão vegetal é, aparentemente, controlada pelas reações no próprio carvão que são independentes de processos do solo. Através destes resultados, confirmaram que este tipo de carvão pode afetar a distribuição dos elementos no solo, e que suas associações no carvão dependem das condições no solo e dos elementos presentes.

Embora o uso de biochar ou substâncias semelhantes, como condicionador de solo e para outros usos, tenha sido relatado em diversos países e há tempos remotos (LEHMANN e

JOSEPH, 2009), o fato é que o uso na remediação de metais pesados e na redução da sua biodisponibilidade no solo é recente.

Resultados contrastantes encontrados no uso do biochar produzido a baixa temperatura de pirólise (a partir de diferentes fontes de biomassa) e diferentes solos (UCHIMIYA et al., 2011), sugerem que o conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio são particularmente eficazes para a estabilização de metais pesados em solos ácidos, com baixos teores de carbono orgânico.

Investigando a mobilidade de Cu, Cd e Ni utilizando biochar em solos, UCHIMIYA et al. (2010) observaram que o incremento de materiais ricos em carbono, independentemente da fonte de biomassa e das condições de pirólise, promove maior imobilização de Cu^{2+} , sendo Ni^{2+} o menos imobilizado, no solo alcalino. Estes resultados sugeriram que a fração orgânica do biochar possui teor elevado de radicais do tipo carboxila, podendo imobilizar o Cu^{2+} retidos pelo solo alcalino, e que a imobilização de metais pesados depende fortemente dos tipos de contaminante e do solo (especialmente da composição da matéria orgânica natural, pH e CTC).

Em outro experimento, UCHIMIYA et al. (2011) avaliaram a retenção de Pb, Cu, Ni e Cd no solo, utilizando biochar de resíduos de algodão lavados com ácido. Eles verificaram que o aumento do pH pela adição de carvão básico ao solo aumentou a imobilização dos metais pesados, porém com liberação de prótons muito menor que a concentração de metais imobilizados, mostrando que, com o aumento da quantidade de carvão no solo, a imobilização por troca catiônica foi superada por outros fatores, como precipitação.

Analisando a capacidade de adsorção do biochar, produzido pela pirólise da madeira a 450 °C e palha de milho a 600 °C, para a remoção de Cu e Zn em solução aquosa, CHEN et al. (2011), observaram que os dados de adsorção foram bem descritos pela isoterma de Langmuir. A análise termodinâmica realizada sugeriu que a adsorção foi um processo endotérmico e não ocorreu de forma espontânea. Apesar da adsorção de Cu ter sido apenas marginalmente afetada por Zn, ocorreu competição do Cu com o Zn, pelos sítios de ligação de Cu e Zn. Os resultados deste estudo indicaram que o biochar produzido a partir de resíduos vegetais, ou resíduos agrícolas, pode atuar como superfície sorvente eficaz.

Em um estudo realizado através de colunas de lixiviação, BEESLEY e MARMIROLI (2011) comprovaram que o biochar pode reduzir rapidamente a mobilidade de contaminantes como Cd e Zn em sistemas de solo contaminado. Em termos ambientais, este estudo permitiria visualizar o uso de biochar para ajudar na intercepção, retenção e redução da

migração de elementos tóxicos para as águas subterrâneas ou a sua implantação em solos jovens rasos contaminados, para reduzir a transferência de metais solo-planta na rizosfera.

Apesar de haver um potencial considerável para a utilização do biochar na agricultura e na remediação ambiental, alguns aspectos precisam ser considerados.

De acordo com um experimento realizado por HAEFELE et al. (2011), na aplicação de biochar derivado de casca de arroz carbonizado em solo arenoso, houve o rápido incremento do teor de carbono em camadas profundas do solo, indicando a mobilidade do biochar em profundidade. Isso indica a necessidade de analisar com cuidado a aplicação do biochar nestes solos, pois metais pesados adsorvidos poderiam ser carregados em profundidade, o que poderia se tornar inconveniente num processo de remediação de áreas contaminadas, pelo carreamento e contaminação da água em profundidade.

A irreversibilidade da aplicação biochar ao solo tem implicações para o seu desenvolvimento, pois, uma vez que o biochar seja aplicado aos solos, é praticamente impossível remover. Esta irreversibilidade não tem que ser um impedimento de utilizar o biochar no solo, porém, deve motivar à avaliação cuidadosa, caso a caso, de seus impactos, apoiada por um conjunto de evidências científicas que representem o gerenciamento das condições do solo-clima-ambiente (VERHEIJEN et al., 2009).

UCHIMIYA et al. (2011) observam que, no longo prazo, a eficácia do biochar como adsorvente de metais pesados deve ser considerada em conjunto com a sua resistência à degradação no solo. Embora o comportamento agrícola esteja bem estabelecido (MADARI et al., 2006), pouco se sabe sobre o intemperismo físico e químico do biochar ao longo do tempo. Isso tem implicações para a sua solubilização, lixiviação, translocação através do perfil do solo e em sistemas de água, bem como, interações com outros componentes do solo (incluindo contaminantes).

Até agora, a perda e a mobilidade ambiental do biochar foram mal quantificados, e tais processos continuam a ser mal compreendidos (VERHEIJEN, 2009).

Um dos resíduos mais comuns no mundo é a casca de arroz, e pode ser utilizado como precursor para o preparo de biochar ativado. O biochar preparado a partir da casca de arroz foi avaliado quanto às suas características e efeitos nas propriedades do solo, quando variaram as condições de temperatura e tempo de carbonização, e concluiu-se que quanto maior a temperatura e o tempo de carbonização maior o efeito sobre o tempo de residência no solo e sua capacidade de troca catiônica (PENG et al., 2011).

Há a possibilidade de que nem todos os sítios ativos da superfície do carvão reajam com o chumbo no solo. CHEN et al. (2011) observaram, na reação de doses crescentes de carvão em meio líquido, a ocorrência do efeito de agregação entre partículas que reduz a quantidade de sítios de ligação disponíveis para reter metais em solução, embora o aumento da dose represente o aumento da quantidade de metal adsorvida em função do simples aumento da quantidade total de sítios de troca.

A visão da pesquisa atualmente concentra-se em propriedades do solo em geral, pelas limitações analíticas, sendo inadequada para promover a melhor compreensão de efeitos biochar no solo e ajudar a compreender qual a influência do biochar no solo como um todo. Ainda se desconhecem quais são os componentes críticos do solo e as características influenciadas por suas propriedades de superfície, envolvendo a dinâmica solo-planta.

É preciso, também, desenvolver materiais que sirvam como padrão para as propriedades dos diferentes biochar, que poderiam acelerar o ganho de conhecimento e assegurar a comparabilidade entre os métodos de investigação (LEHMANN et al., 2011).

4.4.1.2 Utilização do carvão de ossos

Devido à preocupação com a retirada de poluentes e metais pesados da água para consumo direto, em águas residuárias ou no solo, associada ao fator econômico, tem-se desenvolvido várias pesquisas com a produção de carvão de diferentes materiais e resíduos de origem agrícola ou industrial. Entre eles, o de ossos (NOVOTNY et al., 2012), que são abundantes e de baixo custo.

Quando o objetivo é utilizar estes resíduos carbonizados para adsorção de metais, pode haver o tratamento térmico prévio dos mesmos, em baixa temperatura e na ausência de ar (pirólise), formando carvão de origem animal (CHEN et al., 2006).

O carvão assim produzido vem sendo estudado como condicionador de solo (HAEFELE, 2011), e tem demonstrado que pode agir, direta e indiretamente, na mobilidade dos metais do solo através da alteração nas suas propriedades (PENG et al., 2011).

4.4.1.3 Efeito do carvão de ossos no pH de soluções e do solo

Apesar dos resultados mostrarem a alteração do pH das soluções com a adição de chumbo, este efeito parece ser diferente nos solos.

CHEN et al. (2006) observaram que a adição do CO ao solo resultou em redução na quantidade de Pb trocável, mas não alterou significativamente o pH do solo em relação à testemunha, após 85 dias de incubação (incluindo os 25 dias iniciais sem planta e os últimos 60 dias com planta). Neste estudo, os valores de pH do solo de cada tratamento eram apenas ligeiramente maiores do que a do tratamento controle sem aplicação, exceto em maiores taxas de aplicação.

Em outro experimento conduzido por HAO et al. (2010), com diversas doses de CO no solo, após 1 mês de incubação, apenas o maior tratamento com 5% de CO aumentou significativamente o pH do solo, comparado ao controle, enquanto todos apresentaram este efeito após 2 meses, com diferença significativa entre os tratamentos. O pH também aumentou gradualmente com o aumento da dose de CO e com o tempo de incubação.

Depois de 3 meses, houve aumento significativo do pH do solo em todos os tratamentos, inclusive no controle, demonstrando que a adição do carvão de ossos pode aumentar o pH do solo.

No tratamento 5% de CO, o pH do solo com 2 meses de incubação foi menor que os de 1 e 3 meses, o que pode ser devido à liberação do PO_4^{3-} resultante da dissolução de fosfatos do carvão de ossos aplicado. De acordo com este estudo, a formação de piromorfita pareceu ter sido o mecanismo predominante na imobilização do Pb no solo, reduzindo sua biodisponibilidade. Isto estaria de acordo com CHEN et al. (2006), que utilizaram a difratometria de raios-X (DRX) para verificar o efeito do carvão de ossos na imobilização de Pb do solo.

A análise das mudanças mineralógicas resultantes da aplicação de carvão de ossos, usando DRX, mostrou a formação *in situ* de fosfato de chumbo ($\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) e hidroxiapatita ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 85 dias após a aplicação. Segundo este estudo, o fosfato viria da liberação de P de HA, maior componente do carvão de ossos (CHEN et al., 2006).

4.4.1.4 Efeito da hidroxiapatita na imobilização do chumbo

Para compreender melhor o efeito da aplicação de carvão de ossos ao solo, na redução da disponibilidade de Pb, é importante conhecer os mecanismos relacionados à hidroxiapatita (HA), seu maior componente.

Considerando a importância do pH já mencionada, CHEN et al. (2007) verificaram que o pH do solo, contaminado com metais pesados, diminuiu em todos os tratamentos depois de 90 dias, mas aumentou com a adição de HA natural, o que pode ser devido ao carbonato de cálcio (CaCO_3), que lhe confere propriedades alcalinas.

Uma vez que o pH é um dos mais importantes parâmetros que afetam a biodisponibilidade do metal para as plantas, o aumento do pH do solo no tratamento de HA foi um mecanismo adicional de redução do Pb biodisponível, mas o principal foi a formação da piromorfita *in situ* após a aplicação da HA.

4.4.1.5 Aplicação do carvão de ossos

Tendo em vista a necessidade de avaliar o efeito da aplicação de CO no solo, considerando o tempo de incubação, podem-se montar experimentos em reatores que permitam controlar as variáveis de modo adequado. Chen et al. (2007) utilizaram frascos de polietileno contendo 1 kg de solo, tratado com CO, nos quais foi mantido o conteúdo de água de aproximadamente 20%, com água deionizada, repostada de acordo com a perda de água em função de peso, e mantida a incubação em temperatura entre 18 e 25 °C.

HETTIARACHCHI et al. (2001), avaliando a aplicação de fontes de fosfato na imobilização de Pb no solo, adicionaram as diversas fontes ao solo contaminado e misturaram vigorosamente, aplicando água deionizada na proporção gravimétrica de 20%, cobrindo os frascos contentores de modo a garantir a oxigenação e minimizar a perda de água. A água foi repostada após um mês, até 20%, novamente.

HAO et al., (2010), realizaram um experimento utilizando um solo contaminado com Pb, numa câmara termostática, com quatro tratamentos: controle sem CO; solo com 1% de CO (1CO); solo com 2% de CO (2CO) e solo com 5% de CO (5CO), com nove repetições. Os potes foram preenchidos com 100g de solo contendo as doses de CO e incubados por 1, 2 e 3

meses. A umidade foi mantida em 70% da capacidade de retenção de água, e a temperatura a aproximadamente 25 °C, repondo diariamente a massa de água perdida.

4.5 MATERIAL E MÉTODOS

4.5.1. Tratamento do solo com CV e CO

Um ensaio preliminar foi realizado visando avaliar a homogeneidade da mistura do CV e do CO, colocando a mistura em solução com água em copos de polietileno.

