

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

CAMILA ROBERTA JAVORSKI UENO

Síntese de nanopartículas de óxidos de ferro magnéticos associados a biochar e bonechar e seus efeitos na sorção e fitodisponibilidade de chumbo

Maringá  
2016

CAMILA ROBERTA JAVORSKI UENO

Síntese de nanopartículas de óxidos de ferro magnéticos associados a biochar e bonechar e seus efeitos na sorção e fitodisponibilidade de chumbo

Tese de Doutorado do Programa de Pós-graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, apresentada como requisito parcial para 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  
2016

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)**

U22s	<p>Ueno, Camila Roberta Javorski</p> <p>Síntese de nanopartículas de óxidos de ferro magnéticos associados a biochar e bonechar e seus efeitos na sorção e fitodisponibilidade de chumbo/ . -- Maringá, 2016.</p> <p>80 f. : il. color, figs. , tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2016.</p> <p>1. Biochar. 2. Bonechar. 3. Remoção de Chumbo. 4. Solo contaminado - Chumbo. 5. Adsorção. 6. Magnetita. 7. Metais pesados. 8. Complexos de superfície. 9. Química e mineralogia de solos. I. Costa, Antonio Carlos da, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.</p> <p>CDD 22. ED.628.55 JLM000756</p>
------	--

CAMILA ROBERTA JAVORSKI UENO

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS  
ASSOCIADOS A BIOCHAR E BONECHAR E SEUS EFEITOS NA  
SORÇÃO E FITODISPONIBILIDADE DE CHUMBO

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, na Área de Concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 19 de dezembro de 2016.

**Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.**  
Presidente

\_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Cesar Crispim Vilar**  
Membro

\_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Felipe Haenel Gomes**  
Membro

\_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista**  
Membro

\_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Tadeu Takeyoshi Inoue**  
Membro

\_\_\_\_\_

## DEDICATÓRIA

Dedico a Deus, aos meus pais Vânia e Roberto que sempre me incentivaram e ao meu esposo Ricardo pela paciência e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar.

Agradeço aos meus pais e esposo, por todo o incentivo e apoio incondicional.

Agradeço à Universidade Estadual de Maringá, onde pude cursar desde a graduação até o doutorado.

Agradeço ao professor Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D., por aceitar me orientar e por todo o conhecimento repassado.

Agradeço a todo o pessoal do laboratório, assim como o pessoal da secretaria da Pós-graduação.

Agradeço as empresas Alphacarbo e Bonechar Carvão Ativado pelos materiais cedidos.

A CAPES - Coordenadoria de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior, pela concessão da bolsa.

# Síntese de nanopartículas de óxidos de ferro magnéticos associados a biochar e bonechar e seus efeitos na sorção e fitodisponibilidade de chumbo

## RESUMO

A poluição causada por rejeitos industriais, principalmente associados ao chumbo, vem produzindo sérios danos ao meio ambiente, afetando corpos d'água, solos, plantas, animais e seres humanos. Este trabalho teve como objetivo geral avaliar o desempenho de biochar e bonechar puros ou modificados com óxidos de ferro magnético para a remoção de chumbo. O primeiro capítulo deste trabalho apresenta uma introdução geral ao tema abordado. No segundo capítulo realizaram-se sínteses de nanopartículas de óxido de ferro associadas a biochar e bonechar utilizando-se relações biochar:ferro e bonechar:ferro de 0,5:1; 1:1; 2:1; 3:1 e 4:1. A caracterização dos atributos químicos dos materiais avaliou a reação do biochar e bonechar puros ao NaOH utilizado na síntese e a determinação da capacidade máxima de adsorção de ferro à esses materiais, além da determinação do teor de ferro e pH dos materiais puros e sintetizados. A caracterização dos atributos mineralógicos dos materiais puros e sintetizados foi feita por difratometria de raios-X e medida da susceptibilidade magnética por unidade de massa. Também, foram realizadas a determinação da área superficial específica e a microscopia eletrônica de varredura para a caracterização dos atributos físicos dos materiais. Ainda, realizou-se a determinação do teor de chumbo remanescente, adsorvido e desorvido dos materiais. No terceiro capítulo foram realizados testes de germinação com sementes de milho para determinação da dose letal (DL) de chumbo que causa a morte de 100% das plântulas e testes com diferentes concentrações de biochar e bonechar puros para determinar a dose que permite a sobrevivência de 50% das plântulas ( $DS_{50}$ ) em meio contendo a DL de chumbo para as plântulas. Além da contagem de sementes mortas, plântulas normais e anormais, realizou-se a avaliação do comprimento da raiz, parte aérea e pesagem da massa fresca das plantas. O bonechar puro reagiu com o NaOH alterando a sua área superficial e tanto biochar como bonechar puros apresentaram capacidade de adsorver ferro. O teor de ferro das amostras sintetizadas apresentou-se compatível com os valores esperados nas amostras e o pH dos materiais sintetizados ficou ligeiramente abaixo de 7,0. Os difratogramas de raios-X mostraram a formação de magnetita na maioria dos tratamentos e a susceptibilidade magnética apresentou variação à medida que se alterava a relação biochar:ferro e bonechar:ferro. Houve redução da área superficial específica do biochar

modificado e um incremento na área do bonechar modificado. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a presença da magnetita nos materiais modificados. Bonechars modificados foram mais eficientes que os bonechars puros para a adsorção de chumbo, sendo que os biochars modificados não apresentaram melhorias na capacidade de adsorção. No terceiro capítulo os testes de germinação com sementes de milho mostraram que a dose de Pb de 2000 mg L<sup>-1</sup> é capaz de causar o desenvolvimento anormal das plântulas e/ou mortalidade de 100% das sementes, sendo que o chumbo afetou principalmente o desenvolvimento radicular. Quanto ao teste de germinação, utilizou-se a dose de Pb de 2000 mg L<sup>-1</sup> com diferentes concentrações de biochar e bonechar e constatou-se que a dose de 2,13 g de bonechar puro e 10,4 g de biochar puro permitem a sobrevivência de 50% das plântulas. Portanto, notou-se que o biochar apresenta comportamento distinto do bonechar. O biochar possui capacidade limitada de adsorver chumbo, ficando restrita à área superficial oferecida pelo material. O bonechar possui área superficial inferior ao biochar, no entanto, em função da precipitação de compostos em sua superfície, possui melhor capacidade de retenção do chumbo a longo prazo.

**Palavras-chave:** Adsorção, chars, magnetita, metais pesados, complexos de superfície.

# Synthesis of nanoparticles of magnetic iron oxides associated with biochar and bonechar and its effects on sorption and phytoavailability of lead

## ABSTRACT

Pollution caused by industrial waste, mostly associated to lead, has produced serious damage to the environment, affecting rivers, soils, plants, animals and humans. The objective of this work was to evaluate the performance of biochar and bonechar pure or modified with iron oxide for the removal of lead. The first chapter of this work presents a general introduction to the topic discussed. In the second chapter it was synthesized iron oxide nanoparticles associated to biochar and bonechar using biochar:iron and bonechar:iron ratios of 0.5:1; 1:1; 2:1; 3:1 and 4:1. The characterization of the chemical attributes of the materials evaluated the reaction of the pure biochar and bonechar to the NaOH used in the synthesis and the determination of the maximum iron adsorption capacity of these materials, as well as the determination of the iron content and pH of the pure and synthesized materials. For the characterization of the mineralogical attributes of the pure and synthesized materials, X-rays diffraction and mass specific magnetic susceptibility determination were performed. Specific surface area and scanning electron microscopy were also determined to characterize the physical attributes of the materials. It was carried out the determination of the remaining lead content, adsorbed and desorbed from the materials. In the third chapter germination tests were performed with maize seeds to determine the lead lethal dose (LD) that causes the death of 100% of the seedlings and tests with different concentrations of pure biochar and bonechar to determine the dose that allows the survival of 50% of the seedlings ( $SD_{50}$ ) in medium containing the LD of lead. In addition to the count of dead seeds, it was evaluated normal and abnormal seedlings, root length, shoot and fresh plant mass. As results, in the second chapter, the pure bonechar showed a reaction with NaOH modifying its surface area and both the pure biochar and the bonechar showed iron adsorption capacity. The iron content of the synthesized samples was compatible with the expected values in the samples and the pH of the synthesized materials was slightly acidic. The X-rays diffractograms showed the formation of magnetite in most of the treatments and the magnetic susceptibility showed variation according to the change ratio biochar:iron and bonechar:iron. There was a reduction of the specific surface area of the modified biochar and an increase in the modified bonechar area. The scanning electron microscopy images showed the presence of the magnetite in the

modified materials. Modified bonechars were more efficient than the pure bonechars for the adsorption of lead, and the modified biochars did not show improvements in the adsorption capacity. In the third chapter germination tests with corn seeds showed that the dose of 2000 mg of Pb L<sup>-1</sup> can cause abnormal seedling development and / or 100% seed mortality, with the lead affecting, mainly, the root development. With respect to the germination test, the dose of 2000 mg of Pb L<sup>-1</sup> was used with different concentrations of biochar and bonechar and the dose of 2.13 g of pure bonechar and 10.4 g of pure biochar allowed 50% survival of the seedlings. Therefore, it was noted that biochar exhibits distinct behavior of the bonechar. The biochar has limited capacity to adsorb lead, being restricted to the surface area offered by the material. The bonechar has a lower surface area than the bonechar, however, due to the precipitation of compounds on its surface, it has a better lead retention capacity in the long term.

**Keywords:** Adsorption, chars, magnetite, heavy metals, surface complexes.

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2

Tabela 2.1	Distribuição da frequência dependente ( $\chi_{FD}$ ) por partículas de domínio simples e múltiplo .....	17
Tabela 2.2	Umidade e composição química do biochar e do bonechar .....	19
Tabela 2.3	Descrição dos materiais e massas utilizados nas sínteses e das relações de biochar:ferro e bonechar:ferro.....	21
Tabela 2.4	Concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e ferro (Fe) ( $\pm$ desvio padrão) liberados após a reação do bonechar com o hidróxido de sódio (NaOH), em $\text{mg kg}^{-1}$ .....	29
Tabela 2.5	Representação dos valores esperados e obtidos de ferro ( $\pm$ desvio padrão) após a modificação da superfície do biochar e do bonechar, da porcentagem e da massa (g) de ferro referente ao óxido de ferro e o acrônimo para cada tratamento.....	32
Tabela 2.6	Relação das massas de char e ferro e definição dos acrônimos .....	32
Tabela 2.7	Determinação do pH em água ( $\pm$ desvio padrão) de amostras de biochar e bonechar puro e modificado e da magnetita pura.....	33
Tabela 2.8	Porcentagem dos principais minerais encontrado em cada tratamento: goethita (Gt), magnetita (Mt), hematita (Hm), lepidocrocita (Lp) e gesso (Ge).....	36
Tabela 2.9	Valores de susceptibilidade magnética ( $\chi_{BF}$ ) e frequência dependente ( $\chi_{FD}$ ) ( $\pm$ desvio padrão) das amostras puras e modificadas .....	37
Tabela 2.10	Área superficial específica (ASE) ( $\pm$ desvio padrão) do biochar e bonechar antes e após teste com hidróxido de sódio (NaOH) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) .....	38
Tabela 2.11	Valores de área superficial específica (ASE) ( $\pm$ desvio padrão) total e referente aos óxidos de ferro dos materiais puros e modificados ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) .....	39
Tabela 2.12	Determinação do teor de chumbo adsorvido ( $\text{Pb}_{\text{ads}}$ ) e remanescente ( $\text{Pb}_{\text{rem}}$ ) dos materiais puros e modificados ( $\pm$ desvio padrão).....	44

### CAPÍTULO 3

Tabela 3.1	Porcentagem de plântulas normais, anormais e sementes mortas em razão de soluções com diferentes doses de chumbo .....	65
------------	--	----

Tabela 3.2	Determinações de comprimento de raiz e parte aérea e massa fresca das plântulas de milho .....	66
Tabela 3.3	Porcentagem de plântulas normais, anormais e sementes mortas em razão de solução contaminada por Pb e diferentes doses de carvão como tratamento .....	69
Tabela 3.4	Determinações do comprimento de raiz, parte aérea e massa fresca das plântulas de milho cultivadas em meio contaminado por chumbo e tratado com biochar ou bonechar .....	70

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

Figura 2.1	Representação dos comportamentos magnéticos dos minerais .....	16
Figura 2.2	Isoterma de Langmuir (a) representando a capacidade máxima de adsorção de ferro no biochar e a linearização da equação de Langmuir (b) .....	30
Figura 2.3	Isoterma de adsorção do ferro no bonechar .....	31
Figura 2.4	Difratometria de raios-X de magnetita e biochar puro e modificados .....	34
Figura 2.5	Difratometria de raios-X de magnetita e bonechar puro e modificados ....	35
Figura 2.6	Relação entre a susceptibilidade magnética e a porcentagem de ferro dos tratamentos com biochar e bonechar modificados .....	38
Figura 2.7	Correlação entre a área superficial específica (ASE) referente ao óxido de Fe e o teor de ferro (%).....	40
Figura 2.8	Micrografia eletrônica de varredura do biochar puro (a), bonechar puro (b) e magnetita pura (c) .....	41
Figura 2.9	Micrografia eletrônica de varredura dos tratamentos $Bi_{28}Fe_{72}$ (a); $Bi_{49}Fe_{51}$ (b); $Bi_{63}Fe_{37}$ (c); $Bi_{76}Fe_{24}$ (d); $Bi_{82}Fe_{18}$ (e) com biochar modificado, sendo $Bi_xFe_y = x\%$ de biochar e $y\%$ de Fe .....	42
Figura 2.10	Micrografia eletrônica de varredura dos tratamentos $Bo_{21}Fe_{79}$ (a); $Bo_{35}Fe_{65}$ (b); $Bo_{63}Fe_{37}$ (c); $Bo_{78}Fe_{22}$ (d); $Bo_{83}Fe_{17}$ (e) com bonechar modificado, sendo $Bo_xFe_y = x\%$ de bonechar e $y\%$ de Fe .....	43
Figura 2.11	Dessorção (%) em lavagens sucessivas com solução Mehlich1 em tratamentos com biochar e bonechar puros e modificados.....	45
Figura 2.12	Dessorção acumulada (%) em lavagens sucessivas com solução Mehlich 1 em tratamentos com biochar e bonechar puros e modificados.....	46

### CAPÍTULO 3

Figura 3.1	Plântulas de milho utilizadas na determinação do comprimento de raiz e de parte aérea e pesagem da massa fresca das plântulas de milho no tratamento com diferentes doses de chumbo .....	67
------------	---	----