A partir das observações, amostras com 250 g, compostas pela mistura de solo (LVef) + CV; e solo + (CO), foram produzidas com doses equivalentes a 2,5, 5,0, 7,5 e 10 % de cada um destes materiais ao solo. Os tratamentos se constituíram, então, por: solo sem mistura (testemunha); com CV adicionado ao solo (2,5 CV, 5 CV, 7,5 CV e 10 CV) e, finalmente, com CO adicionado ao solo (2,5 CO, 5 CO, 7,5 CO e 10 CO). Estas proporções foram escolhidas com base na simulação da aplicação de doses equivalentes a 25, 50, 75 e 100 t ha⁻¹ de CV ou CO incorporadas ao solo em condições de campo, estimando a densidade do solo como unitária ($d = 1 \text{ g cm}^{-3}$), na profundidade de 10 cm.

Cada tratamento foi, então, transferido para gral de porcelana, onde foi adicionada lentamente água deionizada e misturada, com espátula de polietileno, até formar uma pasta saturada homogênea. Esta pasta foi levada para secar em estufa com circulação de ar forçada a 65 °C até atingir o ponto de umidade de máxima friabilidade.

Os materiais secos foram triturados e passados em peneira de solo de malha 2 mm. Depois de peneirados, retornou-se à estufa para completar a secagem, até apresentarem peso constante, e foram armazenados em sacos de polietileno, em local fresco e seco.

4.5.2 Determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e da frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD})

Para determinação da susceptibilidade magnética, 10 cm³ das amostras dos tratamentos foram acondicionadas em porta-amostras de polipropileno, previamente tarados e a massa das amostras determinada. A susceptibilidade magnética por unidade de massa ($\chi = 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) foi determinada utilizando-se um aparelho modelo Bartington MS2 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado ao sensor MS2B, calibrado para leitura no sistema de unidades centímetro-grama-segundo (CGS).

A susceptibilidade magnética por unidade de massa foi determinada em baixa frequência (χ_{BF}), utilizando os valores da massa da amostra (m) e da leitura da susceptibilidade magnética volumétrica (k = adimensional), através da equação:

$$\chi_{BF} = [(k \times 10) \text{ m}^{-1}] \quad (\text{Eq. 5})$$

A frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) foi medida utilizando os valores de susceptibilidade em alta frequência (χ_{AF}) e baixa frequência (χ_{BF}), através da equação (DEARING, 1994):

$$\chi_{FD} (\%) = 100 [(\chi_{BF} - \chi_{AF}) \chi_{BF}^{-1}] \quad (\text{Eq. 6})$$

4.5.3. Determinação da densidade global (Dg)

A determinação da densidade global foi realizada acondicionando cada tratamento em um frasco de 10 cm³ de capacidade, e compactando-o através de seguidas batidas do fundo contra uma superfície, até não haver mais a mudança no volume. A massa correspondente foi, então, determinada em balança analítica. O cálculo foi:

$$Dg = \text{massa} / \text{volume} \quad (\text{Eq. 7})$$

4.5.4 Determinação da área superficial específica (ASE) pelo método BET

Cerca de 5 g dos tratamentos foram previamente secas e mantidas em estufa a 105 °C, sendo transferidas para o porta-amostras apenas no momento da análise. A área superficial específica externa (ASE) dos tratamentos foi determinada pelo método BET, utilizando equipamento da marca Quantachrome - Quantasorb Surface Area Analyser, operando com mistura 30/70 dos gases N₂/He. Com base nos valores da ASE determinados para o CV e CO, também foram calculados os valores esperados de ASE para os tratamentos, com base no percentual de CV e CO adicionados.

4.5.5 Determinação do Pb remanescente e retido

Considerando que o Pb apresenta comportamento similar ao do P no solo (VILAR, 2005), procedeu-se a um ensaio com o objetivo de verificar a quantidade de Pb remanescente em solução e a quantidade retida na massa do solo e dos tratamentos (EL-HENDAWY, 2009).

Para tal, utilizou-se o método descrito por ALVAREZ (2000), modificado, para determinação de Pb remanescente (Pb_{rem}). Assim, aproximadamente 5 cm³ dos tratamentos foram pesados e transferidos para erlenmeyers de 125 mL de capacidade, e adicionados 50 mL de solução de Pb em KNO₃ 0,01 mol L⁻¹, com concentração de 1000 mg L⁻¹ de Pb, com duas repetições e branco analítico.

Os frascos foram agitados em mesa agitadora orbital a 160 rpm por 1 h. Após 2 h de repouso, o sobrenadante foi filtrado em papel de filtro quantitativo e imediatamente feita a leitura do teor de Pb em espectrofotômetro de absorção atômica.

O chumbo remanescente (Pb_{rem}) foi definido pela relação entre a concentração do elemento na solução e a massa de solo amostrada, e o resultado expresso em mg kg⁻¹ de solo. A quantidade de chumbo retida foi calculada pela diferença entre a quantidade do metal adicionada e a quantidade determinada na solução de equilíbrio (PIERANGELI et al., 2004).

4.5.6 Determinação dos teores de chumbo retido e extraído por extração sucessiva

O objetivo da extração sucessiva foi verificar a energia de ligação do chumbo no solo tratado com CV ou CO e identificar os processos de retenção envolvidos. Esta identificação é determinante para avaliar a utilização destes materiais na redução da disponibilidade de Pb no solo contaminado com Pb.

Neste ensaio, aproximadamente 1 g de cada tratamento, com cinco repetições, foi transferido para seringas porta-amostra de polipropileno de 60 mL de capacidade, dotadas de filtros com aproximadamente 0,6 g produzidos com discos de celulose cortados com vazador de ferro a partir de folhas de celulose da empresa Votorantim.

Estes porta-amostras foram acoplados a seringas extratoras e montados em extrator mecânico à vácuo (Centurion International, Inc. Mod. 24). Sobre o porta-amostra foi instalada uma seringa como depósito de solução, conforme instruções do fabricante.

Nos extratos resultantes, determinou-se os teores de Pb por espectrofotometria de absorção atômica em espectrofotômetro modelo GBC 932 – AA, utilizando chama de acetileno.

4.5.6.1 Tratamento das amostras com chumbo

Em cada seringa contendo os tratamentos foram colocados 20 mL de solução de KNO_3 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com concentração de 1000 mg L^{-1} de Pb, e acionado o extrator com regulagem para extração rápida, até restar aproximadamente 1 cm de solução acima da amostra e, então, desligado.

Após 4 h de reação, 30 mL da mesma solução foram colocados na seringa porta-solução e o extrator mecânico acionado, com regulagem para 16 h de extração.

Após o término da extração, os extratos foram transferidos para frascos de vidro âmbar previamente tarados, o pH medido e os frascos com solução pesados. Cada seringa porta-amostra também foi pesada, para determinar a massa de solução de Pb retida após a extração. Brancos analíticos foram realizados.

4.5.6.2 Extração com água deionizada

Após a contaminação descrita anteriormente, as seringas porta-amostra foram recolocadas no extrator mecânico e 5 mL de água deionizada foram colocados sobre a amostra, de modo a também lavar as paredes do porta-amostra.

Após 20 min de contato, 25 mL de água deionizada foram adicionados a cada porta-solução e o extrator mecânico foi acionado, com regulagem para extração lenta de 12 horas.

Após o término da extração, os extratos foram transferidos para frascos de vidro âmbar previamente tarados, o pH medido e os frascos com solução pesados.

Cada seringa porta-amostra também foi, novamente, pesada, para determinar a massa de solução de Pb retida após a extração.

4.5.6.3 Extração com KCl 1 mol L⁻¹

Depois de recolocados os portas-amostra no extrator, cada seringa contendo os tratamentos recebeu 20 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹ e acionado o extrator com regulagem para extração rápida, até restar aproximadamente 5 mL de solução acima da amostra e, então, desligado.

Após 4 horas de contato, 30 mL da mesma solução foram colocados na seringa porta-solução e o extrator mecânico acionado, com regulagem para 16 horas de extração.

Os demais procedimentos foram como anteriormente descritos.

4.5.6.4 Extração com solução Mehlich-1

Após retornar os porta-amostra para o extrator, o procedimento de extração foi realizado novamente, desta vez utilizando solução de KCl a 0,01 mol L⁻¹, como forma de lavar e eliminar o excesso de KCl 1 mol L⁻¹ retido na amostra.

A solução resultante foi descartada e o procedimento repetido como anteriormente, desta vez, utilizando solução Mehlich-1.

4.5.7 Avaliação do efeito do tempo de tratamento sobre os teores de Pb disponível e de P disponível no solo

Considerando a existência do efeito das doses de CV e CO aplicadas ao solo na redução de Pb disponível, questionou-se se este efeito seria mantido no decorrer do tempo. Obter-se esta informação é importante dado ao caráter de quase irreversibilidade da aplicação dos carvões no solo, podendo gerar riscos na sua utilização.

Assim, estabeleceu-se a hipótese de que a quantidade de Pb adsorvido aumentaria com o tempo de tratamento com os carvões, num solo contaminado.

Para testar esta hipótese, analisou-se o teor de Pb disponível no solo (LVef) contaminado com Pb e após tratamento com 5 % de CV ou de CO, entre 3 e 120 dias.

4.5.7.1 Contaminação do solo para avaliação do tempo de contato

O solo utilizado foi o LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef). A massa de 7,0 kg de LVef, na forma de TFSA, foi contaminada com Pb, na forma de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Para tal, a massa de 111,93 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, grau analítico, foi diluída em 250 mL de água deionizada e pulverizada sobre o solo, com auxílio de pulverizador manual, e cuidadosamente homogeneizada.

Em seguida, o solo contaminado foi deixado secar ao ar e, então, dividido em porções de 750 g cada, embalado em sacos de polietileno, identificadas e mantidas em congelador.

4.5.7.2 Tratamentos de LVef contaminado com Pb e tratado com CV e CO

Os tratamentos foram constituídos por solo tratado com Pb, sem adição de carvão (LVef+Pb), solo tratado com Pb e com adição de CV (LVef+Pb+CV) e solo tratado com Pb com adição de CO (LVef+Pb+CO), cada qual com cinco repetições. Um controle foi estabelecido para os tratamentos com CV e CO, constituído pelo solo sem adição de Pb, mas com adição de CV e CO (LVef+CV e LVef+CO).

Para avaliar o efeito do tempo de reação do CV e CO na redução da disponibilidade do Pb do solo, foram definidos os tempos (em dias): 3, 7, 15, 30, 60, 90 e 120.

Um dia antes de cada tempo determinado, um saco contendo LVef+Pb foi retirado do congelador e mantido em temperatura ambiente, antes da montagem dos reatores, de acordo com CHEN et al. (2007), modificado.

Cada unidade dos reatores foi constituída por um frasco de polietileno opaco de 80 cm^3 provido de tampa. Nos reatores de LVef+Pb foram colocados 50 g do solo contaminado. Nos reatores de LVef+Pb+CV, 47,5 g de solo contaminado e 2,5 g de CV e, finalmente, nos reatores de LVef+Pb+CO foram colocados 47,5 g de solo contaminado e 2,5 g de CO. Os reatores utilizados como controles receberam 47,5 g de LVef e 2,5 g de CV ou CO.

Após isso, cada reator foi tampado e agitado vigorosamente com a mão, de modo a garantir a mistura homogênea dos carvões com o solo contaminado. Em seguida, os reatores foram novamente abertos, e umedecidos gravimetricamente até atingir o teor de 25 % (U),

com água deionizada. Este teor de água foi mantido entre 20 e 25 % durante todo o experimento.

Finalmente, os reatores foram fechados novamente com as tampas, as quais foram perfuradas para garantir as trocas gasosas com o meio, e mantidos em ambiente climatizado a 22 °C.

Ao término dos tempos pré-determinados, os reatores foram colocados em estufa com circulação de ar forçada a 45 °C, e secados até peso constante.

4.5.7.3 Extração do Pb com solução Mehlich-1

Para a determinação dos teores extraíveis por Mehlich-1, aproximadamente 5 g de cada amostra dos reatores foram transferidos, cuidadosamente, para copos plásticos de 200 mL e adicionados 50 mL de solução extratora Mehlich-1 (HCl 0,05 N + H₂SO₄ 0,025 N).

O frascos foram colocados, sem tampa, em agitador mecânico horizontal circular, com velocidade de 100 rpm, agitados por 30 min e mantidos em repouso durante uma noite.

Na manhã seguinte, procedeu-se a filtração do sobrenadante em filtro de papel Whatman n. 42 e os extratos levados para leitura em espectrofotômetro de absorção atômica modelo GBC 932 – AA, utilizando chama de ar-acetileno.

4.5.7.4 Determinação do pH e das cargas

Para a determinação do pH, 10 cm³ dos tratamentos selecionados foram transferidos para copos plásticos, adicionados 25 mL de água deionizada e agitados durante 15 min. Após 30 min de repouso, o pH foi medido com pHmetro de bancada digital mod. HI 2221 da Hanna Instruments, previamente calibrado com padrão pH 4,0 e pH 7,0.

O pH do solo no ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi estimado de acordo com a equação proposta por KENG e UEHARA (1974):

$$\text{pH}_{\text{PCZ}} = 2 \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 8})$$

O balanço de cargas do solo foi determinado pelo valor de ΔpH , considerando-o como estimador do potencial elétrico superficial do solo, e dado por (MEKARU e UEHARA, 1972):

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Controles foram realizados com o solo sem Pb (LVef), e com o solo tratado com CV (LVef + CV) ou CO (LVef + CO).

4.5.7.5 Determinação do teor de P

A determinação dos teores de P foi realizada através da formação de complexo fósforo-molibdico de cor azul, obtido após redução do molibdato por ácido ascórbico (EMBRAPA, 1997), nos extratos com a solução de Mehlich-1, produzida para a avaliação do Pb disponível.

Foram analisados os tratamentos de LVef com Pb, onde 5 mL dos extratos dos tratamentos foram transferidos para copos de prolipropileno com 50 mL de capacidade e adicionados 2,5 mL de solução de molibdato de amônio, aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico em pó, como redutor, e 5 mL de água deionizada.

Para LVef com Pb e CV e para LVef com CV, utilizou-se 2 mL de extrato e as mesmas proporções dos demais reagentes. Para LVef com Pb e CO e para LVef com CO, em virtude do elevado teor de P no CO, utilizou-se 50 μL do extrato, e os demais reagentes o mesmo volume, exceto água deionizada, da qual se adicionaram 25 mL.

Após 30 min de repouso para o desenvolvimento da cor, fizeram-se as leituras das transmitâncias em colorímetro, no comprimento de onda de 680 nm e, a partir destas, foram estimados os teores de P no extrato e no solo.

4.5.8 Análise estatística dos resultados

A normalidade da distribuição dos dados foi testada pelo método de Kolmogorov-Smirnov, e o delineamento foi o inteiramento casualizado.

O teste de Tukey foi realizado na avaliação do efeito da adição de diferentes doses dos carvões sobre a densidade global (Dg) do solo, e sobre os teores de Pb remanescente, Pb retido, Pb extraído por diferentes extratores na extração sucessiva. Também foi utilizado o mesmo teste no experimento avaliando o efeito da adição de 5% de CV e CO ao solo na extração de Pb, em relação ao tempo de tratamento, sobre o pH, as cargas e P extraído.

Os dados foram analisados utilizando o software ASSISTAT Versão 7.7 beta (2011), disponibilizado por Francisco de A. S. e Silva, da Universidade Federal de Campina Grande.

4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.6.1. Efeitos da adição dos carvões ao solo

As possíveis alterações nos atributos do solo, devidas à adição do CV e CO, foram avaliadas através da determinação das propriedades magnéticas, da ASE e da densidade global do solo após a aplicação dos tratamentos.

4.6.1.1 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD})

Com a finalidade de observar o comportamento magnético e avaliar a existência de neo formação de minerais ferrimagnéticos a partir de óxidos de ferro, uma vez que houve a reação prévia do solo com o CV e CO, foram determinadas a susceptibilidade magnética e a frequência dependente da susceptibilidade magnética de CV, CO e dos tratamentos das misturas dos carvões com o solo. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de susceptibilidade magnética (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}), no solo (LVef), com diferentes doses de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO) e no CV e CO

Tratamento	χ_{BF} ($10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	χ_{FD} (%)
LVef	4015,0	13,7
2,5CV	3804,2	12,7
5CV	3699,7	13,0
7,5CV	3610,9	11,9
10CV	3533,4	12,8
2,5CO	3811,5	13,1
5CO	3691,8	14,1
7,5CO	3565,6	13,7
10CO	3462,9	14,1
CV	172,3	6,1
CO	56,0	8,9

A pequena alteração observada na χ_{FD} % mostra que não houve a formação de minerais com características magnéticas. Entretanto, houve a redução nos valores de susceptibilidade magnética, devida à adição do CV e CO que possuem susceptibilidade magnética reduzida, quando comparada à do solo.

4.6.1.2. Efeito da adição dos carvões na densidade global do solo

A adição de CV e CO ao solo apresentaram efeitos diferentes (Figura 12). O CV possui baixa densidade global e quando adicionado ao solo, podendo reduzir a densidade do mesmo, o que pode representar a alteração em propriedades físicas como permeabilidade, retenção de água e porosidade.

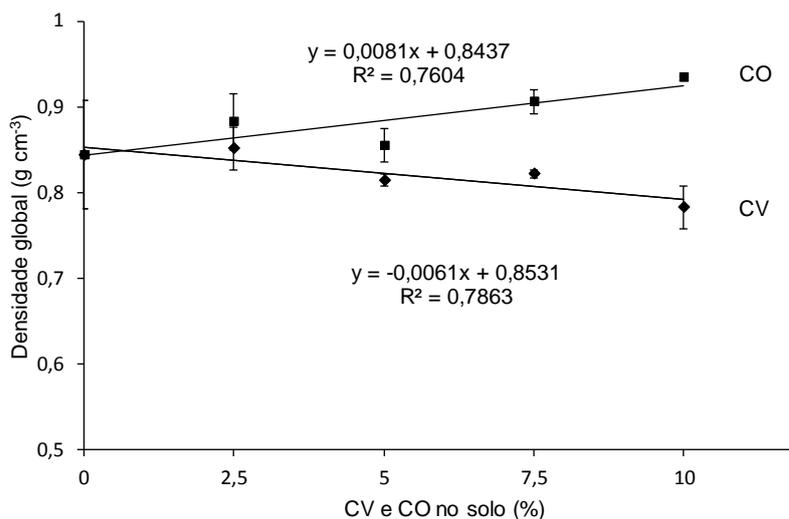


Figura 12. Efeito das doses crescentes de CV e CO sobre a densidade global do solo, com os respectivos desvios-padrão.

O CO, ao contrário, poderia aumentar a densidade global do solo, pois possui densidade global superior à do solo (Figura 12). Entretanto, a análise das médias mostrou uma diferença não significativa, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), na densidade global, tanto com a adição de doses crescentes de CV como de CO ao solo.

4.6.1.3. Área superficial específica (ASE)

A ASE determinada do L_{Vef} foi de 37,17 m² g⁻¹, a de CV 270,67 m² g⁻¹, e a do CO foi de 55,73 m² g⁻¹, resultando em maior aumento na ASE do solo quando se adicionou o CV do que CO.

O aumento na ASE do solo em função da dose, calculado com base no percentual de massa de CV adicionado, foi maior que o aumento efetivamente determinado (Figura 13 a), indicando que está ocorrendo interação entre a superfície do CV e o solo, anulando parte do efeito esperado no aumento da área superficial do solo. Este efeito pode reduzir a quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção do Pb (CHEN et al., 2011).

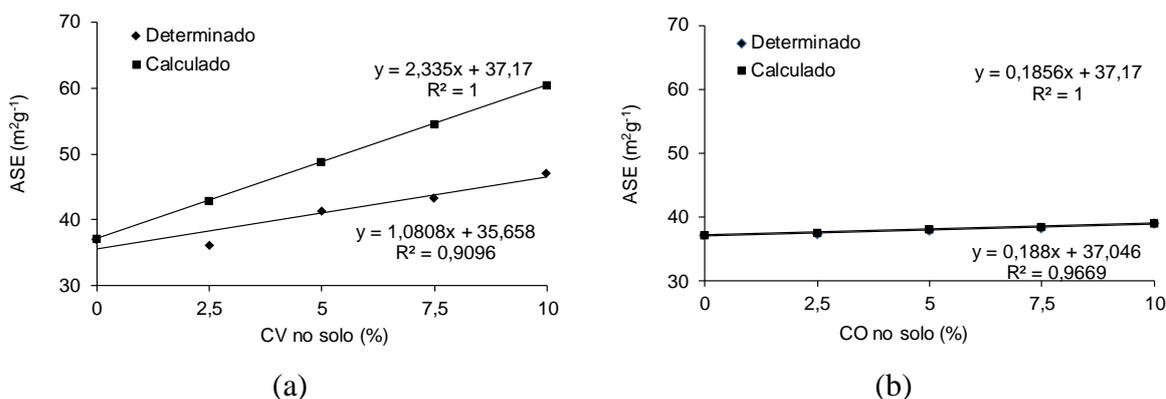


Figura 13. Valores de área superficial específica (ASE) calculados e determinados para o solo com a adição de teores crescentes de carvão vegetal (CV) (a) e carvão de ossos (CO) (b).

Esta redução pode se refletir na quantidade de Pb retida pelo solo, se a troca catiônica for o principal processo envolvido na retenção de Pb, pois a ASE influencia na adsorção (McBRIDE, 1994). Em estudos realizados com Latossolos brasileiros, PIERANGELI et al. (2001) também observaram a correlação positiva entre a quantidade de Pb adsorvido e a ASE, corroborando a hipótese de que tal possa acontecer.

Este comportamento não se apresentou da mesma forma com o CO adicionado ao solo (Figura 13 b). O aumento na ASE foi muito menor com a adição ao solo de doses

crecentes, conforme esperado. Porém, a variação entre os valores de ASE determinados e calculados foram próximos, com comportamentos praticamente idênticos, indicando que houve menor interação superficial entre o CO e o solo do que ocorreu com CV.

4.6.2. Determinação dos teores de Pb remanescente e retido

Os resultados mostraram que há comportamento distinto entre CV e o CO, na redução deste teor no solo (Figura 14).

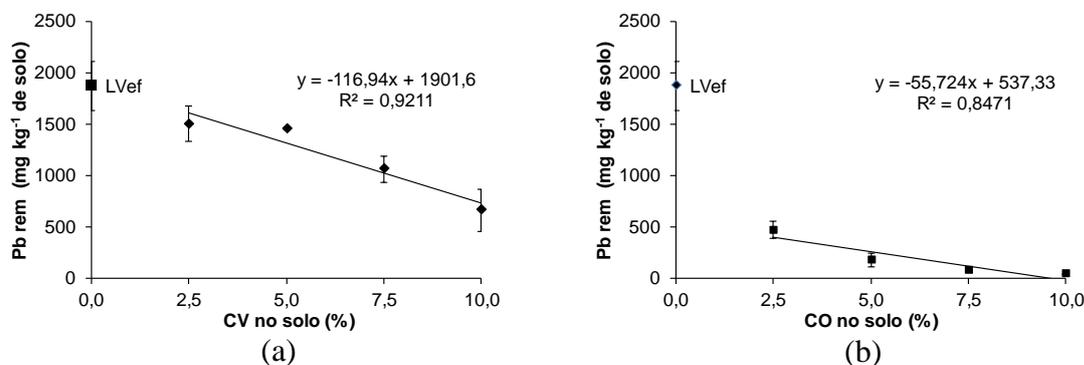


Figura 14. Efeito da dose de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) adicionado ao solo (LVef), sobre o teor de Pb remanescente (Pb_{rem}).

A determinação do teor de Pb remanescente foi realizada com a finalidade de verificar o comportamento do solo tratado com quantidades crescentes de CV e CO, mostrando-se uma metodologia de fácil execução e rápida, pois o tempo de reação do chumbo em solução com o carvão é rápido (KAMARI et al., 2011).

As doses de 2,5 e 5 % de CV não reduziram significativamente o teor de Pb_{rem} . Há a possibilidade de que, nestas doses, os sítios ativos da superfície do carvão reajam com o solo e não com o chumbo.