Figura 3.2	Comprimento de raiz e parte aérea de plântulas de milho sob diferentes níveis de chumbo .....	68
Figura 3.3	Plântulas de milho utilizadas na determinação do comprimento de raiz e de parte aérea e pesagem da massa fresca do tratamento com doses de 4, 8, 12 e 16 g de biochar .....	71
Figura 3.4	Plântulas de milho utilizadas na determinação do comprimento de raiz e de parte aérea e pesagem da massa fresca do tratamento com doses de 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 12 e 16 g de bonechar .....	72
Figura 3.5	Desenvolvimento de plântulas normais, em porcentagem, em função de diferentes doses de biochar (a) e bonechar (b) .....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	Área superficial específica externa
ASE <sub>OxFe</sub>	Área superficial específica externa referente ao óxido de ferro
ASE <sub>T</sub>	Área superficial específica externa total
Bi	Biochar
Bi <sub>28</sub> Fe <sub>72</sub>	28% de biochar e 72% de ferro
Bi <sub>49</sub> Fe <sub>51</sub>	49% de biochar e 51% de ferro
Bi <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	63% de biochar e 37% de ferro
Bi <sub>76</sub> Fe <sub>24</sub>	76% de biochar e 24% de ferro
Bi <sub>82</sub> Fe <sub>18</sub>	82% de biochar e 18% de ferro
Bo	Bonechar
Bo <sub>21</sub> Fe <sub>79</sub>	21% de bonechar e 79% de ferro
Bo <sub>35</sub> Fe <sub>65</sub>	35% de bonechar e 65% de ferro
Bo <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	63% de bonechar e 37% de ferro
Bo <sub>78</sub> Fe <sub>22</sub>	78% de bonechar e 22% de ferro
Bo <sub>83</sub> Fe <sub>17</sub>	83% de bonechar e 17% de ferro
Ca	Cálcio
CMAPb	Capacidade máxima de adsorção de chumbo
DCB	Ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
DL	Dose letal
DS <sub>50</sub>	Dose de sobrevivência de 50%
DRX	Difração de raios-X
Fe	Ferro
Fp	Fluoruoapatia
Ge	Gesso
Gt	Goethita
Hm	Hematita
Hp	Hidroxiapatita
Lp	Lepidocrocita
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mh	Maghemita

Mt	Magnetita
Pb <sub>ads</sub>	Chumbo adsorvido
Pb <sub>rem</sub>	Chumbo remanescente
pH	potencial hidrogeniônico
$\chi_{BF}$	Susceptibilidade magnética por unidade de massa em baixa frequência
$\chi_{FD}$	Frequência dependente da susceptibilidade magnética

## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL**

1.1	INTRODUÇÃO GERAL .....	2
1.2	HIPÓTESE GERAL DO TRABALHO .....	6
1.3	OBJETIVO GERAL .....	7

### **CAPÍTULO 2. ATRIBUTOS QUÍMICOS, FÍSICOS E MINERALÓGICOS DO BIOCHAR E BONECHAR PUROS E MODIFICADOS COM A SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS E SUAS RELAÇÕES COM A ADSORÇÃO DE CHUMBO**

RESUMO .....	9	
ABSTRACT .....	11	
2.1	INTRODUÇÃO .....	13
2.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	19
2.2.1	Preparação dos materiais .....	19
2.2.2	Síntese de biochar e bonechar modificados com óxidos de ferro .....	20
2.2.3	Atributos químicos do biochar e do bonechar puros e modificados .....	21
2.2.3.1	Reação ao NaOH e determinação da capacidade máxima de adsorção de ferro do biochar e bonechar puros.....	21
2.2.3.2	Determinação do teor de ferro no biochar e bonechar puros e modificados ....	22
2.2.3.3	Determinação do valor de pH do biochar e do bonechar puros e modificados	23
2.2.4	Atributos mineralógicos do biochar e bonechar puros e modificados .....	23
2.2.4.1	Análise por difratometria de raios-X das amostras de biochar e de bonechar modificadas .....	24
2.2.4.2	Determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa do biochar e do bonechar modificados .....	25
2.2.5	Determinação dos atributos físicos do biochar e do bonechar puros e modificados.....	26
2.2.5.1	Determinação da área superficial específica pelo método BET .....	26
2.2.5.2	Avaliação da estrutura dos bonechar e biochar modificados utilizando-se de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	27

2.2.6	Determinação do teor de chumbo remanescente, adsorvido e dessorvido do biochar e bonechar modificados .....	27
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
2.3.1	Atributos químicos do biochar e bonechar puros e modificados .....	29
2.3.1.1	Reação com o NaOH e determinação da capacidade máxima de adsorção de ferro do biochar e bonechar puros .....	29
2.3.1.2	Determinação do teor de ferro no biochar e bonechar puros e modificados ....	31
2.3.1.3	Determinação do pH do biochar e bonechar puros e modificados .....	33
2.3.2	Atributos mineralógicos do biochar e bonechar puros e modificados .....	34
2.3.2.1	Análise por difratometria de raios-X de amostras de biochar e bonechar puros e modificados .....	34
2.3.2.2	Determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa ( $\chi_{BF}$ ) e da frequência dependente ( $\chi_{FD}$ ) do biochar e bonechar puros e modificados .....	36
2.3.3	Atributos físicos do biochar e bonechar puros e modificados .....	38
2.3.3.1	Determinação da área superficial específica pelo método BET do biochar e bonechar puros e modificados .....	38
2.3.3.2	Avaliação da estrutura do biochar e bonechar puros e modificados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	41
2.3.4	Determinação do teor de chumbo remanescente, adsorvido e dessorvido dos biochar e bonechar puros e modificados .....	44
2.4	CONCLUSÕES .....	47
2.5	REFERÊNCIAS.....	48

### **CAPÍTULO 3. TESTESBIOLÓGICOS DE DISPONIBILIDADE DE CHUMBO: GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE MILHO**

RESUMO .....	53
ABSTRACT .....	55
3.1 INTRODUÇÃO .....	57
3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	62
3.2.1 Teste para determinar a dose de chumbo (DL) que impede o desenvolvimento de 100% das sementes de milho, resultando em sementes mortas ou plântulas anormais .....	62

3.2.2	Teste para determinar as doses de biochar e bonechar que permitem o desenvolvimento de 50% ( $DS_{50}$ ) de plântulas normais de milho .....	63
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
3.3.1	Teste para determinar a dose letal de chumbo (DL) que impede o desenvolvimento de 100% das sementes de milho, resultando em sementes mortas e/ou plântulas anormais .....	65
3.3.2	Teste para determinar as doses de biochar e bonechar que permitem o desenvolvimento de 50% de plântulas normais de milho ( $DS_{50}$ ) .....	69
3.4	CONCLUSÕES .....	74
3.5	REFERÊNCIAS .....	75
<b>CAPÍTULO 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>		<b>79</b>

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1 INTRODUÇÃO GERAL

As aplicações das partículas nanométricas vão desde o meio ambiente, passando pela medicina e atingindo a construção civil. Para se obter materiais com escalas nanométricas são necessários procedimentos controlados e técnicas altamente precisas, sendo que dois procedimentos podem contribuir para a obtenção dessas nanopartículas.

Um dos procedimentos para a obtenção de nanopartículas pode ser associado com as etapas da corrosão química seletiva a partir de um material de tamanho superior, excluindo o máximo de matéria possível na amostra, eliminando o excedente, sendo que a moagem e o desbaste podem ser incluídos neste sistema de obtenção. O outro procedimento para a síntese de nanopartículas trabalha a partir de componentes como o átomo e a molécula, gerando partículas em escala nano a partir da deposição lenta e controlada dos componentes (átomos ou moléculas) em uma superfície específica regular. A síntese química de nanopartículas pode se encaixar neste segundo procedimento descrito.

Efeitos benéficos do uso de nanopartículas no solo e nos seus atributos físicos e biológicos podem ser observados através de melhorias na composição da comunidade bacteriana do solo e no crescimento e desenvolvimento de plantas. O uso de nanopartículas de ferro, incluindo ferro zero ( $\text{Fe}^0$ ) e óxidos de ferro variados, tem sido estudado para a remoção de metais contaminantes presentes em solos. Estes materiais possuem como vantagem a maior rapidez e eficiência na remoção de metais quando comparados com métodos tradicionais, como por exemplo, o uso de sulfato ferroso.

Dentre os óxidos de ferro, as magnetitas sintéticas podem ter área superficial específica de até  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  devido ao seu tamanho reduzido e ao baixo grau de cristalinidade. Quanto à capacidade de sorção de íons, os óxidos de ferro, incluindo a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), formam complexos de esfera interna com cátions metálicos (incluindo o  $\text{Pb}^{2+}$ ) e ânions.

O pH no ponto de carga zero da magnetita, pH 6,5, é muito semelhante ao valor de pH para a água. Abaixo deste valor obtém-se a faixa de pH favorável para a adsorção de ânions e acima a faixa favorável para a adsorção de cátions. Sendo assim, entende-se que o composto de ferro possa atuar como adsorvedor de chumbo. Desta forma, a aplicação de nanopartículas de óxidos de ferro na separação magnética de contaminantes do meio ambiente tem ganhado destaque em pesquisas.

Os metais pesados, que podem se encontrar no solo nas formas solúvel, trocável, adsorvido especificamente, ligados a materiais orgânicos insolúveis ou precipitados, mudam

de forma química por diferentes mecanismos, o que resulta em diferentes taxas de reversibilidade de reações, isto é, maior ou menor facilidade de alteração da espécie química. Dentre os metais pesados, é de amplo conhecimento que o chumbo (Pb) está entre os mais tóxicos aos animais.

Para a remediação de solos agrícolas contaminados por metais pesados oriundos de disposição inadequada de resíduos contendo chumbo a alternativa mais prática e viável é a remediação “in situ”. A associação de técnicas para a imobilização e complexação dos metais é de grande interesse, podendo contribuir para uma eficiência maior do processo, sendo que pode-se aplicar a associação de algumas técnicas “in situ”, dentre elas o uso de biochar, de bonechar e de nanopartículas de óxidos de ferro.

O termo biochar se aplica a um produto que tem como destino o meio agrícola, incluindo a aplicação de matéria orgânica carbonizada, podendo ser utilizado na descontaminação de solos. Biochar pode ser definido como matéria orgânica submetida a diferentes processos de carbonização, produzida com a finalidade de aplicação aos solos, com a intenção de sequestrar carbono e melhorar os atributos do mesmo, além de permitir a remediação de solos contaminados. Diversas fontes podem originar biochar e dentre os materiais e resíduos pesquisados para o uso na sua produção se encontram fontes vegetais e animais. Quando a fonte for ossos de animais, o produto passa a ser denominado bonechar, que possui propriedades capazes de imobilizar poluentes e precipitá-los em compostos mais estáveis.

Biochar pode ter origem das mãos dos povos indígenas, onde em pequenas áreas da Amazônia, em até 1 m de profundidade, é possível encontrar pequenas bolsas de biochar. Este carvão provém de restos de materiais orgânicos ou minerais que foram depositados no solo por estes povos que viviam na área, e que devido ao baixo teor de oxigênio no solo, transformaram-se em biochar através de pirólise. Estima-se que na Amazônia pode-se ter uma área entre 6.000 até 18.000 km<sup>2</sup> de solos contendo biochar.

A pirólise é a decomposição química de uma substância orgânica por aquecimento na ausência de oxigênio. Ocorre espontaneamente em temperaturas elevadas (acima de 300 °C para madeira, com a temperatura variando de acordo com o material específico). Ela ocorre na natureza quando a vegetação é exposta a incêndios ou entra em contato com a lava de erupções vulcânicas. O componente sólido remanescente após pirólise é o carvão, conhecido como biochar quando ele é produzido com a intenção de adicioná-lo ao solo.

O processo de pirólise transforma materiais orgânicos em três componentes diferentes - gás, líquido ou sólido - e em proporções diferentes, dependendo da matéria-prima e das condições de pirólise utilizadas. Os gases produzidos são inflamáveis, incluindo o metano e outros hidrocarbonetos que podem ser arrefecidos se condensando e formando um resíduo de óleo, o alcatrão.

Os metais pesados podem ser considerados aqueles com densidade superior a  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ , sendo que dentre eles existem os elementos essenciais para as plantas e/ou animais, tais como o cobre, manganês, molibdênio e zinco, e aqueles não essenciais, tais como o chumbo, cádmio e mercúrio, que podem ser extremamente tóxicos acima de determinada concentração para os homens e animais. No caso específico do chumbo, concentrações de chumbo no sangue acima de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  em adultos causam efeitos no sistema nervoso central.

Diferentemente de outros poluentes, os metais pesados não são biodegradáveis e sua toxidez é controlada especialmente por suas características físico-químicas, tais como estado de oxidação ou precipitação com outros compostos por exemplo. No caso do chumbo presente no solo, os estudos devem preconizar o risco de ocorrência de toxicidade, sendo que o risco dominante é a ingestão de solo por animais e/ou homens, com um risco secundário de fito e ecotoxicidade, tornando a análise da biodisponibilidade o estudo mais importante a ser realizado para análises de solo contendo Pb. A forma química dos metais pesados no solo pode ser alterada por várias rotas, resultando em maior ou menor reversibilidade de reações. A adsorção é responsável por um dos principais processos que afetam a disponibilidade dos elementos no solo, podendo assim controlar a presença de metais na solução do solo.

A adsorção, bem como a dessorção, é influenciada pelo pH, força iônica, íons competidores e pelos componentes do solo, minerais ou orgânicos, com diferentes graus de importância variando de cada metal e condição química e física do meio. As reações de adsorção podem ser consideradas como reações de complexação entre os íons presentes na solução e os grupos funcionais, podendo ser divididas em complexo de esfera externa, complexo de esfera interna e íons na nuvem difusa.

Do ponto de vista da disponibilidade, a adsorção por formação de complexos de esfera interna é a que mais interessa para metais pesados, dentre eles o Pb. As ligações do tipo complexo de esfera externa possuem fracas interações eletrostáticas, possuindo pouca estabilidade quando comparada com as ligações covalentes nas ligações que formam complexos de esfera interna.

Entretanto, o teor total de um elemento no solo não é parâmetro para indicar a quantidade a ser absorvida pela planta, e sim a disponibilidade, já que esta apresenta relação com a mobilidade do elemento e permite estimar a quantidade deste a ser absorvido pela planta. Quando um metal, por exemplo, está presente na solução do solo ele, estará prontamente disponível para ser absorvido pela raiz da planta; entretanto se o metal se encontrar na entrecamada de uma argila do tipo 2:1 ou adsorvido por óxidos de ferro, alumínio ou manganês ele não estará facilmente disponível para absorção, ou estará até mesmo fortemente retido.

O biochar aplicado ao solo acarreta mudanças em sua estrutura física, bem como favorece alterações nos atributos químicos do solo, por isso alguns autores têm trabalhado a fim de entender a dinâmica biochar - solo.

Encontram-se na literatura um pequeno número de trabalhos que abordam a germinação de sementes em solos remediados com nanopartículas e uma quantidade mais numerosa de pesquisas envolvendo biochar na remediação de solos contaminados e o efeito na germinação de sementes. Porém, estudos relacionando nanopartículas de óxido de ferro, chars e a germinação de sementes de milho ainda são escassos.

Para isso, foram delineados 2 experimentos que avaliaram: chars puros e modificados com síntese de óxido de ferro (capítulo 2) e testes de toxicidade em sementes em meio contaminado com Pb (capítulo 3). O capítulo 1 aborda uma introdução geral ao assunto da tese. O capítulo 2 trata das sínteses de biochar e bonechar modificados com óxido de ferro e da caracterização química, física e mineralógica dos materiais. No capítulo 3 foram realizados testes de ecotoxicidade com sementes de milho em meio contaminado com Pb e tratado com biochar e bonechar. O capítulo 4 aborda as considerações finais do trabalho.

## **1.2HIPÓTESE GERAL DO TRABALHO**

O biochar e o bonechar modificados com óxido de ferro magnético podem colaborar na descontaminação de meios contaminados com chumbo, contribuir com a melhoria dos atributos químicos e físicos dos solos e favorecer o desenvolvimento inicial das plantas.

### **1.3 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral do trabalho foi modificar biochar e bonechar com óxido de ferro magnético sintético, caracterizando estes materiais, e avaliar o efeito dos materiais modificados na remoção de chumbo de meio contaminado por meio de testes de germinação de sementes de milho.

## CAPÍTULO 2

### ATRIBUTOS QUÍMICOS, FÍSICOS E MINERALÓGICOS DO BIOCHAR E BONECHAR PUROS E MODIFICADOS COM A SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS E SUAS RELAÇÕES COM A ADSORÇÃO DE CHUMBO

Atributos químicos, físicos e mineralógicos do biochar e bonechar puros e modificados com a síntese de óxidos de ferro magnéticos e suas relações com a adsorção de chumbo

## RESUMO

Visando reparar os danos causados aos solos e meio ambiente devido à poluição por chumbo, busca-se aprimorar as técnicas existentes para a descontaminação de solos e o desenvolvimento de novas técnicas para maximizar os resultados de descontaminação "*in situ*". Dentre as técnicas que podem ser aplicadas estão o uso do biochar, do bonechar, dos óxidos de ferro e de materiais em escalas nanométricas. O uso de nanopartículas de óxido de ferromagnético na modificação de biochar e de bonechar pode incrementar a área superficial específica (ASE) e ampliar a capacidade de remoção de metais pesados do meio em que for destinado. O objetivo deste trabalho foi modificar biochar e bonechar a partir do uso de nanopartículas de óxido de ferro sintético magnético e caracterizar esses materiais após a modificação. Foram realizadas sínteses de magnetitas sintéticas e magnetitas na presença de biochar e bonechar. Para a síntese das magnetitas sintéticas utilizou-se 16,68 g de sulfato ferroso, 115 mL de NaOH 1M e 300 mL de água destilada. Já para a síntese de magnetitas na presença de biochar ou bonechar utilizou-se diferentes massas de biochar e bonechar para cada tratamento adicionadas previamente em 300 mL de água destilada, seguida da adição de 16,68 g de sulfato ferroso e 115 mL de NaOH 1M e diferentes relações biochar:ferro e bonechar:ferro (de 0,5:1; 1:1; 2:1; 3:1 e 4:1). Avaliou-se o biochar e bonechar puros para determinar o comportamento deles em relação ao NaOH e determinar a capacidade máxima de adsorção de ferro aos chars (CMAFe). Quanto aos materiais sintetizados, determinou-se o teor de ferro, pH, susceptibilidade magnética, área superficial específica pelo método BET e teor de chumbo remanescente, adsorvido e dessorvido, além de análise por difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Somente o bonechar demonstrou reatividade com o NaOH e a determinação da CMAFe evidenciou que biochar e bonechar possuem alta capacidade de adsorver Fe. Quanto ao teor de Fe, os valores foram influenciados pela reação do NaOH com o bonechar, que liberava ferro da sua estrutura superficial. O pH dos materiais sintetizados apresentaram-se levemente ácidos. Os DRXs mostraram que há formação de magnetita na maioria dos tratamentos, além de outros minerais. Os materiais modificados apresentaram elevados valores de susceptibilidade magnética, entretanto, com variação à medida que se alterava a relação biochar:ferro e bonechar:ferro. A área superficial específica sofreu redução no caso do biochar associado à magnetita e um incremento foi observado no caso do bonechar associado à magnetita. As

imagens de MEV mostram a presença de magnetita nos canais e superfície dos materiais modificados. Alguns dos tratamentos com bonechars associados à magnetitas foram mais eficientes na remoção de Pb da solução em relação ao bonechar puro. Os tratamentos  $\text{Bo}_{78}\text{Fe}_{22}$  e  $\text{Bo}_{83}\text{Fe}_{17}$  adsorveram respectivamente 1663 e 1450 mg de Pb  $\text{kg}^{-1}$ , e o bonechar puro adsorveu 1407 mg de Pb  $\text{kg}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Chars, sorção, complexos superficiais, caracterização, difração de raios-X.

Chemical, physical and mineralogical attributes of biochar and bonechar pure and modified after synthesis of magnetic iron oxide and their relationships with lead adsorption

## ABSTRACT

Aiming to repair soil and environmental damage due to lead pollution, it is important to improve the techniques to decontaminate the soil and the development of new techniques to maximize decontamination results "in situ". Among the techniques that can be applied are the use of biochar, bonechar, iron oxides and materials on nanometric scales. The use of iron oxide nanoparticles to modify biochar and bonechar can increase the specific surface area (SEA) and the heavy metal removal capacity of the contaminated medium. The objective of this work was to modify biochar and bonechar with the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles and characterize these materials. Synthesis of synthetic magnetite were performed in the presence of biochar and bonechar. For the synthesis of pure magnetite it was used 16.68 g of ferrous sulfate, 115 mL of NaOH 1M and 300 mL of distilled water. For the synthesis of magnetites in the presence of biochar or bonechar, different masses of biochar and bonechar were used for each treatment previously added in 300 ml of distilled water, followed by the addition of 16.68 g of ferrous sulfate and 115 ml of NaOH1M. In order to work with different biochar:iron and bonechar:iron (of 0.5:1; 1:1; 2:1; 3:1 and 4:1) ratios. The pure biochar and bonechar were evaluated their behavior in relation to NaOH and to determine the iron maximum adsorption capacity (MACFe). As for the synthesized materials, the iron content, pH, mass specific magnetic susceptibility, specific surface area by the BET method, the remaining, adsorbed and desorbed lead content, as well as X-ray diffractometry analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were determined. Only the bonechar showed reactivity to NaOH and the determination of MACFe showed that biochar and bonechar have high capacity to adsorb Fe. As for the Fe content, the values were influenced by the NaOH reaction with the bonechar, which released iron from its surface structure. The pH of the synthesized materials was slightly acidic. The XRDs showed that there is magnetite formation in most treatments, as well as other iron oxide minerals. The modified materials showed high values of mass specific magnetic susceptibility, however, with variation as the biochar:iron and bonechar:iron ratio changed. The specific surface area was reduced in the case of the biochar associated to the magnetite and an increase was observed in the case of the bonechar associated to the magnetite. SEM images show the

presence of magnetite in the canals and surface of the modified materials. Some of the bonechars treatments associated with magnetites were more efficient at removing Pb from the solution than pure bonechar. The treatments  $\text{Bo}_{78}\text{Fe}_{22}$  and  $\text{Bo}_{83}\text{Fe}_{17}$ , respectively adsorbed 1663 and 1450 mg of Pb  $\text{kg}^{-1}$ , and the pure bonechar adsorbed 1407 mg of Pb  $\text{kg}^{-1}$ .

**Keywords:** Chars, sorption, surface complexes, characterization , X-rays diffraction.

## 2.1 INTRODUÇÃO

Atualmente a sociedade busca reparar os danos causados ao meio ambiente devido à poluição por chumbo. Para isso, busca-se aprimorar as técnicas existentes, assim como o desenvolvimento de novas técnicas visando a maximização dos resultados de descontaminação "*in situ*". Em função disso a síntese de nanopartículas de óxido de ferro vem sendo estudada devido a sua ampla gama de aplicações [capacidade de atuar como carreadores de drogas, agentes de contraste em imagem por ressonância magnética (ferrofluidos) e em tecnologias baseadas na separação magnética].

Uma grande variedade de métodos tem sido estudados para a obtenção de nanopartículas de óxidos de ferro visando a imobilização de poluentes, sendo que na maioria dos casos a síntese química, com a deposição lenta e controlada dos átomos, tem sido utilizada como rota de formação. A adição lenta de um agente precipitante ( $\text{NH}_3$ ) à solução contendo ferro sob agitação vigorosa foi o método de síntese adotado por Lakshmanan et al. (2013) para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro magnéticas utilizadas com sucesso na remoção de elementos traços de água. Já a dissolução em água de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em um sistema de três gargalos sem refluxo com temperatura de  $75^\circ \text{C}$  por 12 horas foi a metodologia utilizada por Hao et al. (2014) para a remoção de metais pesados da água.

Biochar é uma fonte de biomassa que pode ter origem de madeiras diversas ou ser derivado de resíduos de culturas, tratando-se de resíduo rico em carbono tratado por pirólise ou combustão incompleta de biomassa (YANG & SHENG, 2003; CHEN et al., 2008). Resíduos ou restos agrícolas, incluindo a sabugo de milho, grama elefante e biomassa resultante da produção de óleo de canola, são matérias primas facilmente encontradas e apresentam baixo custo para produzir o biochar (ZHANG et al., 2009). Dentre as aplicações do biochar, o uso para a remoção de poluentes tem sido de grande interesse, já que tal material pode reduzir a disponibilidade de chumbo em solos tratados com biochar, quando comparado a solo sem a sua incorporação (JIANG et al., 2012). Beesley et al. (2010) obtiveram mais de 50% de remoção de metais pesados do solo quando utilizaram o biochar.

Resíduos de ossos bovinos quando pirolizados podem se transformar em chars conhecidos como bonechars. Os ossos bovinos possuem em torno de 70% de compostos inorgânicos, principalmente apatitas ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ ), sendo o restante matéria orgânica (CHOY & MCKAY, 2005).

A temperatura do processo de produção do char, bem como a taxa de aquecimento utilizada podem resultar em variações nos atributos dos materiais resultantes, alterando sua área superficial e sua porosidade (CHEN et al., 2011).

Em geral, os mecanismos envolvidos na adsorção de poluentes são fatores determinantes na eficiência do processo de remoção do poluente, dentre eles podemos citar a formação de complexos de esfera interna e externa; incorporação na superfície da fase inorgânica, como óxidos de Al, Fe e Mn; precipitação e ligação a compostos orgânicos (ALLOWAY, 2013).

Dentre os mecanismos de adsorção de biochars, os principais são a interação eletrostática, troca iônica, precipitação química e complexação com grupos funcionais na superfície (CAO et al., 2009; ZHANG et al., 2010). O mecanismo responsável pela adsorção de chumbo em biochar aplicado ao solo foi a adsorção não eletrostática devido à formação de complexos de esfera interna entre grupos funcionais do biochar e o metal (JIANG et al., 2012).

Bonechars são excelentes adsorvedores compostos basicamente por fosfato de cálcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), tal como a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) (70-76%), e ainda carbono (9-11%) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (7-9%) (CHOY & MCKAY, 2005). Para Rojas-Mayorga et al. (2015) a síntese de bonechar em atmosfera controlada ( $\text{CO}_2$  e temperatura) foi eficiente na remoção de flúor da água, com valores de até  $7,3 \text{ mg g}^{-1}$  de adsorção de flúor em bonechar. A capacidade do bonechar em adsorver íons está relacionada com sua fração inorgânica (ABE et al., 2004; KAWASAKI et al., 2009). Portanto, o Ca e o P presentes nas apatitas e calcitas do bonechar tendem a formar precipitados na forma de piromorfita ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) com os íons adsorvidos em solução pela fração inorgânica (MAVROPOULOS et al., 2008).

As isotermas de adsorção são muito utilizadas nos estudos de adsorção, sendo que a equação proposta por Langmuir para o ajuste dos dados é o modelo mais difundido pois permite a estimativa da capacidade máxima de adsorção e da afinidade do adsorvente pelo adsorbato. Segundo Barrow (1978), dois fatores podem ser considerados para a utilização dos modelos de adsorção em solos, sendo o primeiro a possibilidade de expressar as propriedades do solo numericamente e o segundo é que permitem um conhecimento mais amplo da natureza dos processos de adsorção.

O modelo (isoterma) proposto por Langmuir leva em conta que o fenômeno de adsorção ocorre em uma superfície homogênea e com um número fixo de posições para a adsorção, ocorrendo a formação de uma monocamada superficial e que as moléculas não

interagem entre si e com o meio (ORTIZ, 2000). A isoterma de adsorção de Langmuir é obtida a partir da diferença entre a concentração das espécies que estão sendo adsorvidas e dos íons metálicos em solução na condição de equilíbrio.

As curvas da isoterma são obtidas considerando a formação da monocamada e a massa do metal removida da solução pela massa do adsorvedor utilizada ( $q_e$ ) em comparação com a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do metal e solução após a formação da monocamada.

A isoterma de Langmuir pode ser representada na forma não linear para uma interface sólido-líquido, conforme a equação 1, ou na forma linear, conforme a equação 2:

$$x/m = KCb / (1+KC) \quad (2.1)$$

$$C/(x/m) = (1/Kb) - C/b \quad (2.2)$$

em que  $x/m$  é a quantidade do íon adsorvido na fase sólida ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $K$  é a constante,  $C$  é a concentração do íon na solução de equilíbrio com a fase sólida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  é a capacidade máxima que a fase sólida pode adsorver do íon em estudo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

A magnetita ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ) é um mineral comum em rochas magmáticas e metamórficas e encontrada frequentemente na fração areia e silte. A magnetita pura raramente é encontrada na natureza e apresenta estrutura cúbica em espinélio invertido (FASISKA, 1967). Diferentemente de outros óxidos de ferro, a magnetita possui as formas bivalente e trivalente de ferro em sua composição, sendo que o ferro bivalente pode ser parcialmente ou totalmente substituído por outro íon bivalente, como por exemplo o chumbo (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). O encaixe dos íons substituídos na magnetita é favorecido pela flexibilidade da estrutura dos oxigênios. No campo, a magnetita é facilmente identificada devido à sua atração magnética a um ímã de mão, sendo considerada um mineral ferrimagnético.

O magnetismo é associado com o teor de ferro presente na estrutura do mineral, sendo que a transição dos elétrons entre os orbitais da molécula de ferro é determinante na influência de características magnéticas (COSTA & BIGHAM, 2009). De acordo com Coey (1988), os comportamentos magnéticos podem ser classificados em ferromagnéticos, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos. O ferromagnetismo ocorre em substâncias puras, tais como ferro, níquel e cobalto, e todos os momentos magnéticos se alinham quando expostos a um campo magnético. Os minerais ferrimagnéticos possuem

caráter magnético, entretanto têm dois terços dos momentos magnéticos alinhados em uma determinada direção e o restante alinhado na direção oposta, reduzindo a magnetização líquida. Os antiferromagnéticos possuem momentos magnéticos alinhados em direções opostas. Minerais paramagnéticos possuem movimento térmico intenso dos átomos em sua estrutura, o que anula o alinhamento dos momentos magnéticos. Os diamagnéticos não apresentam momento magnético quando expostos a um campo magnético. A Figura 2.1 apresenta os momentos magnéticos após o alinhamento dos spins de cada tipo de comportamento magnético, exceto dos diamagnéticos, pois estes não apresentam momento magnético quando expostos a um campo magnético.

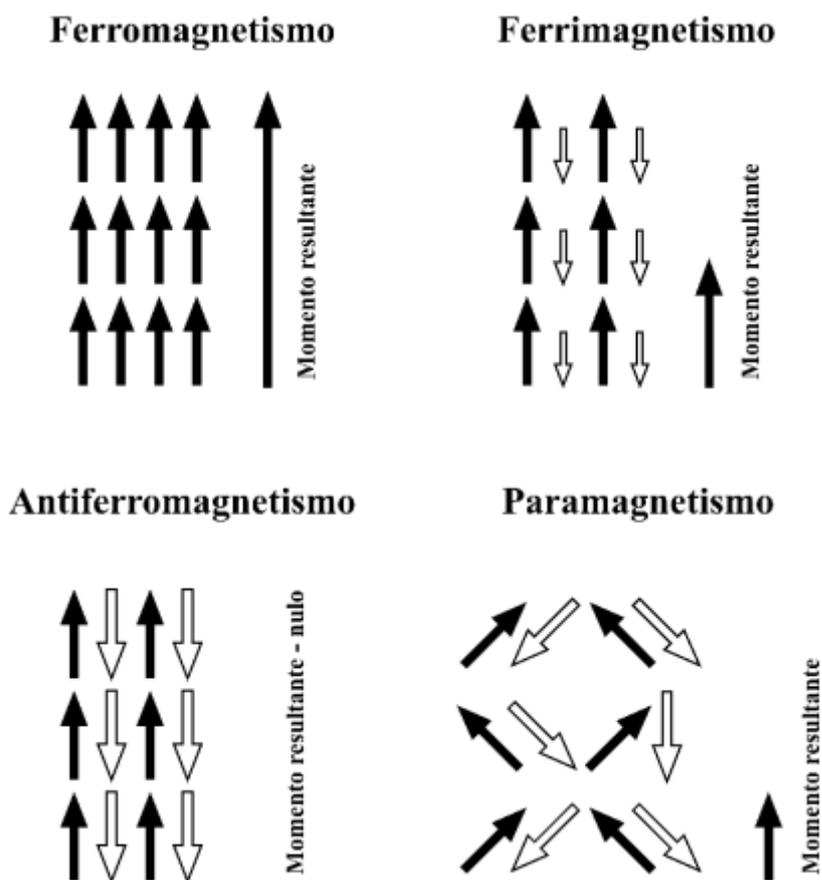


Figura 2.1 - Representação dos comportamentos magnéticos dos minerais (Adaptado de Luque, 2008).