CHEN et al. (2011) observaram, na reação de doses crescentes de carvão em meio líquido, a ocorrência do efeito de agregação entre partículas que reduz a quantidade de sítios de ligação disponíveis para reter metais em solução, embora o aumento da dose represente o

aumento da quantidade de metal adsorvida em função do simples aumento da quantidade total de sítios de troca.

A dose de 7,5 % de CV reduziu significativamente ($p < 0,05$) este teor quando comparado ao LVef, mas não diferiu dos tratamentos anteriores nem do tratamento com 10 % de CV (Tabela 5). Houve correlação negativa e linear entre a dose de CV no solo e o teor de Pb_{rem} .

Com a aplicação de carvão de ossos, todas as doses reduziram o Pb_{rem} ($p < 0,01$), também apresentando correlação linear negativa entre eles. O efeito observado (Figura 14 a) pelo aumento de CV no solo na redução do Pb_{rem} é coerente com o aumento da ASE. Entretanto, o comportamento apresentado pelo CO (Figura 14 b), com maior redução do Pb_{rem} que o CV, deixa evidente que tal não se relaciona com a ASE, uma vez que a ASE de CO é menor que a de CV.

Assim sendo, em virtude do elevado conteúdo de P no CO, pode estar ocorrendo aumento da carga líquida negativa da superfície dos óxidos, cujas cargas positivas em baixo pH podem estar sendo neutralizadas pelo P, ou a disponibilização de grupos fosfatos de superfície, onde o Pb pode estar se ligando e formando complexos (McBRIDE, 1994) através de ligações mais fortes, ou ainda, formando piromorfita de baixa solubilidade (COTTER-HOWELL, 1996).

Na avaliação do teor de Pb retido (Pb_{ret}) na fase sólida (Tabela 5), também verificou-se o comportamento bastante diferenciado entre CV e CO. No CV, as doses de 5, 7,5 e 10 % retiveram mais Pb que o LVef e não diferiram entre si, enquanto a dose de 2,5 % não diferiu do solo ($p < 0,01$). Já nas doses adicionadas de CO, nenhuma diferiu significativamente do solo.

Dado que a natureza química da superfície do adsorbente e o pH da solução exercem papel preponderante que implica na maior remoção de Pb da solução, e que tanto CV quanto CO tem efeito alcalinizante na solução, mesmo em presença de Pb, ficou evidente a diferença da natureza química da superfície do CV e CO, determinada pela composição diferenciada de ambos. Isto se evidencia ainda mais pela diferença entre a ASE do CV ($270,67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), e a CO ($55,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Esperava-se que o CO se comportasse no solo, em relação ao Pb, de modo similar ao observado quando se adicionam fosfatos e carbonatos devido à sua composição, menor em carbono, e maior de fosfatos e carbonatos. Este efeito foi observado na aplicação de apatitas

em solos contaminados com Pb, e promoveu a redução de Pb^{2+} da solução aquosa do solo, formando piromorfitas, com estabilidade geoquímica (PIERANGELI et al., 2004).

Tabela 5. Teores de Pb remanescente (Pb_{rem}) na solução em relação à massa de solo (LVef) amostrada; e Pb retido (Pb_{ret}) na amostra, após tratamento do solo com teores crescentes (%) de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados^a

Tratamentos	Pb_{rem} (mg kg ⁻¹)		Pb_{ret} (mg kg ⁻¹)	
	CV*	CO**	CV**	CO ^{ns}
0 %	1876 a	1876 a	8959 b	8959 a
2,5 %	1504 ab	469 b	9127 b	10054 a
5,0 %	1455 ab	175 b	10062 a	10510 a
7,5 %	1062 bc	73 b	10502 a	10452 a
10 %	661 c	39 b	10651 a	10002 a

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey: *($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$), ns ($p > 0,05$). LVef, solo sem carvão. 2,5, 5,0, 7,5 e 10 % correspondem aos percentuais de cada carvão adicionado ao solo.

CHEN et al. (2006), observando as mudanças mineralógicas resultantes da aplicação de carvão de ossos, mostrou a formação *in situ* de fosfato de chumbo ($Pb_2P_4O_{12}$) e hidropiromorfita ($Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), sendo que o fosfato viria da liberação de P de HA, maior componente do carvão de ossos.

De acordo com WILSON et al. (2000), a remoção do chumbo ocorre através de incorporação na estrutura cristalina da hidroxiapatita, pela interação com grupamentos reativos nas superfícies do carbono ou da hidroxiapatita (sorção física e química) e pela precipitação dos fosfatos com os metais, na forma livre, formando compostos estáveis.

Assim sendo, diversos mecanismos agem conjuntamente, podendo ter maior ou menor expressão dependendo do pH.

Sendo a retenção devida apenas à formação de complexos de esfera externa, esperava-se o comportamento similar entre o CV e o CO no solo. Entretanto, a diferença evidenciou a existência de outros mecanismos de retenção, com a formação de complexos de esfera interna ou piromorfitas com o Pb, no CO.

4.6.3 Determinação dos teores de Pb retidos e extraídos sucessivamente por H₂O, KCl 1 mol L⁻¹ e Mehlich-1, do solo tratado com CV e CO

4.6.3.1 Retenção do Pb no solo

Neste ensaio, uma solução de Pb foi percolada pela amostra do solo sem carvão e tratado com teores crescentes de CV e CO, e os teores de Pb nelas retidos foram determinados.

Avaliando a retenção de Pb observou-se (Tabela 6), no tratamento com 2,5 % de CV, a redução significativa ($p < 0,01$) na retenção de Pb comparativamente ao solo. Os demais tratamentos não diferiram do solo.

Tabela 6. Teores de chumbo (Pb) retidos no solo contaminado com Pb (LVef), e tratado com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO)^a

Tratamentos	Pb retido (mg kg ⁻¹)	
	CV**	CO**
0 %	15546 a	18348 d
2,5 %	12588 c	23047 c
5,0 %	13158 ac	29102 b
7,5 %	14405 abc	32166 ab
10 %	15199 ab	34390 a

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey ** ($p < 0,01$). LVef: solo sem carvão. 2,5, 5,0, 7,5 e 10 % correspondem ao percentual de carvão adicionado ao solo.

No caso do CO, todos os tratamentos diferiram do solo apresentando correlação positiva entre o percentual de CO no solo e a quantidade de Pb retida. Este comportamento também foi diferente do apresentado no ensaio de Pb remanescente, onde a retenção não aumentou com a dose de CO.

O tempo de equilíbrio entre o Pb em solução e o adsorbato pode ter sido determinante para este comportamento. De acordo com LURTWITAYAPONT et al. (2010), o tempo ideal para o equilíbrio da reação com diversos tipos de CO varia entre 24 e 48 h, podendo chegar a 72 h em CO não ativado, sendo que, a eficiência e a capacidade de remoção do chumbo pelo

CO depende da concentração inicial do sorbato, da quantidade do sorbente e do tempo de contato. O tempo de agitação depende da concentração do sorbente.

Os principais mecanismos envolvidos seriam a difusão, precipitação, sorção química e física, e troca iônica, sendo que o Ca teria papel importante nas trocas iônicas.

Na Figura 15 a, pode ser observado o efeito Pb retido com 2,5 % de CV. Este efeito pode ter ocorrido como resultado da interação superficial e entre o CV e o solo, reduzindo a capacidade de retenção do Pb.

Com o aumento da dose, novos sítios superficiais seriam disponibilizados, aumentando a retenção de Pb. Este efeito não foi observado com a adição do CO e houve aumento da retenção (Figura 15 b), pois este apresenta ASE menor que a do CV, o que pode demonstrar a menor interação superficial do CO com o solo.

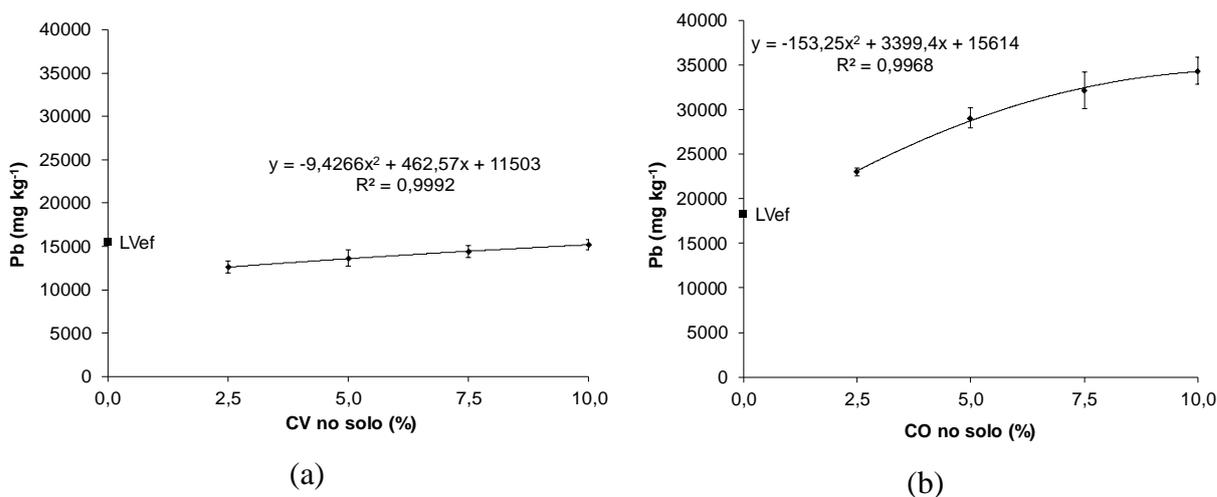


Figura 15. Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre a quantidade de Pb retido no solo (LVef) após tratamento com chumbo.

PIERANGELI et al. (2001) utilizaram um procedimento similar ao do Pb remanescente para determinar a CMAPb, mas com repetidos tratamentos com soluções de Pb a baixas concentrações e com relação solução 1:100, encontrando valores de CMAPb, para Latossolos derivados de basalto, semelhantes aos da retenção encontrados neste trabalho, através do ensaio de extração sucessiva.

A principal diferença entre este ensaio e o de Pb remanescente, é que a quantidade de Pb em relação à massa de amostra foi maior no ensaio do extrator mecânico, utilizando relação solo/solução de 1:50, enquanto no Pb remanescente esta relação foi de aproximadamente 1:10.

Assim sendo, embora a concentração de Pb utilizada em ambas as soluções fosse de 1000 mg L^{-1} , o tempo da reação e a relação em base de massa foi diferente. No extrator, cada grama de amostra foi tratada com 50 mg de Pb, sendo exposta à concentração elevada de chumbo por tempo longo. Já no ensaio de Pb remanescente, apenas 10 mg foram colocados em contato com cada grama da amostra, e por período curto de tempo.

Apesar da concentração inicial em ambos os casos ser a mesma, e a reação com o Pb ser rápida em altas concentrações (2000 a 4000 mg kg^{-1}), neste ensaio o metal ocupou sítios de troca iônica, além de formar complexos de esfera interna (MORENO et al., 2006).

4.6.3.2 Extração com H₂O

O processo de extração sucessiva se iniciou utilizando-se H₂O deionizada e propiciou a extração da fração solúvel do Pb no solo.

Apenas com a adição de 10 % de CV ocorreu aumento significativo ($p < 0,01$) no teor de chumbo extraído pela água (Tabela 7), em relação ao LVef, porém sem diferença dos tratamentos com 5,0 e 7,5 %.

Este comportamento indicou que pode ter havido o equilíbrio entre as cargas superficiais do solo e do CV adicionado ao solo, levando à redução na capacidade de adsorção em relação ao solo sem mistura.

Com a adição de CO, a extração com H₂O aumenta significativamente ($p < 0,01$) em relação ao solo nas doses de 2,5 e 5 % (Tabela 7) e, então, decresce, indicando que a quantidade da fração solúvel do Pb varia de acordo com a quantidade de CO adicionada ao solo, podendo estar sendo retido através de ligações mais fortes.

Com a adição dos carvões, a elevação do pH também pode ser responsável pela redução das cargas negativas nos silicatos e, simultaneamente, aumento das cargas nos óxidos, podendo justificar o comportamento verificado na extração em H₂O, com os carvões adicionados.