Quanto ao domínio magnético, as partículas pequenas, de tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$ , tais como a maghemita, possuem domínio magnético único, enquanto que as partículas maiores, tais como a magnetita, possuem múltiplos domínios magnéticos. Segundo Costa & Bigham (2009), as partículas de domínio único são superparamagnéticas, ou seja, perdem a

magnetização induzida rapidamente quando expostas a um campo magnético, já as partículas de domínios múltiplos possuem um tempo maior de desmagnetização.

A Tabela 2.1 apresenta a distribuição das partículas de domínio simples e múltiplos em solos, sedimentos e outros materiais.

Tabela 2.1 - Distribuição da frequência dependente ( $\chi_{FD}$ ) por partículas de domínio simples e múltiplo (Adaptado de Dearing, 1999)

$\chi_{FD}$ (%)	Distribuição das partículas de domínio simples e múltiplo
< 2	Minerais magnéticos de domínios múltiplos
2 - 10	Mistura de minerais superparamagnéticos, minerais na fração grosseira de domínio simples e múltiplos
10 - 14	Somente minerais superparamagnéticos
> 14	Anisotropia, magnetismo fraco, contaminação por metais

A ASE dos óxidos de ferro é influenciada pelo seu tamanho reduzido e baixo grau de cristalinidade. De acordo com Cornell & Schwertmann (1996), a ASE da magnetita sintética pode variar entre 4 a 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sendo que materiais sintéticos apresentam maior ASE do que os naturais, em função do menor tamanho do cristal formado. Quanto à capacidade de sorção de íons, os óxidos de ferro, incluindo a magnetita, formam complexos de esfera interna com cátions metálicos (incluindo o Pb<sup>3+</sup>) e ânions.

A capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMA<sub>Pb</sub>) pela magnetita em determinação de Han et al. (2015) foi de 12 mg g<sup>-1</sup>, já Wang et al. (2010) e Farahani & Shemirani (2014) determinaram CMA de 22 mg g<sup>-1</sup> e 9,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, para magnetitas sintéticas. Em trabalho realizado por Godoi et al. (2007), o resíduo siderúrgico constituído principalmente por magnetita apresentou resultados satisfatórios na sua utilização como material adsorvente em processos de adsorção e fixação de compostos tóxicos, dentre eles o chumbo.

A dessorção de metais em diferentes óxidos de ferro, dentre eles a magnetita, foi avaliada por Stipp et al. (2002), que verificaram dessorção de apenas uma parte (40 a 70%) do níquel adsorvido após alteração do pH. Shipley et al. (2010) observaram que a adsorção de arsênio em magnetita presente no solo é praticamente irreversível.

Em virtude da possibilidade da magnetita incorporar cátions metálicos em sua estrutura, o uso de biochars com magnetitas incorporadas em suas estruturas tem despertado grande interesse. Aliando a capacidade de sorção de poluentes do biochar e da magnetita, Chen et al. (2011) sintetizaram biochars com uma camada magnética, obtendo resultados

satisfatórios na remoção de poluentes orgânicos, quando comparados com biochars sem a camada magnética. Han et al. (2015) realizaram a saturação de magnetita na superfície de biochar, sendo que a capacidade máxima de adsorção de chumbo do biochar puro foi de 35,8 mg g<sup>-1</sup> e do biochar magnético foi de 17,70 mg g<sup>-1</sup>. Apesar da menor CMAPb, os materiais magnéticos possuem excelente capacidade de reter metais (KER, 1997).

Portanto, o biochar e bonechar modificados com óxido de ferro podem favorecer a remoção de chumbo dos solos, além de permitir uma menor dessorção do metal pesado ao longo do tempo.

O objetivo deste trabalho é sintetizar biochar e bonechar modificados com óxido de ferro magnéticos e caracterizá-los avaliando a sua eficiência para uma possível remoção de chumbo.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1 Preparação dos materiais

O biochar, oriundo de eucalipto, foi produzido em temperatura de 800°C por pirólise lenta do fuste da planta e ativado por processo físico por meio de vapor de água e foi coletado no setor de produção da empresa Alphacarbo Industrial Ltda., localizada no município de Guarapuava - PR. Aproximadamente 1 kg do material foi reduzido a frações menores com martelo de borracha, triturado em moinho e padronizado em peneiras com malha de 0,5 mm, com o objetivo de eliminar o excesso de pó. Em seguida, o material resultante passou por processo de secagem por 12 horas em estufa marca Tecnal modelo TE-394/2 com circulação de ar forçada a 65 °C e armazenado em saco de polietileno, em local fresco e seco.

O carvão de ossos (bonechar) foi cedido pela empresa Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda., localizada em Maringá-PR. Os ossos são de origem exclusivamente bovina, de acordo com a empresa. Coletados diretamente no frigorífico, foram desengordurados e passaram por processo de cura por, no mínimo, 90 dias, expostos ao ambiente externo. Em seguida, foram inspecionados e classificados para remover as partes moles, mantendo-se 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. O bonechar, cedido pela empresa já triturado, foi padronizado em peneiras de 0,5 mm de diâmetro e seco por 12 horas em estufa com circulação de ar forçada a 65 °C.

A Tabela 2.2 apresenta a composição dos materiais.

Tabela 2.2 - Umidade e composição química do biochar e do bonechar

	Biochar	Bonechar
	(%)	
Umidade	6,0	5,0
Cinzas	29,5	3,7
Carbono (C)	42,1	10,0
Fosfato tricálcico (Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	N.D.	72,8
Carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> )	N.D.	8,0
Sulfato de Cálcio (CaSO <sub>4</sub> )	N.D.	0,2
Ferro (Fe)	N.D.	0,3

Fonte: Silva (2012).

\* N.D. - Não detectado

Nota-se que o diferentemente do biochar, oriundo de eucalipto, o bonechar apresenta compostos de cálcio em função de sua origem a partir de ossos (bovinos).

### 2.2.2 Síntese de biochar e bonechar modificados com óxido de ferro

Foram realizadas sínteses de magnetitas puras conforme metodologia descrita por Schwertmann et al. (1995). Para tanto, 16,68 g de sulfato ferroso P.A. ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), da empresa Biotec, foi adicionado em um béquer contendo 300 mL de água destilada ( $25^\circ \text{C}$ ) mantido sob agitação contínua e vigorosa em agitador magnético marca *Tecnal modelo TE-085*. Então foi adicionado 115 mL de NaOH 1M (Biotec) de modo a formar um precipitado azulado, sendo mantido por 25 minutos sob agitação. Finalmente, a oxidação se deu por completa e o precipitado tinha cor preta e aderida a um ímã de mão.

Ao final da precipitação foram realizadas 8 lavagens sucessivas com água destilada para a remoção do excesso de sal e finalmente o material foi congelado em nitrogênio líquido e liofilizado em um equipamento marca *Christ modelo Alpha 1-2*.

Também foram sintetizadas magnetitas na presença de biochar e bonechar, baseadas em Schwertmann et al. (1995), com modificações. O biochar ou o bonechar foram adicionados à água destilada utilizada na síntese da magnetita, sendo então a síntese realizada conforme Schwertmann et al. (1995). As especificações das massas de biochar ou bonechar e sulfato ferroso utilizadas em cada tratamento encontram-se na Tabela 2.3. Como em 16,68 g de sulfato ferroso, há 4,64 g de Fe, buscou-se trabalhar com relação biochar:ferro e bonechar:ferro de 0,5:1; 1:1; 2:1; 3:1 e 4:1.

A equação abaixo sugere a reação de precipitação da magnetita a partir da metodologia de síntese utilizada:



Tabela 2.3 - Descrição dos materiais e massas utilizados nas sínteses e das relações de biochar:ferro e bonechar:ferro

Tratamento	Massa de char (g)	Massa de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (g)	Relação
<b>Biochar</b>			
1	2,32	16,68	0,5:1
2	4,64	16,68	1:1
3	9,28	16,68	2:1
4	13,92	16,68	3:1
5	18,56	16,68	4:1
<b>Bonechar</b>			
6	2,32	16,68	0,5:1
7	4,64	16,68	1:1
8	9,28	16,68	2:1
9	13,92	16,68	3:1
10	18,56	16,68	4:1

### 2.2.3 Atributos químicos do biochar e do bonechar puros e modificados

Para a caracterização química dos materiais modificados, realizou-se as seguintes análises:

#### 2.2.3.1 Reação com NaOH e determinação da capacidade máxima de adsorção de ferro do biochar e bonechar puros

Considerando que o NaOH 1M é uma base que pode reagir com a superfície dos materiais (biochar e bonechar) ou simplesmente lavar esta superfície, foram realizados ensaios seguindo a mesma metodologia utilizada para a síntese de magnetitas na superfície dos carvões, com exceção da adição do ferro com o objetivo de verificar se ocorre reação do biochar e do bonechar com o NaOH.

Amostras de 18,56 g de biochar e bonechar foram adicionadas em béqueres separados e mantidas sob agitação contínua e vigorosa com 300 ml de água destilada. Foi então adicionado 115 ml de NaOH 1M em cada béquer e mantido sob agitação por 25 minutos. Finalizadas as sínteses, as lavagens sucessivas, o congelamento e a liofilização seguiram o padrão do que foi realizado para a síntese dos biochars e bonechars modificados com óxido de ferro, descrita anteriormente. Foi armazenada uma alíquota da água de cada

lavagem para determinação dos teores de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e ferro (Fe) possivelmente liberados pela ação do NaOH. Após as lavagens, os materiais foram congelados em nitrogênio líquido e liofilizados em um equipamento marca *Christ modelo Alpha 1-2*.

Também foi realizado um teste para a verificação da capacidade máxima de adsorção de Fe (CMAFe) pelo biochar e pelo bonechar. Para tanto foram preparadas soluções com a concentração prevista de 0, 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg L<sup>-1</sup> de Fe em solução de nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>) 0,01M para amostras com biochar e 0, 200, 400, 600 e 800 mg L<sup>-1</sup> de Fe em solução de nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>) 0,01M para amostras com bonechar. Amostras de aproximadamente 100 mg de biochar e bonechar, em duplicata, foram acondicionadas em tubos de polietileno e adicionados 10 mL de cada solução descrita anteriormente.

Os frascos permaneceram em agitador horizontal marca *Tecnal modelo TE-1401* a 160 rpm por 4h e repouso por 20h, sendo então centrifugados por 5 minutos a 1600 rpm em centrífuga marca *Revan modelo 5500D*. O sobrenadante foi filtrado em filtro qualitativo para determinação do teor remanescente de Fe em espectrofotômetro marca *GBC modelo 932-AA*, utilizando chama de ar-acetileno.

A determinação do teor de Fe levou em consideração a relação entre a concentração do metal em solução determinada e a massa de amostra. A quantidade de Fe adsorvido foi estimada a partir da concentração de Fe inicial e a concentração de equilíbrio.

### 2.2.3.2 Determinação do teor de ferro no biochar e bonechar modificados

Para a estimativa da massa de ferro esperada, foi utilizada a seguinte equação:

$$Fe = (SF_M * PM_{Fe}) / PM_{SF} \quad (2.4)$$

onde Fe = massa de ferro; SF<sub>M</sub> = massa do sulfato ferroso; PM<sub>Fe</sub> = peso molecular do Fe; PM<sub>SF</sub> = peso molecular do sulfato ferroso

Os teores de ferro livre foram determinados pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), descrito em Mehra & Jackson (1960). Previamente à determinação, as amostras passaram por aquecimento à 250°C, por 4 h para conversão da magnetita em maghemita visando a oxidação do Fe<sup>2+</sup> para Fe<sup>3+</sup>, já que o método do DCB reduz o Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>.

Aproximadamente 0,5 g de cada amostra foi colocada em tubo de ensaio, em duplicata. Então, foram adicionados 50 mL de solução de citrato e bicarbonato de sódio e levados ao banho maria. A temperatura foi mantida entre 75 e 80 °C. Depois de atingido esse equilíbrio, foi adicionado 1 g de ditionito de sódio. Os tubos foram agitados periodicamente em um agitador do tipo Vortex. Quando as amostras estavam reduzidas completamente, isto é, não apresentavam mais magnetismo, o sobrenadante foi colocado em frascos de polietileno e o resíduo DCB foi transferido para tubos de centrífuga marca *Revan modelo 5500D*, onde passaram por sucessivas lavagens para retirar todo o Fe da solução.

No extrato, foram determinados os teores de Fe por espectrofotometria de absorção atômica em um espectrofotômetro marca *GBC modelo 932-AA*, utilizando chama de ar-acetileno. Transformou-se os resultados do teor de Fe da maghemita ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para porcentagem de Fe da magnetita por meio da seguinte fórmula:

$$\% \text{Fe}_{\text{magnetita}} = (((\text{Fe} * 0,7) / 10000) * \text{PM}_{\text{Mt}}) / \text{PM}_{\text{Mht}} \quad (2.5)$$

onde Fe = teor de Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $\text{PM}_{\text{Mt}}$  = peso molecular da magnetita;  $\text{PM}_{\text{Mht}}$  = peso molecular da maghemita.

### **2.2.3.3 Determinação do valor de $\text{pH}_{\text{água}}$ do biochar e do bonechar modificados**

A determinação do pH das amostras foi realizada de acordo com INYANG et al. (2010) e YAO et al. (2011). Para tal, aproximadamente 0,5 g de amostra foi colocada em copos de polietileno de 50 mL, em duplicata, e adicionado 10 mL de água deionizada, resultando em relação 1:20. Os copos foram agitados, em agitador horizontal marca *Tecnal modelo TE-1401*, a 160 rpm por 5 min. Após repouso de 5 minutos, o pH foi determinado com pHmetro digital Hanna modelo HI 9321, em temperatura ambiente de 25°C, utilizando como branco analítico a água deionizada.

### **2.2.4 Atributos mineralógicos do biochar e bonechar puros e modificados**

Para a caracterização mineralógica dos materiais modificados, realizaram-se as seguintes análises:

### 2.2.4.1 Análise por difratometria de raios-X das amostras de biochar e de bonechar modificadas

As difrações de raios-X desse trabalho foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá – COMCAP-UEM. As amostras foram trituradas num gral de ágata e avaliadas pelo método do pó (WHITTING & ALLARDICE, 1986) em um equipamento marca *Shimadzu modelo XRD 6000*, equipado com cátodo de Co e radiação  $K\alpha$ , operando a 30 mA e 40 kV, com velocidade de varredura de 0,02 a 0,6° 2 $\theta$  na contagem de 10 a 70° 2 $\theta$ . A identificação dos minerais presentes nas amostras foi realizada com o auxílio do programa computacional *X'pert Highscore Plus PANalytical*®.