Tabela 7. Teores de Pb extraído em H₂O do solo (LVef) contaminado após tratamento com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados^a

Tratamento	Pb extraído (mg kg ⁻¹)	
	CV**	CO**
0 %	17 b	24 c
2,5 %	23 b	31 ab
5,0 %	31 ab	35 a
7,5 %	36 ab	28 bc
10 %	43 a	23 c

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey: ** (p < 0,01). LVef: solo sem carvão. 2,5, 5,0, 7,5 e 10 % correspondem ao percentual de carvão adicionado ao solo.

Embora as quantidades extraídas do solo tratado com CV ou CO não tenham tanta variação entre si, o comportamento da extração foi diferente entre eles (Figura 16 a, b).

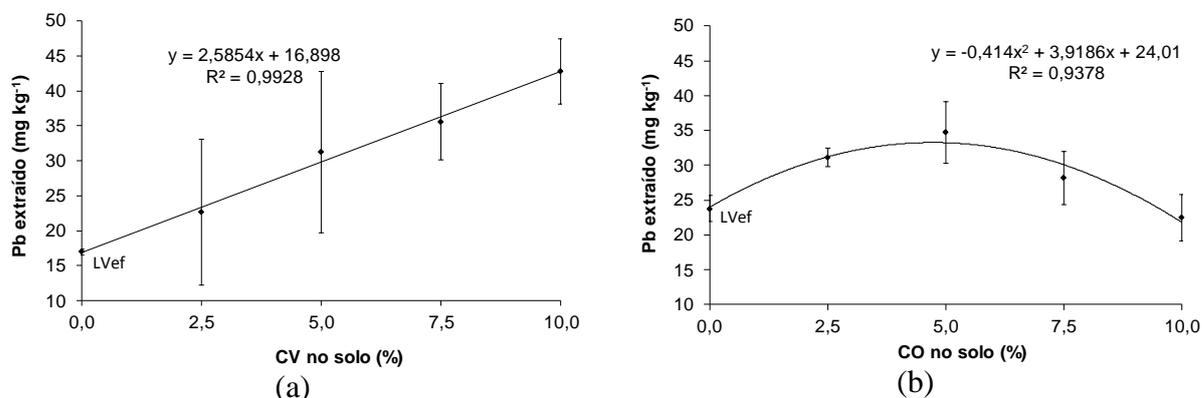


Figura 16. Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre a quantidade de chumbo (Pb) extraído com H₂O do solo (LVef) contaminado.

4.6.3.3 Extração com KCl 1 mol L⁻¹

Na sequência do processo de extração, foi utilizado KCl 1 mol L⁻¹ para a remoção do Pb na fração trocável das amostras. O KCl 1 mol L⁻¹ é utilizado rotineiramente para a determinação de CTC, de Al extraível e Ca e Mg trocáveis.

Neste ensaio, o objetivo foi extrair o Pb retido em complexos de esfera externa ou prontamente disponível. Outra vantagem deste extrator é que a solubilidade de carbonatos alcalino-terrosos é baixa em KCl, evitando a dissolução de carbonatos formados com a adição de CO (EMBRAPA, 1997).

A quantidade de Pb extraída em KCl 1 mol L⁻¹ (Tabela 8) não variou significativamente com a adição de CV ao solo. Entretanto, com a aplicação de CO, as doses de 5, 7,5 e 10 % de CO reduziram significativamente (p<0,01) esta extração, sendo as últimas iguais entre si e superiores à de 5 %.

Tabela 8. Teores de Pb extraído em KCl 1 mol L⁻¹ do solo (LVef) contaminado após tratamento com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados^a

Tratamento	Pb extraído (mg kg ⁻¹)	
	CV ^{ns}	CO ^{**}
0 %	70 a	53 a
2,5 %	76 a	54 a
5,0 %	72 a	35 b
7,5 %	68 a	17 c
10 %	63 a	17 c

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey: ** (p < 0,01), ns (p > 0,05). LVef: solo sem carvão. 2,5, 5,0, 7,5 e 10 % correspondem ao percentual de carvão adicionado ao solo.

A redução do Pb extraído apresentou correlação negativa com os teores adicionados de CO ao solo (Figura 17), demonstrando que, com o aumento da dose de CO, as ligações do Pb no solo passaram a ocorrer com maior energia. Isso confirma a formação de complexos de esfera interna entre o Pb e grupamentos OH⁻, e precipitados com o P e o Ca, com diferentes solubilidades.

Com a adição de CO, composto principalmente por hidroxiapatita carbonato de cálcio, o Pb do solo pode precipitar, entre outras formas, como Pb₅(PO₄)₃OH, Pb₃(PO₄)₂ ou Pb₅(PO₄)₃Cl (cloropiromorfita), sendo esta última a mais insolúvel delas e que controla a solubilidade de Pb numa larga faixa de pH, especialmente em solos ricos em P (ALLOWAY, 1995; BASTA e GRANDWOHL, 1998).

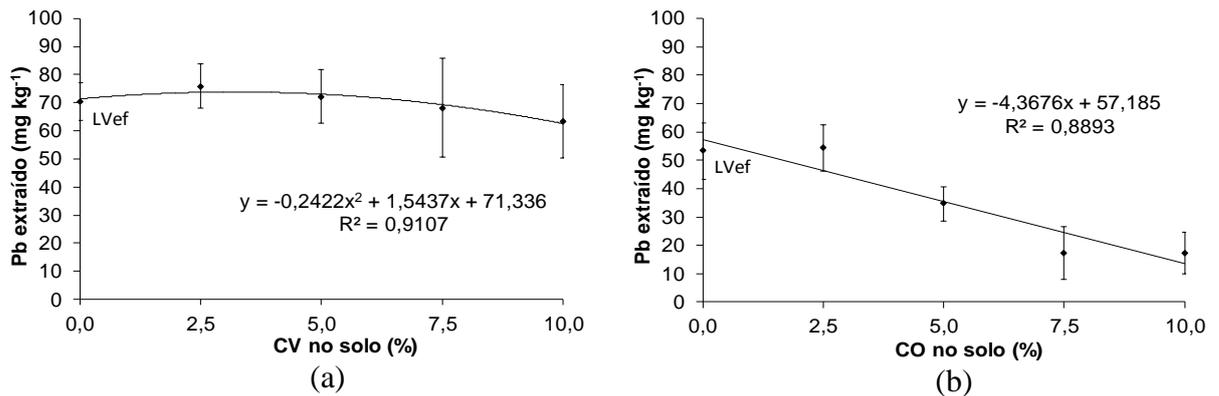


Figura 17. Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre a quantidade de chumbo (Pb) extraído em KCl 1 mol L⁻¹ do solo, após tratamento com chumbo.

A co-precipitação de metais pesados por substituição isomórfica na estrutura de argilas como as esmectitas e ilitas, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e calcita (CaCO₃) também pode estar ocorrendo (McBRIDE, 1994; ALLOWAY, 1995).

Considerando que o KCl não solubiliza os carbonatos, este comportamento confirma o observado na retenção de Pb pelo solo com CO anteriormente descrita, e com a pouca remoção em H₂O.

A ausência na redução da quantidade removida por KCl, em função do aumento da dose de CV, também indicou que esta adição não alterou a quantidade de Pb retido na forma de carbonatos ou co-precipitado na estrutura das argilas silicatada, óxidos, hidróxidos e com a matéria orgânica (McBRIDE, 1994; ALLOWAY, 1995; SPOSITO, 1989), o que seria coerente com a composição do solo, caracterizado como, predominantemente, caulínítico e hematítico. No CV, a presença de radicais superficiais negativos (UCHIMIYA et al. 2010) também contribuiriam para a retenção do Pb na forma de complexos de esfera interna.

4.6.3.4 Extração com Mehlich-1

Finalmente, o processo de extração foi realizado com solução Mehlich-1 que, sendo uma solução ácida (pH entre 1,5 e 2,2), promoveu a solubilização de alguns minerais menos cristalinos e removeu o Pb retido por complexos de esfera interna.

A redução de Pb extraível por Mehlich-1 no solo tratado com CV, foi significativa apenas na dose de 10 % de CV (Tabela 9) sugeriu que, com o aumento da dose de CV, menos Pb ficou na forma precipitada ou fortemente complexada, sendo esta diferença deslocada para a fração solúvel extraída em H₂O.

Tabela 9. Teores de Pb extraído em Mehlich-1 do solo (LVef) contaminado após tratamento com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados^a

Tratamentos	Pb extraído (mg kg ⁻¹)	
	CV**	CO**
0 %	85 a	55 bc
2,5 %	80 a	50 bc
5,0 %	75 ab	46 c
7,5 %	72 ab	66 ab
10 %	68 b	82 a

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey:** ($p < 0,01$). LVef: solo sem carvão. 2,5, 5,0, 7,5 e 10 % correspondem ao percentual de carvão adicionado ao solo.

Esta hipótese foi testada estabelecendo o coeficiente de correlação linear de Pearson entre os teores de Pb extraídos em H₂O e em Mehlich-1, no solo tratado com doses crescentes de CV, foi de 0,997 ($R^2 = 0,994$), comprovando a existência de correlação negativa entre os mesmos. No tratamento do solo com doses crescentes de CO, foi possível verificar o efeito diferente do CV (Figura 18).

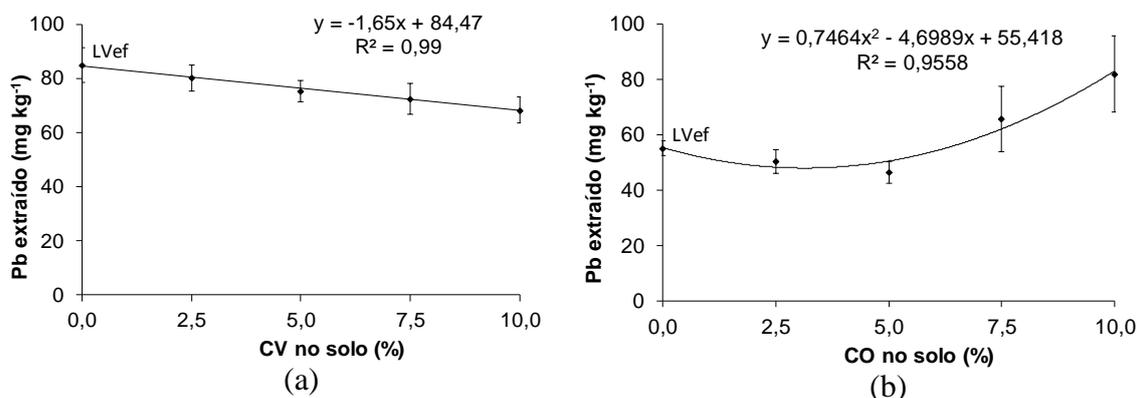


Figura 18. Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre a quantidade de chumbo (Pb) extraído em Mehlich-1.

Neste caso, ocorreu aumento significativo na extração de Pb com Mehlich-1 na dose de 10 % de CO (Tabela 9), enquanto este teor foi reduzido na extração em água e, principalmente, na extração com KCl, em relação ao solo sem tratamento. Isto também

indicou que, com o aumento do teor de CO no solo, foram reduzidas as frações de Pb solúvel e trocável, e aumentou a fração mais fortemente retida, formando complexos de esfera interna ou precipitados.

A partir da avaliação da distribuição do Pb nas frações extraídas, concluiu-se que o metal se distribui de maneira diferente no solo tratado com doses crescentes de CV e o CO. O aumento do CV aumentou a fração solúvel e reduziu a fração retida fortemente, mas não mostrou efeito sobre a fração trocável. A adição do CO, no entanto, reduziu a fração solúvel e a trocável, e aumentou a fração fortemente retida.

4.6.3.5 Avaliação dos teores de Pb acumulados na extração sucessiva

Na avaliação dos teores acumulados do Pb extraído (Tabela 10), não houve diferença significativa com a adição do CV ao solo ($p > 0,05$). Nos tratamentos com CO, nenhum tratamento diferiu do solo sem tratamento, embora a dose de 7,5 % tenha apresentado diferença apenas da dose de 2,5 %.

Assim sendo, este ensaio foi eficiente para demonstrar o efeito dos carvões na partição do Pb entre as diversas formas no solo, bem como da sua retenção, mas não mostrou o efeito da adição de quantidades crescentes do CV e do CO sobre a extração acumulada de Pb (Figura 19).