Com o auxílio do programa *Grams Galactic 8.0*® foram determinadas as áreas dos reflexos específicos dos minerais e determinada a porcentagem de cada um deles nos tratamentos. Para o cálculo da porcentagem dos minerais em cada tratamento utilizou-se os reflexos  $d_{311}$ ,  $d_{400}$ ,  $d_{422}$ ,  $d_{440}$  e  $d_{442}$  para a magnetita ( $Fe_3O_4$ );  $d_{110}$  e  $d_{120}$  para a goethita ( $FeO(OH)$ );  $d_{211}$ ,  $d_{301}$ ,  $d_{222}$ ,  $d_{322}$  e  $d_{114}$  para a fluorapatita ( $Ca_5(PO_4)_3F$ );  $d_{202}$  para a hidroxiapatita ( $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ) e  $d_{020}$ ,  $d_{031}$  e  $d_{334}$  para o gesso ( $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$ ). A área total de cada tratamento e a porcentagem de cada mineral presente nos tratamentos foram calculadas de acordo com Costa (1996) e seguem abaixo as equações utilizadas:

$$\text{Área total} = ((A_{P1} * 100) / IR_{P1}) + ((A_{P2} * 100) / IR_{P2}) + \dots + ((A_{PN} * 100) / IR_{PN}) \quad (2.6)$$

$$\% \text{ mineral} = ((A_{P1MX} * 100) / IR_{P1MX}) * 100 + \dots + ((A_{PNMX} * 100) / IR_{PNMX}) \quad (2.7)$$

onde:  $A_{P1}$  = área do reflexo 1;  $A_{P2}$  = área do reflexo 2;  $A_{PN}$  = área do último reflexo;  $IR_{P1}$  = intensidade relativa do reflexo 1;  $IR_{P2}$  = intensidade relativa do reflexo 2;  $IR_{PN}$  = intensidade relativa do reflexo N;  $A_{P1MX}$  = área do reflexo 1 de um mineral X;  $A_{PNMX}$  = área do reflexo N de um mineral X.

#### 2.2.4.2 Determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa do biochar e do bonechar modificados

A susceptibilidade magnética (SM) por unidade de massa ( $\chi_{BF}=10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) foi determinada em um equipamento marca *Bartington modelo MS2* acoplado ao sensor MS2B. Cerca de 200 mg de amostra, em duplicata, foi acondicionada em um porta amostra de polipropileno até atingir  $10 \text{ cm}^3$  de volume, utilizando açúcar como diluente. A SM foi determinada em baixa frequência ( $\chi_{BF}$ ), utilizando-se dos valores da massa da amostra (m) e da leitura da SM volumétrica (k), por meio da equação:

$$\chi_{BF} = [(k \times 10) \text{ m}^{-1}] \quad (2.8)$$

Determinou-se a frequência dependente da susceptibilidade magnética ( $\chi_{FD}$ ) de acordo com a equação abaixo:

$$\chi_{FD}(\%) = 100 [(\chi_{BF} - \chi_{AF}) \chi_{BF}^{-1}] \quad (2.9)$$

onde  $\chi_{AF}$  = susceptibilidade magnética determinada em alta frequência.

Estimou-se a SM e a  $\chi_{FD}$  referentes ao óxido de ferro por meio das equações abaixo, respectivamente:

$$\chi_{BFOxFe} = (\chi_{BFT} * 100) / OxFe \quad (2.10)$$

$$\chi_{FDOxFe} = (\chi_{FDT} * 100) / OxFe \quad (2.11)$$

onde:  $\chi_{BFOxFe}$  = SM referente ao óxido de ferro,  $\chi_{BFT}$  = SM total; OxFe = porcentagem de óxido de ferro,  $\chi_{FDOxFe}$  = frequência dependente referente ao óxido de ferro,  $\chi_{BFT}$  = frequência dependente total.

A fórmula para a determinação dos valores estimados de SM e frequência dependente referentes ao óxido de ferro podem superestimar os resultados finais visto que em

uma baixa porcentagem de óxido de ferro fará com que a ASE referente ao óxido de ferro tenha um resultado elevado.

## 2.2.5 Determinação dos atributos físicos do biochar e do bonechar puros e modificados

Para a caracterização física dos materiais realizou-se as seguintes análises:

### 2.2.5.1 Determinação da área superficial específica pelo método BET

A área superficial específica externa (ASE) dos chars foi determinada pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938) em um equipamento *Quantachrome Quantasorb Surface Area Analyser* através de isoterma de adsorção do N<sub>2</sub>, operando com a mistura 30/70 dos gases N<sub>2</sub>/He.

A ASE referente ao óxido de ferro foi estimada por meio da seguinte equação:

$$ASE_{OxFe} = (ASE_T * 100) / OxFe \quad (2.12)$$

onde: ASE<sub>OxFe</sub> = ASE referente ao óxido de ferro, ASE<sub>T</sub> = ASE total; OxFe = porcentagem de óxido de ferro.

A fórmula para a determinação do valor estimado de área superficial específica referente ao óxido de ferro pode superestimar os resultados finais visto que em uma baixa porcentagem de óxido de ferro fará com que a ASE referente ao óxido de ferro tenha um resultado elevado.

Além da determinação da ASE dos materiais puros e modificados com óxidos de ferro, determinou-se a área dos chars testados com NaOH (Bi<sub>NaOH</sub> e Bo<sub>NaOH</sub>) para verificação da reação do char com o NaOH.

Cerca de 1 g de amostras de biochar e bonechar puros e modificados foram previamente secas e mantidas em estufa a 105°C durante 24 h. Após esse período, as amostras foram acondicionadas em dessecador de sílica e retiradas uma a uma para análise. Aproximadamente 0,5 g de amostra foram colocadas em porta amostra de quartzo para determinação da ASE.

### **2.2.5.2 Avaliação da estrutura do biochar e bonechar modificados utilizando-se de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura *Shimadzu SSX 550 Superscan*, no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá – COMCAP-UEM.

Amostras dos chars, previamente secas em estufa, foram triturados em um recipiente gral de ágata e transferidos para porta amostras metálicos. As superfícies das amostras foram metalizadas com ouro em 4 ciclos de 5 minutos cada, com o objetivo de torná-las eletricamente condutoras. Em geral, as amostras analisadas por MEV necessitam ser eletricamente condutoras para minimizar o acúmulo de carga sobre a superfície da amostra, podendo causar a degradação do material em função do feixe de elétrons, deformando os dados da imagem gerada.

### **2.2.6 Determinação do teor de chumbo remanescente, adsorvido e dessorvido do biochar e bonechar modificados**

Para a determinação do chumbo remanescente ( $Pb_{rem}$ ) e estimativa do chumbo adsorvido ( $Pb_{ads}$ ), testes preliminares foram realizados com diferentes doses de Pb, na forma de  $Pb(NO_3)_2$  (reagente P.A. Dinâmica) e detectou-se a quase que completa adsorção do chumbo quando em doses de 100, 500 e 800 mg L<sup>-1</sup> do metal. Sendo assim, optou-se por trabalhar com uma dose bem superior, isto é, 3000mg L<sup>-1</sup> do metal, para que houvesse remanescente de chumbo. Utilizou-se 100 mg de amostra que foi transferida para um frasco de 15 ml e adicionado 10 ml de solução de  $KNO_3$  a 0,01 mol L<sup>-1</sup> (reagente P.A. Nuclear) com a concentração prevista de 3000 mg L<sup>-1</sup> de Pb na forma de  $Pb(NO_3)_2$  (reagente P.A. Dinâmica). Os frascos permaneceram em agitador horizontal marca *Tecnal modelo TE-1401* a 160 rpm por 4h e repouso por 20h, sendo então centrifugados por 5 minutos a 1600 rpm em centrífuga marca *Revan modelo 5500D*. O sobrenadante foi filtrado em filtro qualitativo para determinação do teor remanescente em espectrofotômetro marca *GBC modelo 932-AA*, utilizando chama de ar-acetileno.

A determinação do teor de  $Pb_{rem}$  levou em consideração a relação entre a concentração do metal em solução determinada e a massa de amostra. A quantidade de Pb adsorvido foi estimada a partir da concentração de Pb inicial e a concentração de equilíbrio.

Em seguida, foi realizada lavagem com 10 ml de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  (reagente P.A. da empresa Anidrol) na amostra para a remoção de solução intersticial, com Pb, das partículas e então iniciou-se a dessorção do  $\text{Pb}_{\text{ads}}$  com 10 ml de solução Mehlich-1. O processo de dessorção foi realizado seguindo os mesmos procedimentos da adsorção do Pb (agitação horizontal por 4h e repouso por 20h, centrifugação e filtração em filtro qualitativo). A determinação do  $\text{Pb}_{\text{rem}}$  foi realizada em espectrofotômetro *marca GBC modelo 932 - AA*, utilizando chama de ar-acetileno.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 Atributos químicos do biochar e bonechar puros e modificados

#### 2.3.1.1 Reação com o NaOH e determinação da capacidade máxima de adsorção de ferro do biochar e bonechar puros

Os testes realizados permitiram comprovar a reação do NaOH na superfície do bonechar devido a liberação de Ca e Mg até a terceira alíquota da água de lavagem reservada, e Fe na primeira alíquota reservada (Tabela 2.4). As lavagens subsequentes não mais detectaram os elementos. Já o biochar, desde a primeira alíquota da água de lavagem reservada, não liberou esses elementos por meio do ataque com NaOH, por isso os dados da Tabela 2.4 referem-se apenas ao bonechar.

Tabela 2.4 - Concentração de equilíbrio (Ce) de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e ferro (Fe) ( $\pm$  desvio padrão) liberados após a reação do bonechar com o hidróxido de sódio (NaOH), em  $\text{mg kg}^{-1}$

Lavagem	Ce ( $\text{mg kg}^{-1}$ )								
	Ca			Mg			Fe		
1	45,75	$\pm$ 0,6	17,47	$\pm$ 0,7	0,02	$\pm$ 0,0			
2	41,35	$\pm$ 1,8	14,38	$\pm$ 0,8	0,00	$\pm$ 0,0			
3	24,99	$\pm$ 1,8	6,10	$\pm$ 0,4	0,00	$\pm$ 0,0			

Os elementos Ca e Mg apresentam alta solubilidade em meio ácido. A sua presença na solução de NaOH, portanto pH alcalino, em concentrações variando de 24,99 a 45,75  $\text{mg kg}^{-1}$  para  $\text{Ca}^{2+}$  e 6,10 a 17,47  $\text{mg kg}^{-1}$  de  $\text{Mg}^{2+}$  podem ser devido a remoção pelo NaOH de resíduos de compostos orgânicos presentes nos ossos (por exemplo, sangue ou tecidos animais), e que sofreram pirólise ou devido a dissolução de outros compostos de Ca e Mg presentes nos ossos em meio alcalino. A presença da solução alcalina de NaOH promoveu a ativação de sítios da estrutura do bonechar que estavam bloqueados pelos compostos de Ca, Mg e Fe.

O modelo de adsorção ou isoterma proposta por Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogêneo e com um número fixo de posições para a adsorção, formando-se uma monocamada superficial. As variação de concentração entre as espécies

adsorvidas e a concentração dos íons em solução na condição de equilíbrio permite a obtenção das Isotermas de Langmuir. O processo de adsorção estará em equilíbrio quando não houver variação de concentração das espécies em questão (BREY, 1978).

A Figura 2.2 apresenta a isoterma de Langmuir representando a CMAFe no biochar e a linearização da equação de Langmuir e a Figura 2.3 apresenta a isoterma de adsorção do Fe em bonechar.

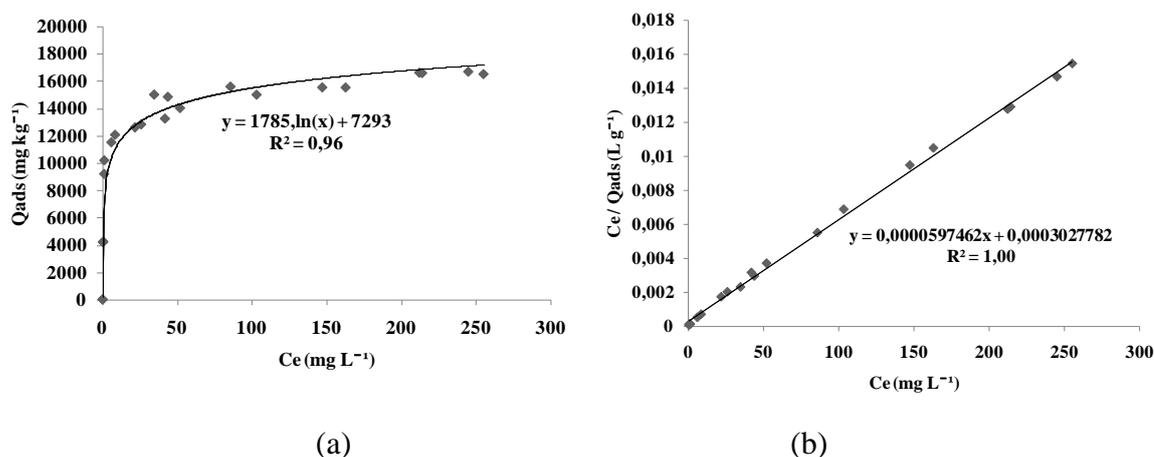


Figura 2.2 - Isoterma de Langmuir (a) representando a capacidade máxima de adsorção de ferro no biochar e a linearização da equação de Langmuir (b).

Por meio da equação 2.14, obtida após a linearização da Isoterma de Langmuir, foi possível calcular a capacidade máxima de adsorção de Fe.

$$y = 3.10^{-5}x + 0,001 \quad (2.14)$$

A CMAFe calculada por meio da linearização da Isoterma de Langmuir encontrou a adsorção máxima de 16737 mg kg<sup>-1</sup> de biochar, evidenciando que a porosidade presente na estrutura do carvão permite a incorporação do Fe adicionado em solução.

O bonechar gerou uma isoterma do tipo C, isto é, a distribuição do adsorbato entre solução e superfície é constante até atingir um valor máximo de adsorção, quando a curva muda rapidamente para a horizontal (GILES et al., 1974). Não foi possível a determinação da CMAFe para o bonechar pois em sua superfície ocorrem precipitações em camadas, isto é, compostos de chumbo precipitam sobre compostos de chumbo.

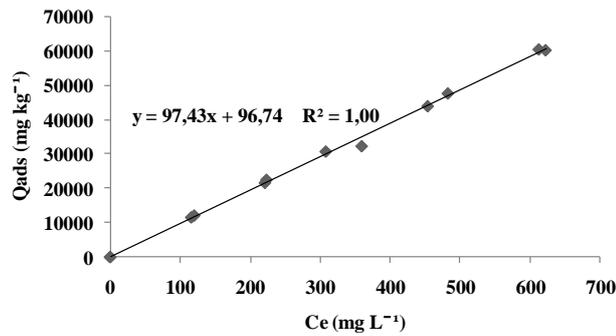


Figura 2.3 - Isoterma de adsorção do ferro no bonechar.

### 2.3.1.2 Determinação do teor de ferro no biochar e bonechar puro e modificados

Em termos de massa, o teor de Fe deveria ser idêntico para todos os tratamentos, no entanto, em termos de proporção, à medida que fosse elevada a dose de char, a porcentagem de Fe seria reduzida.

Os valores de Fe associados à magnetita obtidos após as modificações nos biochars e bonechars (Tabela 2.5) apresentaram-se diferentes dos valores esperados. O Fe adicionado na reação adsorveu na estrutura do char antes de se precipitar como magnetita nos tratamentos em que o teor de Fe foi inferior ao valor esperado, sendo que no tratamento 2 uma maior proporção de Fe pode ter adsorvido no biochar. Os tratamentos com as duas menores relações bonechar:ferro (tratamento 6 e 7) apresentaram porcentagem de Fe superior ao valor estimado, possivelmente porque o NaOH adicionado reagiu com o bonechar, liberando Fe de sua estrutura, incrementando os teores de Fe. A menor proporção de bonechar nesses tratamentos provocou uma relação maior de NaOH:bonechar, proporcionando maior ataque do NaOH ao carvão em relação aos outros tratamentos com maior proporção de bonechar e consequente menor relação de NaOH:bonechar, considerando que o volume de NaOH utilizado foi o mesmo para todos os tratamentos.

Em relação à magnetita sintetizada, o menor teor de Fe nos tratamentos com adição de chars já era esperado, assim como Chen et al. (2011) obtiveram, visto que o óxido de Fe estaria presente em menor proporção.

Tabela 2.5 - Representação dos valores esperados e obtidos de ferro ( $\pm$  desvio padrão) após a modificação da superfície do biochar e do bonechar, porcentagem e massa (g) de ferro referente ao óxido de ferro

Tratamento	% Fe esperada	% Fe obtida	% Fe referente ao óxido de Fe	Massa de Fe referente ao óxido de Fe (g)
Biochar	-	2,4	0	-
Bonechar	-	2,2	0	-
Magnetita	70,0	42,4	42,4	7,1
1	32,3	33,9 $\pm$ 0,8	31,5	6,0
2	28,8	24,9 $\pm$ 2,2	22,5	4,8
3	23,7	23,1 $\pm$ 5,2	20,7	5,4
4	20,1	17,2 $\pm$ 0,1	14,8	4,5
5	17,4	13,9 $\pm$ 0,3	11,5	4,1
6	32,3	48,3 $\pm$ 3,0	46,1	8,8
7	28,8	42,6 $\pm$ 0,0	40,4	8,6
8	23,7	23,4 $\pm$ 0,5	21,2	5,5
9	20,1	14,9 $\pm$ 0,1	12,7	3,9
10	17,4	13,0 $\pm$ 1,8	10,8	3,8

A Tabela 2.6 apresenta a relação das massas de char utilizadas nos tratamentos e as massas de ferro determinadas após as sínteses. A partir da porcentagem de cada material (char e ferro), definiu-se o acrônimo para cada tratamento.

Tabela 2.6 - Relação das massas de char e ferro e definição dos acrônimos

Tratamento	Massa de char (g)	Massa de Fe referente ao óxido de Fe (g)	% de char	% de Fe	Acrônimo
	Biochar		Biochar		
1	2,32	6	28	72	Bi <sub>28</sub> Fe <sub>72</sub>
2	4,64	4,8	49	51	Bi <sub>49</sub> Fe <sub>51</sub>
3	9,28	5,4	63	37	Bi <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>
4	13,92	4,5	76	24	Bi <sub>76</sub> Fe <sub>24</sub>
5	18,56	4,1	82	18	Bi <sub>82</sub> Fe <sub>18</sub>
	Bonechar		Bonechar		
6	2,32	8,8	21	79	Bo <sub>21</sub> Fe <sub>79</sub>
7	4,64	8,6	35	65	Bo <sub>35</sub> Fe <sub>65</sub>
8	9,28	5,5	63	37	Bo <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>
9	13,92	3,9	78	22	Bo <sub>78</sub> Fe <sub>22</sub>
10	18,56	3,8	83	17	Bo <sub>83</sub> Fe <sub>17</sub>

### 2.3.1.3 Determinação do pH do biochar e bonechar puros e modificados

A determinação em duplicata do pH em água (Tabela 2.7) nas amostras de biochar e bonechar puros evidenciou que os materiais seguem o padrão de materiais semelhantes avaliados por Melo et al. (2013) que obtiveram valores de pH alcalinos para os carvões. Apesar da alcalinidade dos materiais puros, as amostras modificadas com óxidos de ferro apresentaram pH inferior.

Em pH menor, os íons  $H_3O^+$  serão adsorvidos na superfície dos colóides do solo, carregando-os positivamente e inibindo a adsorção de cátions como o Pb. Por isso, cátions metálicos geralmente possuem maior mobilidade em condições ácidas (Mc BRIDE, 1989).

Como os valores de pH encontrados para os materiais modificados ficaram próximos à neutralidade, acredita-se que as condições para a adsorção de Pb sejam favoráveis.

Tabela 2.7 - Determinação do pH em água ( $\pm$  desvio padrão) das amostras de biochars e bonechars puros e modificados e da magnetita pura

Tratamento	Acrônimo	pH <sub>H2O</sub>
Biochar	Bi	8,95 $\pm$ 0,07
Bonechar	Bo	9,00 $\pm$ 0,14
Magnetita	Mt	5,80 $\pm$ 0,14
1	Bi <sub>28</sub> Fe <sub>72</sub>	6,75 $\pm$ 0,13
2	Bi <sub>49</sub> Fe <sub>51</sub>	6,67 $\pm$ 0,08
3	Bi <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	6,53 $\pm$ 0,06
4	Bi <sub>76</sub> Fe <sub>24</sub>	6,39 $\pm$ 0,04
5	Bi <sub>82</sub> Fe <sub>18</sub>	6,24 $\pm$ 0,06
6	Bo <sub>21</sub> Fe <sub>79</sub>	6,88 $\pm$ 0,01
7	Bo <sub>35</sub> Fe <sub>65</sub>	6,75 $\pm$ 0,01
8	Bo <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	6,61 $\pm$ 0,04
9	Bo <sub>78</sub> Fe <sub>22</sub>	6,35 $\pm$ 0,01
10	Bo <sub>83</sub> Fe <sub>17</sub>	6,24 $\pm$ 0,06

\* Bi = biochar; Bo = bonechar; Mt = magnetita; Bi<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> = x% de biochar e y% de ferro; Bo<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> = x% de bonechar e y% de ferro

## 2.3.2 Atributos mineralógicos do biochar e bonechar puros e modificados

### 2.3.2.1 Análise por difratometria de raios-X de amostras de biochar e bonechar puros e modificados

O biochar puro apresentou-se como um material amorfo (Figura 2.4), com compostos de baixa cristalinidade, sendo que o difratograma é caracterizado por reflexos de pequena intensidade e larga altura a meia altura., difusos em torno de duas posições centrais.

A análise dos difratogramas de raios-X (Figura 2.4 e 2.5) comprova que houve formação de magnetita em quase todos os tratamentos, exceto no tratamento  $\text{Bo}_{83}\text{Fe}_{17}$ , além da formação de outros óxidos de ferro em pequenas quantidades, tais como goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Chen et al. (2011) também identificaram a formação de magnetita e outras pequenas fases adicionais em síntese de magnetita associada a biochar, mas não descreveram tais fases.

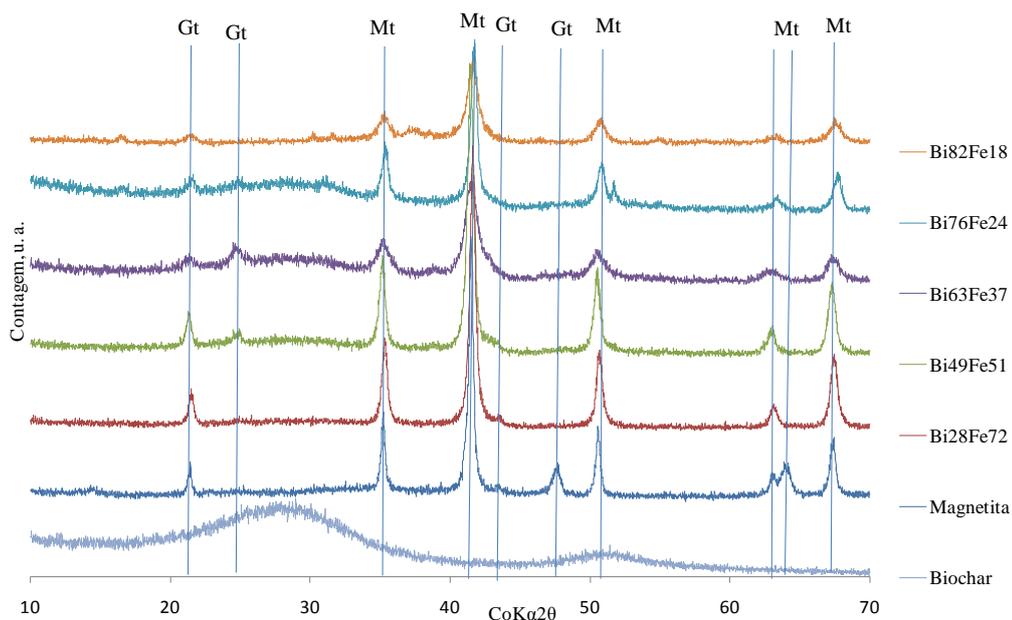


Figura 2.4 – Difratometria de raios-X de magnetita e biochar puro e modificado.  
\* Gt = goethita, Mt = magnetita,  $\text{BixFey} = x\%$  de biochar e  $y\%$  de ferro

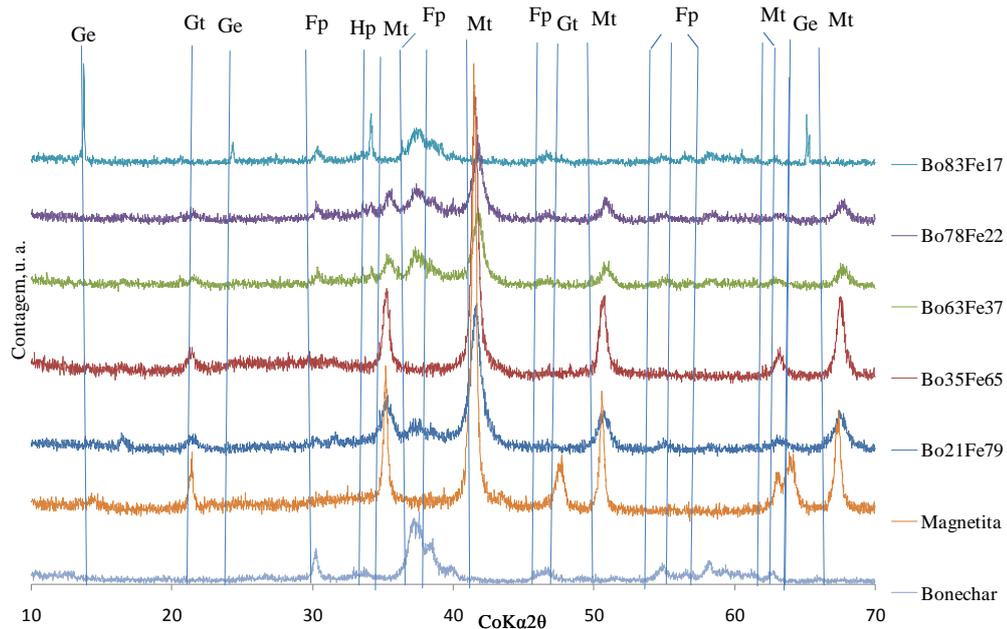
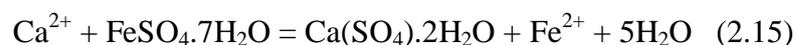


Figura 2.5 – Difratometria de raios-X de magnetita e bonechar puro e modificados.  
 \* Ge = gesso, Gt = goethita, Fp = fluoroapatita, Hp = hidroxiapatita, Mt = magnetita,  
 BoxFey = x% de bonechar e y% de ferro

O difratograma do bonechar puro (Figura 2.5) demonstrou a presença de fluoroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) e hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), assim como observado por Rojas-Mayorga et al. (2015) e Cazetta et al. (2014), respectivamente. A presença de fluoroapatita e hidroxiapatita está relacionada com a sua origem a partir de ossos, oriundos de bovinos neste caso. Além disso, pode-se observar que o bonechar puro apresenta reflexos mais largos de apatitas do que as amostras modificadas, devido a presença de carbono (C) elementar na estrutura do bonechar (ROJAS-MAYORGA et al., 2015).

Os tratamentos com modificação de bonechar apresentaram-se mais resistentes à formação de magnetita em superfície. No tratamento  $\text{Bo}_{83}\text{Fe}_{17}$ , o NaOH reagiu com a superfície do bonechar liberando Ca presente nas apatitas, que reagiu com o enxofre do sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), formando o gesso ( $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), conforme a equação:



A Tabela 2.8 apresenta as porcentagens de cada mineral determinadas. Considerou-se apenas a magnetita para os cálculos de área, já que em função da oxidação da magnetita durante a síntese, a composição das partículas pode variar entre magnetita e maghemita (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Tabela 2.8 - Porcentagem dos principais minerais encontrado em cada tratamento: goethita (Gt), magnetita (Mt), hematita (Hm), lepidocrocita (Lp) e gesso (Ge)

Tratamento	Mt	Gt	Lp	Hm	Ge
Bi <sub>28</sub> Fe <sub>72</sub>	99,9	<0,1	-	-	-
Bi <sub>49</sub> Fe <sub>51</sub>	99,7	0,3	-	-	-
Bi <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	99,5	0,5	-	*	-
Bi <sub>76</sub> Fe <sub>24</sub>	97,4	2,6	-	*	-
Bi <sub>82</sub> Fe <sub>18</sub>	96,2	<0,1	3,8	-	-
Bo <sub>21</sub> Fe <sub>79</sub>	99,4	0,6	-	-	-
Bo <sub>35</sub> Fe <sub>65</sub>	98,2	1,8	-	*	-
Bo <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	99,9	<0,1	-	-	-
Bo <sub>78</sub> Fe <sub>22</sub>	99,9	<0,1	-	-	-
Bo <sub>83</sub> Fe <sub>17</sub>	-	-	-	-	100,0

\* Não foi possível determinar devido a baixa porcentagem presente

\*\* BixFey = x% de biochar e y% de ferro; BoxFey = x% de bonechar e y% de ferro

A proporção de hematita formada em alguns tratamentos não foi maior provavelmente devido à presença de goethita, já que a formação de um é concorrente com a formação do outro mineral em função da temperatura e atividade da água (COSTA & BIGHAM, 2009). Em condições de baixa temperatura e alta umidade no solo, a formação de goethita é favorecida (KAMPF & SCHWERTMANN, 1983). Ainda, a goethita é um mineral um pouco menos solúvel do que a hematita, apresentando um pouco mais de estabilidade (COSTA & BIGHAM, 2009).

### 2.3.2.2 Determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa ( $\chi_{BF}$ ) e da frequência dependente do biochar e bonechar puros e modificados

A susceptibilidade magnética por unidade de massa ( $\chi_{BF}$ ) (Tabela 2.9) da magnetita pura apresentou valores compatíveis com reportados na literatura para este mineral (DEARING, 1999). Os biochars modificados também apresentaram elevados valores de  $\chi_{BF}$ ; no entanto, à medida que houve aumento na relação biochar:ferro, os valores de  $\chi_{BF}$  diminuiram devido ao efeito de diluição provocado pelo char, que possui menor teor de Fe. Dentre os bonechars modificados, os tratamentos com menores relações bonechar:ferro (0,5:1; 1:1 ; 2:1) apresentaram-se com elevada  $\chi_{BF}$ , maior que os tratamentos com biochar.