Tabela 10. Teores acumulados de chumbo (Pb) extraídos em $H_2O + KCl 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Mehlich-1}$, do solo contaminado e tratado com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e carvão de ossos (CO), ativados^a

Tratamentos	Pb extraído (mg kg^{-1})	
	CV ^{ns}	CO*
0 %	172 a	132 ab
2,5 %	179 a	136 a
5,0 %	179 a	116 ab
7,5 %	176 a	111 b
10 %	174 a	117 ab

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey: *($p < 0,05$); ns ($p > 0,05$). LVef: solo sem carvão. 2,5, 5,0, 7,5 e 10 correspondem ao percentual de carvão adicionado ao solo.

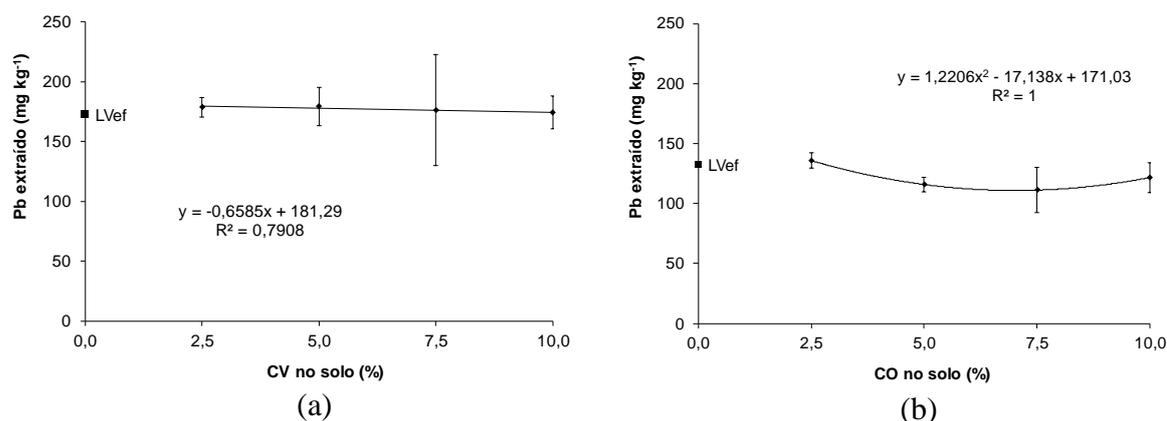


Figura 19. Efeito do aumento do teor de carvão vegetal (CV) (a) e de carvão de ossos (CO) (b) sobre o teor acumulado de chumbo (Pb) extraído em H₂O, KCl 1 mol L⁻¹ e solução Mehlich-1 do solo, após tratamento com chumbo.

4.6.4 Correlação entre a ASE e os teores de Pb remanescente e extraídos por extração sucessiva

O aumento da ASE dos tratamentos com doses crescentes de CV e CO (Tabela 11) apresentou correlação negativa com os teores de Pb_{rem}, demonstrando a relação entre a ASE e a retenção de Pb.

Tabela 11. Coeficientes de correlação linear entre a área superficial específica (ASE) e os teores de chumbo remanescente, retido e extraído por extração sucessiva, no LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico tratado com teores crescentes de carvão vegetal (CV) e de ossos (CO) ativados^a

Propriedades	Pb _{rem} (mg kg ⁻¹)	Pb na extração sucessiva (mg kg ⁻¹)				
		Retido**	KCl**	H ₂ O**	Mehlich**	Acumulado**
ASE CV	-0,91	0,96	0,91	-0,95	-0,99	-0,94
ASE CO	-0,87	0,94	-0,85	-0,94	0,92	-0,32

^aPb_{rem}; remanescente na solução, com base na massa amostrada. Retido; teor retido na amostra após percolação de solução de Pb. KCl 1 mol L⁻¹ (KCl), H₂O e Mehlich-1; soluções utilizadas na extração sucessiva. Acumulado, soma dos teores extraídos pelas diversas soluções extratoras. ** significativo pelo Teste t (p<0,01).

Entretanto, o ensaio por extração sucessiva mostrou que, apesar dos teores extraídos em KCl 1 mol L^{-1} apresentarem correlação negativa com a ASE dos tratamentos com CV e CO, nos tratamentos com CV esta correlação foi positiva com água e negativa com Mehlich-1.

Isto mostrou que houve interação entre o solo, o CV e a solução, compatível com a redução de pH abaixo do pH_{PCZ} provocada pela solução ácida Mehlich-1, criando cargas positivas superficiais em óxidos, argilominerais, matéria orgânica e no CV, disponibilizando Pb. O inverso ocorreu entre a ASE e a adição de CO, resultando em redução do Pb em solução, mas aumentando o Pb extraído por Mehlich-1, devido à dissolução do Pb retido em fosfatos e carbonatos.

4.6.5 Avaliação do efeito do tempo de tratamento com CV e CO no solo

4.6.5.1 Efeito do tempo na disponibilidade de Pb no solo

De acordo com o tempo de tratamento com CV ou CO no solo contaminado com chumbo, foram determinados os teores de Pb extraível em solução Mehlich-1.

O CV e o CO apresentaram diferença, quanto à capacidade de reduzir o teor de Pb extraído em Mehlich-1, comparativamente aos teores extraídos do solo sem tratamento com os mesmos.

A Tabela 12 mostrou que apenas o tratamento com CV, no solo contaminado com Pb (LVef + Pb + CV), foi capaz de manter os teores extraídos em Mehlich-1 significativamente abaixo dos teores extraídos do solo sem tratamento (LVef + Pb), sendo esta diferença não significativa para o solo tratado com CO (LVef + Pb + CO).

A análise estatística das médias (Tabela 13) mostrou que no LVef não houve aumento significativo ($p > 0,05$) no teor de Pb extraído entre os 3 e os 120 dias de reação do Pb com o solo contaminado, indicando que as reações de retenção no solo ocorreram rapidamente e se mantiveram estáveis.

Tabela 12. Efeito do tratamento do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico contaminado com Pb (LVef + Pb) e tratado com carvão vegetal (LVef + Pb + CV) e carvão de ossos (LVef + Pb + CO) ativados, entre 3 e 120 dias de tratamento, sobre os teores de chumbo (Pb) extraído em Mehlich-1^a

Tratamentos	Pb (mg kg ⁻¹)						
	3**	7**	15**	30**	60**	90**	120**
LVef + Pb	602 a	612 a	601 a	631 a	637 a	628 a	631a
LVef + Pb + CV	442 b	440 b	461 b	503 b	476 b	460 b	513 b
LVef + Pb + CO	543 a	577 a	635 a	685 a	711 a	604 a	705a

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra, não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey: ** (p < 0,01).

No solo tratado com 5 % de CV, não houve diferença significativa entre os tratamentos aos 3, 7, 15, 60 e 90 dias. Também ocorreu o mesmo entre os tratamentos aos 15, 30, 60, 90, e 120 dias. Entretanto, houve aumento significativo (p < 0,01) entre os tratamentos dos dias 3 e 7 que diferiram dos dias 30 e 120, mostrando a existência da tendência de aumento do Pb disponível no decorrer do tempo.

Tabela 13. Teor de chumbo extraído em Mehlich-1 do solo contaminado sem carvão (LVef), e do solo contaminado e tratado com 5 % de carvão vegetal (CV) ou carvão de ossos (CO), entre 3 e 120 dias de tratamento^a

Tratamentos	Pb (mg kg ⁻¹)		
	LVef ^{ns}	5CV**	5CO**
3	602 a	442 a	543 a
7	612 a	440 a	577 ab
15	601 a	461 ab	635 ab
30	631 a	503 b	685 b
60	637 a	476 ab	711 b
90	628 a	460 ab	605 ab
120	631 a	513 b	705 b

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey: ** (p < 0,01), ns(p > 0,05). LVef: solo sem carvão. 5CV e 5CO; percentual de carvão vegetal e de ossos adicionados ao solo.

No tratamento com 5 % de CO, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre o solo tratado aos 3, 7, 15, e 90 dias, nem entre os 7, 15, 30, 60, 90, e 120 dias. Apenas o tratamento aos 3 dias diferiu significativamente ($p < 0,01$) dos tratamentos aos 30, 60, e 120 dias, indicando a existência da tendência de aumento no teor de Pb disponível nos solo com o tempo de tratamento com CO.

Este efeito de aumento do teor de Pb extraído, ainda que significativo no decorrer do tempo, foi de pouca intensidade. Este comportamento foi similar ao encontrado por HETTIARACHCHI et al., (2001), que avaliaram o efeito do tempo na eficácia de tratamento do solo contaminado, com fosfatos, e concluíram que mudanças no pH do solo ou outros fatores podem agir para aumentar a biodisponibilidade Pb ao longo do tempo. Porém, no seu estudo, a biodisponibilidade do Pb foi pouco influenciada pelo tempo sugerindo que, possivelmente, as reações entre o Pb do solo e P ocorreram dentro dos três primeiros dias da incubação, e mudou pouco, depois.

Entretanto, PIERANGELI et al. (2004) e MENDES et al. (2006) também ressaltaram o necessário monitoramento do Pb disponível nos solos tratados com fosfato para imobilizar o chumbo, em função de alterações químicas que podem neles ocorrer.

Além disso, considerando todos os tempos avaliados, apenas o tratamento com carvão vegetal reduziu significativamente os teores de Pb disponível, quando comparado ao solo sem tratamento, enquanto no tratamentos com carvão de ossos esta diferença não foi significativa.

Este efeito foi diferente do verificado nos ensaios de extração sucessiva e de Pb remanescente, nos quais os tratamentos do solo com CO apresentaram maior capacidade de retenção e menor teor de Pb extraído, ou remanescente, que o CV.

Uma possível causa para esta diferença de comportamento foi que, nos ensaios relacionados, os carvões foram adicionados ao solo antes do tratamento com o chumbo; enquanto neste ensaio o solo foi previamente contaminado com Pb, anteriormente ao tratamento com os carvões. Assim sendo, houve a reação prévia do Pb com o solo, e a adição do carvão vegetal promoveu a redução do Pb extraído.

Outro fator importante é que o tipo de adsorção depende da concentração de Pb no solo, sendo que a influência da argila e óxidos de Fe aumenta com o aumento da concentração de Pb adicionada. Em baixas concentrações adicionadas, o chumbo mantém-se em complexos de esfera interna, ou em locais específicos. Neste ensaio, com concentração de Pb adicionado ao solo elevada, o metal ocupa sítios de troca iônica (MORENO et al., 2006).

A partir destas observações, ficou demonstrado que a avaliação da aplicação dos carvões ativados, visando a redução da disponibilidade de Pb no solo, deve ser realizada em ensaios de longa duração e com a aplicação prévia do chumbo no solo, sendo mais coerente com uma situação real de remediação em que o solo já esteja contaminado e o carvão seja adicionado para reduzir a mobilidade do Pb.

4.6.5.2 Efeito do CV e do CO sobre o pH e as cargas no solo

Para avaliar o efeito do tratamento com CV ou CO, no LVef contaminado com Pb, foi realizada, previamente, a avaliação do efeito da adição ao solo de CV, CO e Pb, isoladamente, e observaram-se alterações no decorrer do tempo de tratamento. Neste ensaio, o LVef apresentou pH_{KCl} de 4,7, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ de 5,7, pH_{pcz} de 3,7 e ΔpH igual a -1,0.

No solo sem chumbo e com a adição de CV (LVef + CV), entre 3 e 120 dias, observou-se uma elevação no pH_{KCl} para 5,3, reduzindo para 5,1 aos 120 dias. O $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ também se elevou para 6,3, reduzindo para 5,7 no mesmo período. O aumento observado foi coerente com o esperado, devido ao valor elevado do pH do CV (9,3). O pH_{pcz} também se elevou e variou entre 4,3 e 4,4, devido ao pH_{pcz} do CV ser de 9,1. Entretanto, o ΔpH se reduziu de -1,0 para -0,6 neste período, indicando que o CV adicionado ao solo reduziu a carga líquida negativa do solo.

Ao adicionar CO ao solo (LVef + CO), também entre 3 e 120 dias, observou-se uma elevação no pH_{KCl} para 5,8, reduzindo para 5,2. O $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ também se elevou para 6,5, reduzindo para 6,1 no mesmo período. O aumento do pH com a adição de carvão de ossos se deveu ao caráter alcalino do mesmo (pH 9,4), conferido pelo seu elevado teor de CaCO_3 . O pH_{pcz} variou também se elevou e variou no período entre 5,0 e 4,3, devido ao CO apresentar pH_{pcz} de 9,2. O ΔpH do solo sofreu uma redução na carga líquida negativa para -0,7, voltando a aumentar no decorrer do tempo para -0,9, próximo do valor original do solo que era de -1,0.

Em ambos os casos, os valores de ΔpH no solo com a adição dos carvões se mantiveram negativos, indicando o predomínio de carga líquida negativa no solo, contrariamente ao que aconteceu com a adição de Pb.

Quando foi realizada a adição de Pb ao solo (LVef + Pb), entre 3 e 120 dias, os valores de pH_{KCl} e $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Tabela 14) se reduziram, respectivamente, para 4,3 e 4,1, elevando-se significativamente, com o tempo, para 4,5 e 4,4, indicando a ocorrência de adsorção do chumbo deslocando íons H^+ , adsorvidos nos colóides do solo, para a solução.

Com esta adição, o pH_{pcz} (Tabela 15) do solo aumentou para 4,5, com ligeiro aumento significativo no decorrer do tempo, e o ΔpH (Tabela 15) passou a +0,2, sem variação significativa no tempo, indicando que o Pb adsorvido tornou a carga líquida do solo positiva.

Tabela 14. Efeito do tempo de incubação do solo com Pb (dias) sobre o pH em KCl 1 mol L⁻¹ (pH_{KCl}) e pH em água (pH_{H_2O}), em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico sem tratamento (LVef + Pb) e tratado com carvão vegetal ativado (LVef + Pb + CV) ou com carvão de ossos ativado (LVef + Pb + CO), entre 3 e 120 dias^a

Dias	pH_{KCl}			pH_{H_2O}		
	LVef + Pb	LVef + Pb + CV	LVef + Pb + CO	LVef + Pb	LVef + Pb + CV	LVef + Pb + CO
3	4,3 aC	4,8 aB	5,1 aA	4,1 aC	4,5 aB	5,0 bA
7	4,4 abC	4,8 aB	5,2 aA	4,2 aC	4,5 abB	5,2 bA
15	4,4 abC	4,8 aB	5,3 aA	4,1 aC	4,7 bcB	5,5 aA
30	4,4 bcC	4,8 aB	5,3 aA	4,2 abcC	4,7 bcB	5,4 aA
60	4,4 cdC	4,8 aB	5,3 aA	4,2 abC	4,7 abcB	5,4 aA
90	4,5 dC	4,9 aB	5,2 aA	4,3 bc	4,8 cdB	5,5 aA
120	4,5 dC	4,8 aB	5,3 aA	4,4 cC	4,8 dB	5,6 aA

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra minúsculas, ou nas linhas, seguidas da mesma letra maiúscula, não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Comparativamente ao solo contaminado (LVef + Pb), o tratamento com CV (LVef + Pb + CV) e com CO, elevaram o pH_{KCl} e o pH_{H_2O} (Tabela 14). Porém, este aumento foi significativamente maior quando do tratamento com CO, possivelmente devido ao carbonato presente na sua composição.

O pH_{pcz} também se elevou após o tratamento com os carvões (Tabela 15), mas, tal deixou de ser significativo aos 90 dias em ambos os tratamentos, e aos 120 dias no tratamento com CV. O ΔpH não sofreu variação com a adição de CV (Tabela 15), exceto aos 60 dias, e o solo manteve a carga líquida positiva ou próxima de zero.

Entretanto, com a adição de CO, o ΔpH foi alterado (Tabela 15) e o solo passou a apresentar carga líquida negativa significativamente diferente do solo contaminado, exceto aos 3 dias de tratamento.

Tabela 15. Efeito do tempo de incubação do solo com Pb (dias) sobre o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) e o ΔpH , em LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef) sem tratamento (LVef + Pb) e tratado com carvão vegetal ativado (LVef + Pb + CV) ou com carvão de ossos ativado (LVef + Pb + CO), entre 3 e 120 dias^a

Dias	pH_{PCZ}			ΔpH (carga)		
	LVef + Pb	LVef + Pb + CV	LVef + Pb + CO	LVef + Pb	LVef + Pb + CV	LVef + Pb + CO
3	4,5 cB	5,1 aA	5,1 aA	0,2 abcAB	0,3 aA	0,0 aB
7	4,6 bcB	5,0 aA	5,1 aA	0,2 abcA	0,2 abA	-0,1 abB
15	4,6 bB	4,9 aA	5,1 aA	0,2 abA	0,1 bcA	-0,2 bcB
30	4,6 bcC	4,9 aB	5,1 aA	0,2 abcA	0,1 bcA	-0,2 bcB
60	4,7 aC	5,0 aB	5,1 aA	0,3 aA	0,2 abcB	-0,2 abcC
90	4,6 bA	4,9 aA	4,9 aA	0,1 bcA	0,1 cdA	-0,3 cB
120	4,6 bB	4,9 aAB	5,1 aA	0,1 cA	0,0 dA	-0,2 bcB

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra minúsculas, ou nas linhas, seguidas da mesma letra maiúscula, não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os coeficientes de correlação linear de Pearson entre o teor de Pb do solo tratado com CV, o $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e o ΔpH foram de 0,73 ($p < 0,05$) e - 0,75 ($p < 0,05$), respectivamente. Isto indicou que o aumento na extração de Pb com o tempo foi diretamente proporcional ao aumento do $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e inversamente proporcional à redução da carga líquida positiva do solo.

Uma vez que não houve a alteração no pH_{pcz} do solo, é provável que tenha ocorrido a dessorção do Pb das superfícies dos colóides, reduzindo as cargas positivas criadas quando da sua adsorção, e também a redução da concentração de íons H^+ em solução, representando o aumento no $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$.

O pH é um dos fatores mais importantes que afetam a adsorção de Pb (PIERANGELI et al., 2001) pela mudança na especiação dos metais e em atributos relacionados à adsorção do Pb, inclusive, no balanço de cargas na superfície dos colóides do solo. KAMARI et al. (2011) observaram que a mudança significativa no pH da solução, na adsorção de Pb, indica a importância da troca iônica no processo de ligação com o Pb em CV.

Também, ao serem determinados os coeficientes de correlação linear de Pearson entre o teor de Pb do solo tratado com CO, o $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e o ΔpH , os valores encontrados foram de 0,76 ($p < 0,05$) e 0,58 ($p < 0,05$), respectivamente, indicando que o aumento no teor de Pb extraído com o tempo se relacionou diretamente com o aumento do $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e com aumento da carga líquida negativa do solo.

Embora a aplicação do Pb no solo tenha reduzido o pH, com a oxidação deste no solo há a tendência de elevação do pH e criação de cargas negativas, que foi observada tanto no solo tratado com os carvões, quanto no sem tratamento.

Num experimento conduzido por HAO et al. (2010), o tratamento com 5% de CO também aumentou significativamente o pH do solo, comparado ao controle, gradualmente, com o tempo de incubação.

O pH do solo com 2 meses de incubação foi menor que os de 1 e 3 meses no seu experimento, indicado como devido à liberação do PO_4^{3-} resultante da dissolução de fosfatos do carvão de ossos aplicado.

Isto estaria de acordo com CHEN et al. (2006), que mostraram a formação *in situ* de fosfato de chumbo ($\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) e hidropiromorfita ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 85 dias após a aplicação. Segundo este estudo, o fosfato viria da liberação de P de hidroxiapatita, maior componente do carvão de ossos.

Assim sendo, concluiu-se que a redução na retenção de Pb, observada aos 90 dias de tratamento com CO, poderia estar associada ao aumento das cargas negativas do solo observado, podendo ser resultante desta dissolução de fosfatos.

PIERANGELI et al. (2001) também observaram que o tipo de adsorção dependeu da concentração de Pb no solo, sendo que a influência da argila e óxidos de Fe aumentou com o aumento da concentração de Pb adicionada. Os principais fatores afetando a disponibilidade de Pb neste solo foram a mineralogia, conteúdo e tipo de MO, o conjunto de fases sólidas que contém o Pb e que controlam sua solubilidade e o pH da solução (SPOSITO, 1989; YARON et al., 1996).

Com o aumento do $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ do solo e a tendência de redução nas cargas positivas após o tratamento com CV e com CO, no decorrer do tempo, esperava-se que o teor de Pb extraído reduzisse (DONG et al., 2009).

Como houve a maior extração de Pb com o tempo, e esta se correlacionou com o aumento do $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, sugeriu-se que este aumento do pH e criação de cargas negativas superficiais sejam devidos à liberação do Pb^{2+} das superfícies onde se encontrava adsorvido no solo, com o passar do tempo.

No caso do CO, estudos laboratoriais demonstraram que o tratamento com fosfato é eficaz a valores de pH inferiores a 5,0 e a cerusita (PbCO_3) é a espécie de Pb predominante (CHRYSOCHOOU et al., 2007).

Estudando o efeito de HA sintética, na remoção de metais pesados, SMICIKLAS et al. (2008) observaram que a solubilidade da HA aumentou significativamente em valores de $\text{pH} < 5,0$, enquanto que, a maiores valores, a hidrólise de cátions dos metais pesados podia ocorrer.

Assim, considerando que neste ensaio o pH se manteve acima de 5,0 e foi crescente com o tempo, a hidrólise de cerusita, a redução da solubilidade de CaCO_3 e da HA do carvão de ossos podem ter promovido o aumento do pH e da concentração de Pb^{2+} em solução, reduzindo a capacidade de adsorção específica de íons livres do Pb no solo.

Em um estudo de adsorção de Pb e outros metais pesados em carvão de ossos, GUEDES et al., (2005) observaram que o pH das soluções aumentou de 4,0 (valor inicial) para 6,1 (0,5g / 50 ml) e para 8,2 (1g / 100ml), provavelmente devido à dissolução do carbonato presente no carvão.

Isso indica que a remoção do metal da solução ocorre através da combinação de adsorção e precipitação.

Assim sendo, a variação nas características do solo foram determinantes no comportamento do Pb extraído, em conformidade com UCHIMIYA et al. (2010).

4.6.5.3 Efeito do tempo de tratamento com CV e CO sobre o teor de P em solução

O tempo de tratamento não exerceu efeito significativo sobre os teores de P extraídos em solução Mehlich-1 entre 3 e 120 dias, nos tratamentos do solo com CV e com CO (Tabela 16), exceto entre 7 e 15 dias com CV, indicando que não houve mudança significativa na quantidade de P disponibilizada pela solubilização de P da HA no decorrer do tempo.

Provavelmente, isto tenha ocorrido devido à formação da piromorfita, no caso do CO, justificando que a estabilidade dos compostos com P tenha se mantido desde o início até o fim do tempo avaliado.

Como não houve esta alteração no teor de P, corroborou-se a sugestão de que o Pb liberado no solo no decorrer do tempo, com a utilização do CO, fosse oriundo da hidrólise dos carbonatos.

Tabela 16. Teor de fósforo extraído por Mehlich-1 do solo contaminado e tratado com 5 % de com carvão vegetal (CV) ou carvão de ossos (CO), entre 3 e 120 dias de tratamento^a

Tratamento (dias)	P (ppm)	
	CV ^{ns}	CO ^{ns}
3	6,6 ab	1836 a
7	9,2 a	1848 a
15	5,6 b	1555 a
30	6,3 ab	1544 a
60	6,7 ab	1491 a
90	7,5 ab	1750 a
120	7,7 ab	1808 a

^aMédias nas colunas seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Tukey: ns ($p > 0,05$).

No caso do solo tratado com CV, os teores de Pb extraídos são muito baixos, quando comparados aos extraídos do solo com CO. Esta diferença se deve à composição do CO rica em fosfatos, enquanto o CV apresenta composição predominantemente à base de carbono.