Tabela 2.9 - Valores médios de susceptibilidade magnética ( $\chi_{BF}$ ) e frequência dependente ( $\chi_{FD}$ ) ( $\pm$  desvio padrão) das amostras puras e modificadas

Tratamento	$\chi_{BF}$	$\chi_{BF}$ (óxido de Fe)	$\chi_{FD}$	$\chi_{FD}$ (óxido de Fe)
	$10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$			%
Bi	$0 \pm 0$	$0 \pm 0$	$4,0 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,0$
Bo	$26 \pm 4$	$0 \pm 0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$
Mt	$30505 \pm 2235$	$30505 \pm 2235$	$11,3 \pm 2,5$	$4,0 \pm 0,1$
Bi <sub>28</sub> Fe <sub>72</sub>	$36366 \pm 978$	$61471 \pm 5267$	$1,7 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,1$
Bi <sub>49</sub> Fe <sub>51</sub>	$33002 \pm 5758$	$79751 \pm 14346$	$8,8 \pm 0,8$	$21,4 \pm 1,9$
Bi <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	$30125 \pm 1058$	$206597 \pm 114624$	$9,4 \pm 0,1$	$63,9 \pm 33,03$
Bi <sub>76</sub> Fe <sub>24</sub>	$19241 \pm 714$	$109631 \pm 22119$	$4,1 \pm 0,2$	$23,8 \pm 6,6$
Bi <sub>82</sub> Fe <sub>18</sub>	$17024 \pm 58$	**	$11,4 \pm 0,6$	**
Bo <sub>21</sub> Fe <sub>79</sub>	$85139 \pm 3728$	$97007 \pm 3713$	$5,0 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$
Bo <sub>35</sub> Fe <sub>65</sub>	$59957 \pm 909$	$77041 \pm 2048$	$6,1 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,1$
Bo <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	$40918 \pm 1712$	$84429 \pm 8151$	$7,5 \pm 0,7$	$3,5 \pm 0,3$
Bo <sub>78</sub> Fe <sub>22</sub>	$15473 \pm 2168$	$45734 \pm 523$	$8,5 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,0$
Bo <sub>83</sub> Fe <sub>17</sub>	$49 \pm 4$	$175 \pm 44$	$8,1 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,1$

\* Bi = biochar; Bo = bonechar; Mt = magnetita; Bi<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> = x% de biochar e y% de ferro; Bo<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> = x% de bonechar e y% de ferro

\*\* Valores estimados foram desconsiderados

Os valores estimados para SM por unidade de massa e frequência dependente do tratamento Bi<sub>82</sub>Fe<sub>18</sub> foram desconsiderados em função dos resultados obtidos por meio da equação utilizada (equação 2.10 e 2.11 descritas no Material e Métodos). As equações superestimam os resultados quando o material possui baixo teor de ferro.

A frequência dependente ( $\chi_{FD}$ ) da amostra de magnetita pura evidenciou a presença de partículas superparamagnéticas de acordo com Dearing (1999), assim como a frequência do tratamento com a maior relação biochar:ferro. Os outros tratamentos com modificação do biochar e todos os tratamentos com modificação do bonechar apresentaram-se com mistura de partículas de multidomínio e domínio simples.

O tratamento com a maior relação biochar:ferro apresentou  $\chi_{FD}$  semelhante à da magnetita pura provavelmente devido à grande quantidade de biochar no meio, o que facilitou a distribuição das partículas magnéticas e o desenvolvimento de magnetitas de tamanhos inferiores. De forma semelhante podem ser explicados os valores elevados de  $\chi_{FD}$  para tratamentos com bonechar.

Segundo Costa & Bigham (2009), as partículas magnéticas grandes presentes no solo, tais como areia e silte, apresentam múltiplos domínios magnéticos, enquanto que as partículas

muito pequenas, tais como da fração argila, possuem domínio magnético único. Portanto, as oscilações nos valores de  $\chi_{FD}$  dos tratamentos tanto com biochar quanto com bonechar modificados podem ser explicados pelas variações de tamanho de partículas de biochar e bonechar.

A Figura 2.6 mostra que existe relação entre a  $\chi_{BF}$  do biochar e do bonechar e a porcentagem de Fe, no entanto, o bonechar apresenta melhor correlação. A adsorção do Fe na superfície do biochar antes da precipitação como magnetita faz com que o material tenha menor relação entre  $\chi_{BF}$  e % de Fe do que o bonechar.

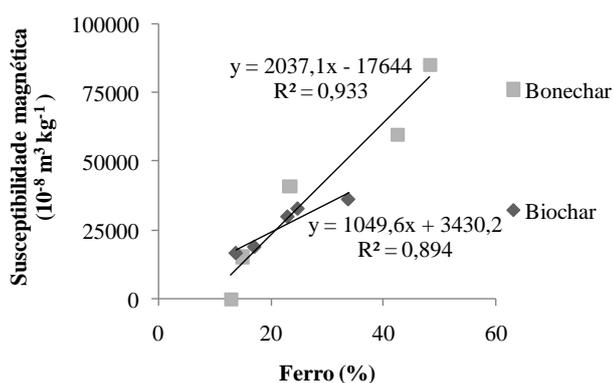


Figura 2.6 - Relação entre a susceptibilidade magnética por unidade de massa e a porcentagem de ferro dos tratamentos com biochar e bonechar modificados.

### 2.3.3 Atributos físicos do biochar e bonechar puros e modificados

#### 2.3.3.1 Determinação da área superficial específica pelo método BET do biochar e bonechar puros e modificados

Os testes com NaOH e biochar e bonechar puros realizados preliminarmente comprovaram que há reação do NaOH com os materiais, ocorrendo liberação de compostos para a solução e ampliação da ASE quando comparado com os materiais puros (Tabela 2.10).

Tabela 2.10 - Área superficial específica (ASE) ( $\pm$  desvio padrão) do biochar e bonechar antes e após teste com hidróxido de sódio (NaOH) ( $m^2 g^{-1}$ )

Materiais	ASE inicial	ASE final	Ampliação da ASE (%)
	$(m^2 g^{-1})$		
Biochar	$465 \pm 5,7$	$477 \pm 8,8$	2,58
Bonechar	$78 \pm 1,9$	$88 \pm 0,9$	12,82

Assim, o NaOH pode ser utilizado para a ativação de carvões, já que o reagente irá provocar a desobstrução dos poros do material carbonáceo e a ampliação da área superficial específica. Schettino Jr et al. (2007) utilizaram NaOH para a ativação de carvão à base de casca de arroz e obtiveram resultados satisfatórios com a ampliação da área superficial específica, indicando que o NaOH agiu com eficiência na ativação do carvão.

Os valores de ASE do biochar puro foram superiores aos determinados para os biochars modificados (Tabela 2.11), assim como Chen et al. (2011), já que a associação da magnetita, que apresenta ASE inferior, com o biochar, que possui ASE maior, provoca uma redução na área final. O biochar modificado que mais se aproximou da ASE do puro foi o tratamento com a maior proporção de carvão em relação a magnetita (Tabela 2.11).

Quanto ao bonechar, a modificação da estrutura provocou aumento de ASE. A dissolução de compostos (Ca, Mg e Fe) do bonechar provocada pelo NaOH e a precipitação de compostos de Fe causaram efeitos de ampliação de ASE de tal modo que é mais efetivo que variação de fluxo de CO<sub>2</sub> e temperatura realizada por Cazetta et al. (2014) para a ativação de bonechar e ampliação da área superficial.

Tabela 2.11 - Valores de área superficial específica (ASE) ( $\pm$  desvio padrão) total e referente aos óxidos de ferro dos materiais puros e modificados ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )

Tratamento	ASE total	ASE óxido de Fe
	$(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	
Bi	$465 \pm 5,7$	$0 \pm 0$
Bo	$78 \pm 1,9$	$0 \pm 0$
Mt	$45 \pm 1,8$	$45 \pm 1,8$
Bi <sub>28</sub> Fe <sub>72</sub>	$201 \pm 3,1$	$340 \pm 15$
Bi <sub>49</sub> Fe <sub>51</sub>	$253 \pm 4,5$	$610 \pm 7$
Bi <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	$282 \pm 4,3$	$1924 \pm 1035$
Bi <sub>76</sub> Fe <sub>24</sub>	$321 \pm 0,5$	$1835 \pm 434$
Bi <sub>82</sub> Fe <sub>18</sub>	$334 \pm 2,4$	*
Bo <sub>21</sub> Fe <sub>79</sub>	$114 \pm 2,9$	$129 \pm 4$
Bo <sub>35</sub> Fe <sub>65</sub>	$105 \pm 1,0$	$135 \pm 0$
Bo <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	$101 \pm 2,8$	$209 \pm 6$
Bo <sub>78</sub> Fe <sub>22</sub>	$97 \pm 0,2$	$289 \pm 43$
Bo <sub>83</sub> Fe <sub>17</sub>	$96 \pm 0,9$	$340 \pm 59$

\* Valores estimados foram desconsiderados

O valor estimado para ASE referente ao óxido de ferro do tratamento  $\text{Bi}_{82}\text{Fe}_{18}$  foi desconsiderado em função do resultado obtido por meio da equação utilizada (equação 2.12 descrita no Material e Métodos). A equação superestima o resultado quando o material possui baixo teor de ferro.

Os valores de ASE referente aos óxidos de ferro (Tabela 2.11) foram determinados considerando os valores de ASE do conjunto char + óxidos de ferro e o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da mistura. Os valores de ASE referentes aos óxidos de ferro aumentam com o aumento da relação char:ferro; isto é, com o decréscimo da concentração inicial de ferro e mantida a mesma quantidade de NaOH utilizada na síntese, os óxidos de ferro formados apresentaram maior ASE e menor grau de cristalinidade. Isto pode estar associada à capacidade de adsorção de Fe pelos chars que dificultam o processo de precipitação dos óxidos de ferro na síntese formando partículas de tamanho menor e com maior área superficial específica.

A Figura 2.7 mostra que existe uma tendência exponencial para ambos os materiais de que quanto maior a relação char:Fe, maior a ASE referente ao óxido de ferro. Considerando que a ASE envolve ampliação logarítmica, os dados obtidos foram convertidos para a escala Log. O bonechar apresenta valor de coeficiente de determinação de 0,99, evidenciando que o Fe precipitado na superfície do char está altamente relacionado com a ASE calculada referente aos óxidos de ferro. A reação de adsorção do Fe antes de sua precipitação na superfície do char favoreceu a ampliação da ASE, já que em tratamentos com maior proporção de char a ASE referente ao óxido de ferro foi inferior, favorecendo a correlação entre ASE referente ao óxido de Fe e porcentagem de Fe.

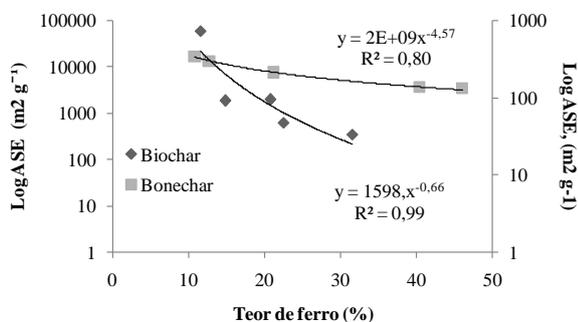


Figura 2.7 - Correlação entre área superficial específica (ASE) referente ao óxido de ferro e o teor de ferro (%).

### 2.3.3.2 Avaliação da estrutura dos biochars e bonechars puros e modificados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No biochar notam-se estruturas em forma de canais, o que permite uma ASE elevada (Figura 2.8). O bonechar apresenta-se com superfície lisa e com algumas pequenas fissuras. A Figura 2.8 permite identificar estruturas semelhantes às apresentadas por Jiang et al. (2012) e Mohanty et al. (2013) para biochar puro e Cazetta et al. (2014) para bonechar puro.

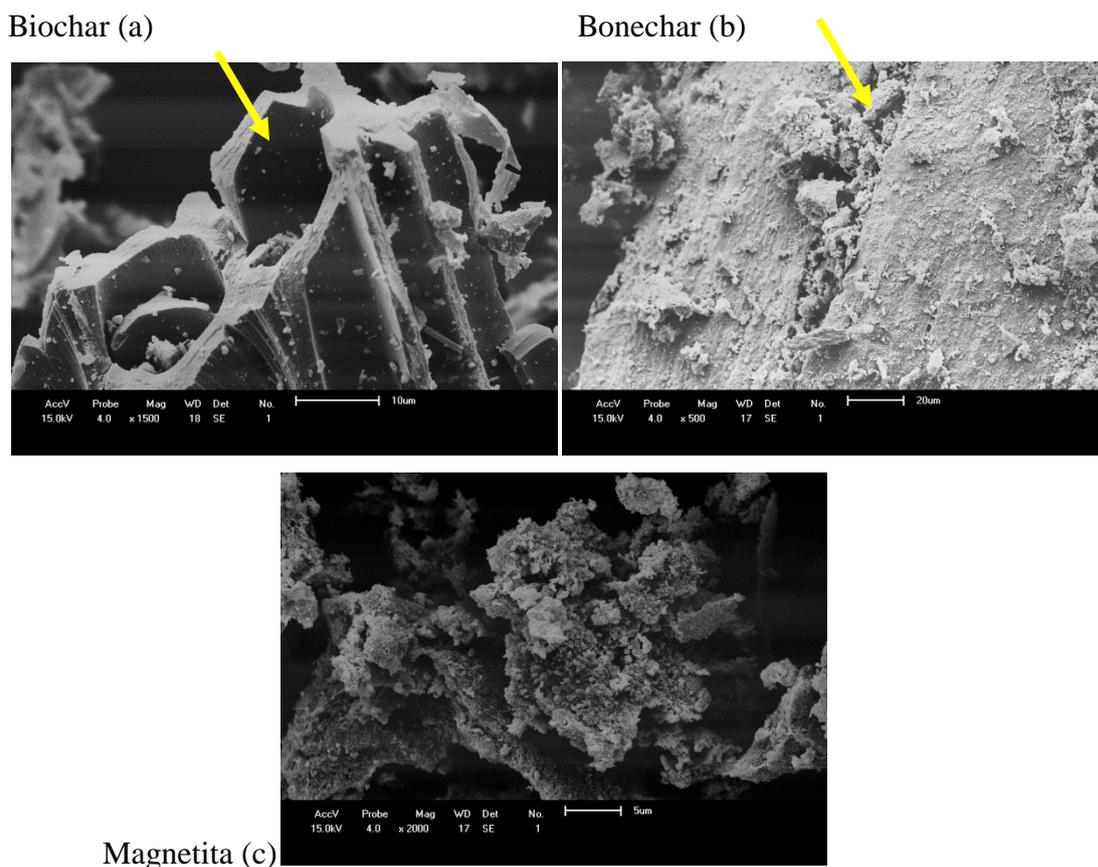
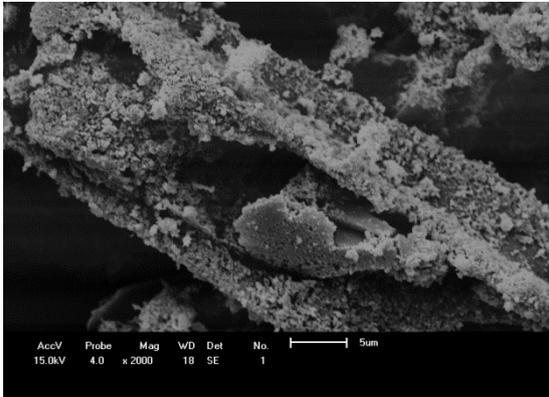


Figura 2.8 - Micrografia eletrônica de varredura do biochar puro (a), bonechar puro (b) e magnetita pura (c).