4.7 CONCLUSÕES

1. Apenas as doses de 7,5 % e 10 % de carvão vegetal reduziram significativamente o teor de Pb remanescente, enquanto todas as doses de carvão de ossos reduziram significativamente o teor de Pb remanescente no solo.
2. No ensaio de Pb remanescente, o aumento na dose de carvão vegetal aumentou a quantidade de Pb retido no solo, enquanto com a adição de CO este aumento não foi significativo.
3. No ensaio de extração sucessiva, o teor de Pb retido no solo foi reduzido apenas com a dose de 2,5 % de carvão vegetal, mantendo-se igual ao solo com as demais doses. No entanto, todas as doses de carvão de ossos foram capazes de aumentar o teor de Pb retido.
4. Na extração com água, houve aumento no teor de Pb extraído do solo tratado com 10 % de carvão vegetal, bem como, nos tratado com 2,5 e 5 % de carvão de ossos.
5. Ao utilizar KCl 1 mol L⁻¹ na extração do Pb do solo, nenhuma dose de carvão vegetal alterou os teores extraídos, enquanto as doses acima de 5% de CO reduziram-nos.
6. O teor de Pb extraído em Mehlich-1 foi menor que a do solo apenas quando tratado com 10% de CV, e maior no tratamento com 10 % de CO.
7. Nenhuma das doses avaliadas de CV ou de CO alterou significativamente a soma dos teores de Pb extraídos sucessivamente do solo.
8. O Pb se distribuiu de maneira diferente no solo tratado com doses crescentes de CV e o CO, sendo que com o aumento do CV aumentou a fração solúvel e reduziu a fração retida fortemente, mas não mostrou efeito sobre a fração trocável; na adição do CO, no entanto, reduziu a fração solúvel e a trocável, e aumentou a fração fortemente retida.
9. Considerando a dose de 5% de ambos os carvões, utilizada na avaliação do tempo de tratamento, apenas o carvão vegetal reduziu significativamente o teor de Pb extraído em Mehlich-1, quando comparado ao solo sem tratamento.
10. O tratamento com carvão vegetal e de ossos exerceu efeito tamponante no solo contaminado, o que se evidenciou pela não alteração do pH em KCl 1 mol L⁻¹ e no pH_{pcz} no decorrer do tempo, o que ocorreu no solo sem tratamento.

11. Com relação ao tempo de tratamento, o tratamento do LVEf com carvão de ossos ou com com carvão vegetal reduziram significativamente o ΔpH e, conseqüentemente, as cargas do solo.
12. A redução de cargas foi significativa apenas para o tratamento com carvão de ossos, quando comparado ao solo sem tratamento.
13. A avaliação do tempo de tratamento mostrou que há uma tendência de aumento dos teores de Pb extraídos do solo tratado, tanto com carvão vegetal quanto no carvão de ossos, o que se correlaciona positivamente com o aumento no pH em água.
14. As características do solo determinaram o aumento do Pb extraído em função do tempo, tanto tratado com CV como com CO.
15. A hipótese inicial de que o carvão vegetal e o carvão de ossos ativados teriam capacidade semelhante de reduzir o teor de Pb disponível no solo, sendo esta capacidade proporcional à quantidade aplicada no solo e crescente no decorrer do tempo, não foi confirmada.

4.8 REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.

ALVARENGA, P.; GONÇALVES, A.P.; FERNANDES, R.M.; DE VARENNES, A.; VALLINI, G.; DUARTE, E.; CUNHA-QUEDA, A.C. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: Effects on soil chemical characteristics. **Chemosphere**, v.74, n.10, p.1292-1300, 2009.

ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, n.1, p. 27-32, 2000.

ANDRADE, S.A.L. de; SILVEIRA, A.P.D. da. Biomassa e atividade microbianas em solo com chumbo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.12, p.1191-1198, 2004.

BAKER, L.L.; STRAWN, D.G.; REMBER, W.C.; SPRENKE, K.F. Metal content of charcoal in mining-impacted wetland sediments. **Science of the Total Environment**, v.409, n.3, p. 588–594, 2011.

BEESELEY, L.; MARMIROLI, M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. **Environmental Pollution**, v.159, n.2, p.474-480, 2011.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, W.; JARUDILOKKUL, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. **Separation and Purification Technology**, v.35, n.1, p.11-22, 2004.

BROWN, S; CHANEY, R; HALLFRISCH, J.; RYAN, J.A.; BERTI, W. R. In situ treatments to reduce the phyto-and bioavailability of lead, zinc and cadmium. **Journal of Environmental Quality**, v.33, n.2, p.522-531, 2004.

CHEN, S; ZHU, Y.; MA, Y; McKAY, G. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil. **Environmental Pollution**, v.139, n.3, p.433-439, 2006.

CHEN, S.; XU, M., MA, Y.; YANG, J. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.67, n.2, p.278-285, 2007.

CHEN, S.; LI, C.; MA, Y.; YIZONG, H. Can phosphate compounds be used to reduce the plant uptake of Pb and resist the Pb stress in Pb-contaminated soils? **Journal of Environmental Sciences**, v.21, n.3, p.360-365, 2009.

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

CHENG, C.; LEHMANN, J.; THIES, J.E.; BURTON, S.D.; ENGELHARD, M.H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. **Organic Geochemistry**, v.37, n.11, p.1477-1488, 2006.

CHRYSOCHOOU, M.; DERMATAS, D.; GRUBB, D. G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate. **Journal of Hazardous Materials**, v.144, n.1, p.1-14, 2007.

COTTER-HOWELL, J. Lead phosphate formation in soils. **Environmental Pollution**, v.93, n.1, p.9-16, 1996.

DEARING, J.A. **Environmental magnetic susceptibility. Using the Bartington MS2 System**. England: British Library, 1994. 104p.

DUARTE, M.M.B.; SILVA, J.E. da; PASSAVANTE, J.Z. de O.; PIMENTEL, M.F.; NETO, B de B.; SILVA, V. L. da. macroalgae as lead trapping agents in industrial effluents - A factorial design analysis, **Brazilian Chemical Society**, v.12, n.4, p.499-506, 2001.

EL-HENDAWY, A.A. The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions via effective adsorbents from low-cost biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1, p.260-267, 2009.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo** / Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2.ed. rev. Atual, Rio de Janeiro, 1997. 212p.

GUEDES.T.S.; MAGALHAES.F.S., ROCHA, S.D.F. Potencial de adsorção de metais pesados por carvão de ossos bovinos. Disponível em: <http://www.bonechar.com.br/1.pdf>. Acesso em 06/03/12.

GROENENBERG, J.E.; RÖMKENS, P.F.A.M.; COMANS, R.N.J.; LUSTER, J.; PAMPURA, T.; SHOTBOLT, L.; TIPPING, E.; DE VRIES, W. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data. **European Journal of Soil Science**, v.61, n.1, p.58-73, 2010.

HAEFELE, S.M.; KONBOON, Y.; WONGBOON, W., AMARANTE, S.; MAARIFAT, A.A.; PFEIFFER, E.M.; KNOBLAUCH, C. Effects and fate of biochar from rice residues in rice-based systems. **Field Crops Research**, v.121, n.3, p.430-440, 2011.

HAO X.; HUANG, Y.; CUI, Y. Effect of bone char addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in combined contaminated soil. **Acta Ecologica Sinica**, v.30, n.2, p.118-122, 2010.

HETTIARACHCHI, G.M.; PIERZYNSKI G.M.; RANSOM M.D. In situ stabilization of lead using phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, v.30, n.4, p.1214-1221, 2001.

KAMARI, A., PULFORD, I.D.; HARGREAVES, J.S.J. Binding of heavy metal contaminants onto chitosans e An evaluation for remediation of metal contaminated soil and water, **Journal of Environmental Management**, v.92, n.10, p. 2675-2682, 2011.

KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M.S. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science Technology**, v.44, n.4, p.1247-1253, 2010.

KENG, J.C.W. & UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. **Proceedings of the Soil and Crop Science Society**, v.33, p.119-126, 1974.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science and technology**. Earthscan, London: 2009. 416p.

LEHMANN, J.; RILLIG, M.C.; THIES, J.; MASIELLO, C.A.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota - A review. **Soil Biology & Biochemistry**, v.43, n.9, p.1812-1836, 2011.

LI, J.; HE, M.; HAN W.; GU, Y. Availability and mobility of heavy metal fractions related to the characteristics of the coastal soils developed from alluvial deposits. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.158, n.1-4, p.459-469, 2009.

LIMA, I.M.; BOATENG, A.A.; BOATENG, K.T. Pyrolysis of Broiler Manure: Char and Product Gas Characterization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, n.3, p. 1292-1297, 2009.

LURTWITAYAPONT, S.; SRISATIT, T. Comparison of lead removal by various types of swine bone adsorbents. **Environmental Asia**, v.3, n.1, p. 32-38, 2010.

MADARI, B.E.; COSTA, A.R. da; CASTRO, L.M. de; SANTOS, J.L.S.; BENITES, V. de M.; ROCHA, A.O.; MACHADO, P.L.O. de A. Carvão vegetal como condicionador de solo para arroz de terras altas (cultivar Primavera): um estudo prospectivo. **EMBRAPA Arroz e Feijão**, n.125, 2006. 2p.

MARTINEZ, C.E.; McBRIDE, M.B. Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: Solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment. **Clays and Clay Minerals**, v.46, n.5, p.537-545, 1998.

MAVROPOULOS, E. A hidroxiapatita como removedora de chumbo. Dissertação (Mestrado). Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia. Rio de Janeiro, 1999. 105p.

McBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.36, n.2, p.296-300, 1972.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; ANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência e Agrotecnologia**, v.32, n.3, p.776-784, 2008.

MENDES, A.M.S.; DUDA, G.P.; NASCIMENTO, C.W.A. do; SILVA, M.O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola**, v.63, n. 4, p.328-332, 2006.

MIZUTA, K.; MATSUMOTO, T.; HATATE, Y.; NISHIHARA, K.; NAKANISHI, T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. **Bioresource Technology**, v.95, n.3, p.255-257, 2004.

MORENO, A.M.; QUINTANA, J.R.; PÉREZ, L.; PARRA, J.G. Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. **Chemosphere**, v.64, n.5, p.758-763, 2006.

NOVOTNY, E.H.; AUCCAISE, R.; VELLOSO, M.H.R.; CORRÊA, J.C.; HIGARASHI, M.M.; ABREU, V.M.N.; ROCHA, J.D.; KWAPINSKI, W. Characterization of phosphate structures in biochar from swine bones. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.47, n.5, p.672-676, 2012.

NRIAGU J.O., Lead orthophosphates-IV formation and stability in the environment, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.38, n.6, p.887-898, 1974.

PENG, X; YE, L.L.; WANG, C.H. ZHOU, H.; SUN, B. Temperature and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. **Soil & Tillage Research**, v.112, n.2, p.159-166, 2011.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, n.2, p.269-277, 2001.

¹PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor Total e Capacidade Máxima de Adsorção de Adsorção de Chumbo em Latossolos Brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, n.2, p.279-288, 2001.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; ANDERSON, S.J.; LIMA, J.M. Adsorção e Dessorção de Cádmio, Cobre e Chumbo por Amostra de Latossolos Pré-tratadas com Fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n.2, p.377-384, 2004.

SMICIKLAS, A. ONJIA; S. RAICEVI, D.; JANACKOVI, M. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, n.2, p.876-884, 2008.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford University Press. New York, 1989. 277p.

UCHIMIYA, M.; LIMA, I.M.; KLASSON, K.T.; WARTELLE, L.A.H. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. **Chemosphere**, v.80, n.8, p.935-940, 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. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n.9, p. 5538–5544, 2010.

VERHEIJEN, F.G.A., JEFFERY, S., BASTOS, A.C., VAN DER VELDE, M., AND DIAFAS, I. **Biochar application to soils - A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions**. EUR 24099 EN, Luxembourg: Office for the Official Publications of the European Communities, 2009. 149 p.

VILAR, C.C.; COSTA, A.C.S.; HOEPERS, A.; SOUZA JUNIOR, I.G. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n.4, p.1059-1068, 2010.

WILSON, J.; PULFORD, I.; THOMAS, S. Adsorption of heavy metals by natural charcoal: Its potential as a water treatment cleanup. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/Manuscripts/wilsonj.pdf>. Acesso em 02/08/12.

YUAN, J.; XU, R.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v.102, n.3, p.3488-3497, 2011.