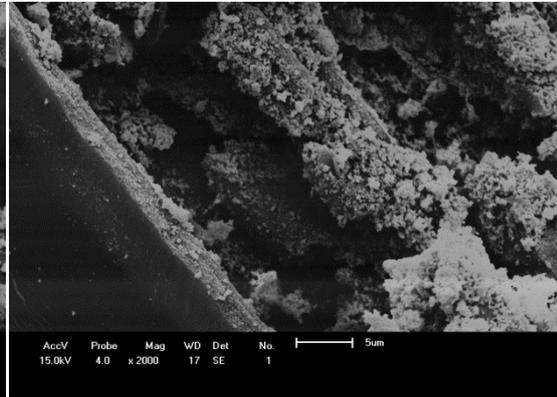
Nos tratamentos em que o biochar teve sua superfície modificada (Figura 2.9) é possível observar que os óxidos de ferro se depositaram até nas estruturas internas do xilema vegetal, sendo que as Figuras 2.9a, 2.9c e 2.9d permitem claramente tal visualização. No entanto, o depósito de óxido de ferro na superfície do char pode ter obstruído as cavidades do xilema vegetal do char, bloqueando canais e interferindo na ASE.

Quanto ao bonechar, a Figura 2.10 apresenta a disposição de óxido de ferro sobre a superfície dos chars, o que evidencia as alterações das superfícies dos chars comprovadas pela determinação da ASE. As Figuras 2.9 e 2.10 evidenciam que as partículas de óxidos de Fe sintetizadas se encontram na escala nanométrica.

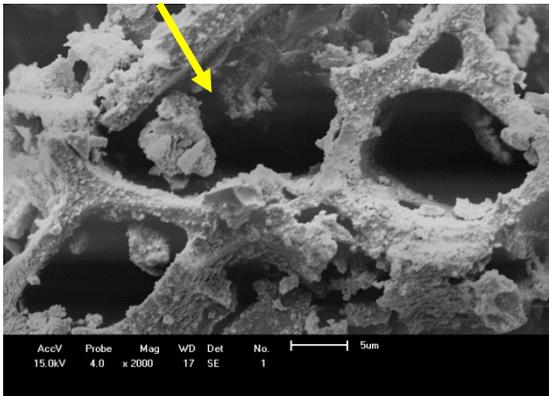
$\text{Bi}_{28}\text{Fe}_{72}$  (a)



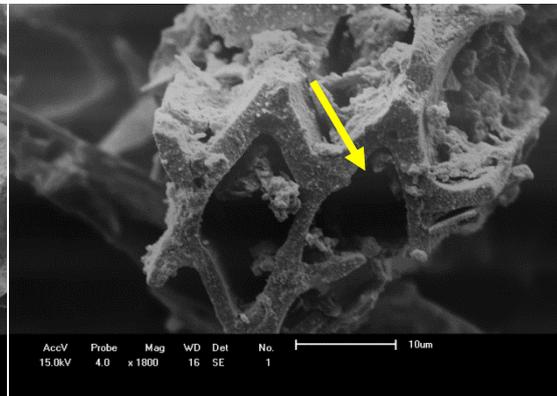
$\text{Bi}_{49}\text{Fe}_{51}$  (b)



$\text{Bi}_{63}\text{Fe}_{37}$  (c)



$\text{Bi}_{76}\text{Fe}_{24}$  (d)



$\text{Bi}_{82}\text{Fe}_{18}$ (e)

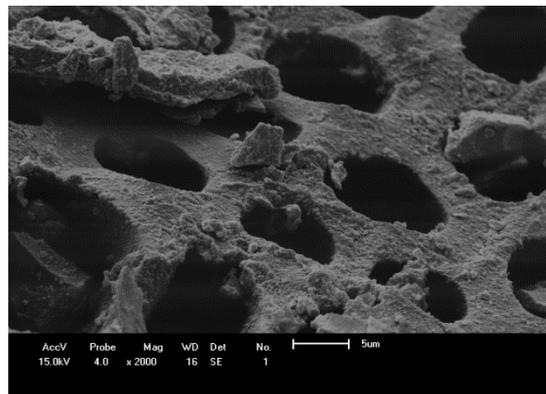
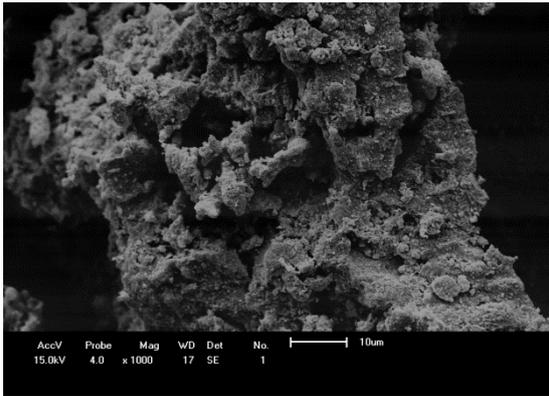
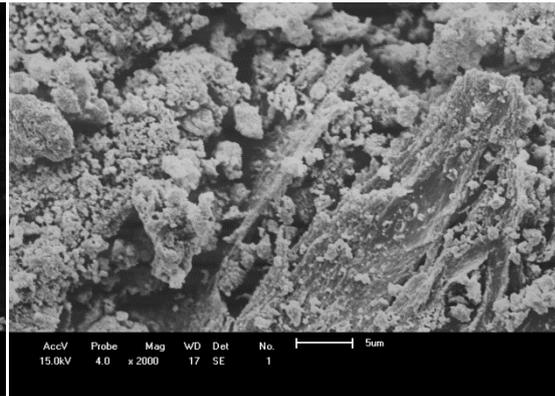


Figura 2.9 - Micrografia eletrônica de varredura dos tratamentos  $\text{Bi}_{28}\text{Fe}_{72}$  (a);  $\text{Bi}_{49}\text{Fe}_{51}$  (b);  $\text{Bi}_{63}\text{Fe}_{37}$  (c);  $\text{Bi}_{76}\text{Fe}_{24}$  (d);  $\text{Bi}_{82}\text{Fe}_{18}$ (e) com biochar modificado, sendo  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y = x\%$  de biochar e  $y\%$  de Fe.

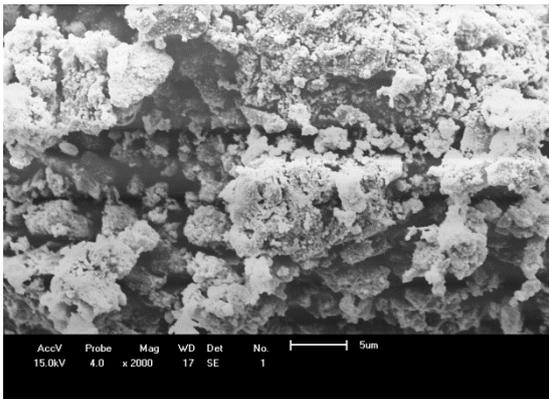
$\text{Bo}_{21}\text{Fe}_{79}$ (a)



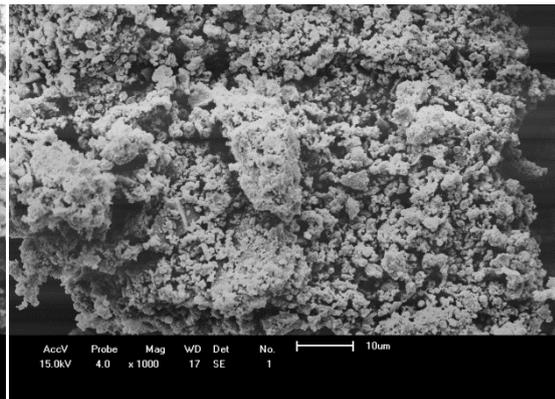
$\text{Bo}_{35}\text{Fe}_{65}$ (b)



$\text{Bo}_{63}\text{Fe}_{37}$ (c)



$\text{Bo}_{78}\text{Fe}_{22}$ (d)



$\text{Bo}_{83}\text{Fe}_{17}$  (e)

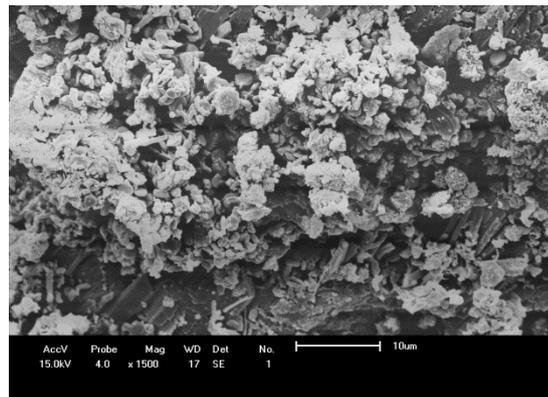


Figura 2.10 - Micrografia eletrônica de varredura dos tratamentos  $\text{Bo}_{21}\text{Fe}_{79}$ (a);  $\text{Bo}_{35}\text{Fe}_{65}$ (b);  $\text{Bo}_{63}\text{Fe}_{37}$  (c);  $\text{Bo}_{78}\text{Fe}_{22}$  (d);  $\text{Bo}_{83}\text{Fe}_{17}$ (e) com bonechar modificado, sendo  $\text{Bo}_x\text{Fe}_y = x\%$  de bonechar e  $y\%$  de Fe.

### 2.3.4 Determinação do teor de chumbo remanescente, adsorvido e desorvido dos biochars e bonechars puros e modificados

As determinações do chumbo adsorvido ( $Pb_{ads}$ ) e remanescente ( $Pb_{rem}$ ) dos biochars e bonechars puros e modificados (Tabela 2.12) evidenciaram que a maior parte dos tratamentos com bonechar foram mais eficientes na remoção do metal em solução apesar da menor ASE (Tabela 2.10). Elementos presentes no bonechar, tais como Ca, Mg e P contribuíram para a precipitação de outros compostos que ajudaram a reduzir o chumbo remanescente em solução. O processo de síntese de magnetita utilizando NaOH contribuiu para a dissolução de Ca e Mg, disponibilizando-os em superfície, tornado estes tratamentos mais eficientes, na maioria dos casos, para a remoção do chumbo em solução.

Tabela 2.12 - Determinação do teor de chumbo adsorvido ( $Pb_{ads}$ ) e remanescente ( $Pb_{rem}$ ) do materiais puros e modificados ( $\pm$  desvio padrão)

Tratamentos	$Pb_{ads}$	$Pb_{rem}$
	( $mg\ kg^{-1}$ )	( $mg\ L^{-1}$ )
Bi	582 $\pm$ 17,0	2287 $\pm$ 17,0
Bo	1407 $\pm$ 8,5	1462 $\pm$ 8,5
Bi <sub>28</sub> Fe <sub>72</sub>	219 $\pm$ 21,3	2650 $\pm$ 21,3
Bi <sub>49</sub> Fe <sub>51</sub>	268 $\pm$ 65,6	2601 $\pm$ 65,6
Bi <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	296 $\pm$ 5,1	2573 $\pm$ 5,1
Bi <sub>76</sub> Fe <sub>24</sub>	273 $\pm$ 40,7	2597 $\pm$ 40,7
Bi <sub>82</sub> Fe <sub>18</sub>	275 $\pm$ 2,1	2594 $\pm$ 2,1
Bo <sub>21</sub> Fe <sub>79</sub>	1177 $\pm$ 82,2	1693 $\pm$ 82,2
Bo <sub>35</sub> Fe <sub>65</sub>	1181 $\pm$ 19,8	1689 $\pm$ 19,8
Bo <sub>63</sub> Fe <sub>37</sub>	1111 $\pm$ 13,0	1758 $\pm$ 13,0
Bo <sub>78</sub> Fe <sub>22</sub>	1663 $\pm$ 120,5	1206 $\pm$ 120,5
Bo <sub>83</sub> Fe <sub>17</sub>	1450 $\pm$ 74,5	1419 $\pm$ 74,5

\* $C_i=2869mg\ L^{-1}$

Tratamentos com biochar modificado apresentaram menor adsorção de Pb do que o biochar puro, já que este último apresenta maior ASE. O biochar puro desorveu a menor porcentagem de chumbo em relação aos materiais magnéticos (Figura 2.11a), quando comparado com os tratamentos com biochar modificado. Enquanto isso, o tratamento Bo<sub>78</sub>Fe<sub>22</sub> (Figura 2.11b) apresentou menor capacidade de desorção de Pb em relação ao bonechar puro, apesar do maior teor de Pb remanescente nesse tratamento quando comparado

ao bonechar puro. Isto pode ser explicado pela precipitação de compostos menos solúveis na superfície do bonechar, tornando-o mais resistente à dessorção (MAVROPOULOS et al., 2008).

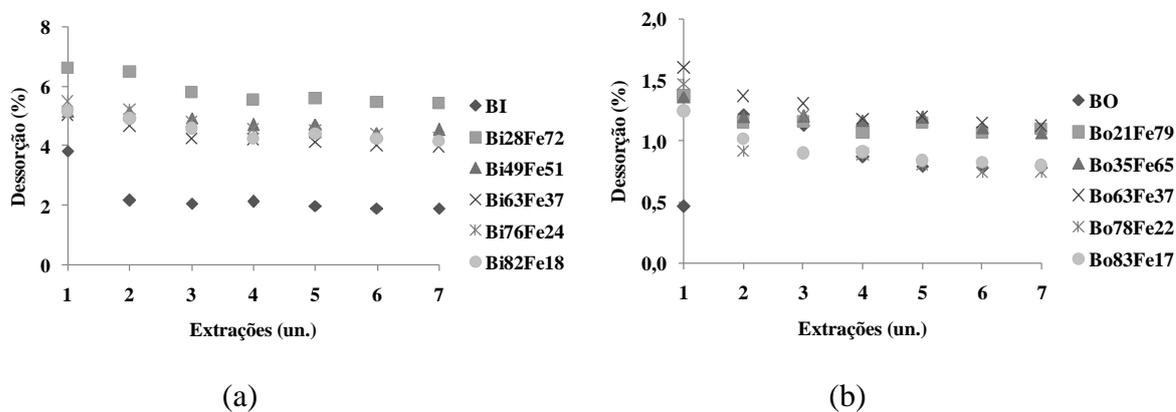


Figura 2.11 - Dessorção (%) em lavagens sucessivas com solução Mehlich1 em tratamentos com biochars puros e modificados (a) e bonechars puros e modificados (b).

Em solos contaminados por chumbo, Jiang et al. (2012) avaliaram o efeito de biochar (3% e 5%) na adsorção de Pb e obtiveram resultados satisfatórios; entretanto, a dessorção apresentou resultados semelhantes para tratamentos com aplicação de biochar e o controle, mostrando que o biochar possuía capacidade semelhante ao solo de dessorver. Chen et al. (2011) também obtiveram melhores resultados na adsorção de compostos orgânicos quando utilizaram biochars modificados com magnetitas, no entanto não avaliaram o processo de dessorção dos poluentes.

Ok et al. (2010), utilizando cascas de ostras calcinadas, reduziram os teores de Pb de solos contaminados devido ao aumento do pH e formação de hidróxidos metálicos. Já Zhang et al. (2010), utilizando nanopartículas de hidroxiapatitas, conseguiram a imobilização do Pb em sedimentos, sendo que a dissolução-precipitação foi o principal mecanismo.

A Figura 2.12 apresenta as dessorções acumuladas, em porcentagem, das extrações realizadas com solução ácida Mehlich 1. Nota-se que tanto o biochar puro como os tratamentos com biochars modificados com óxidos de ferro dessorveram mais quando comparados com os tratamentos com bonechars puro e modificados.

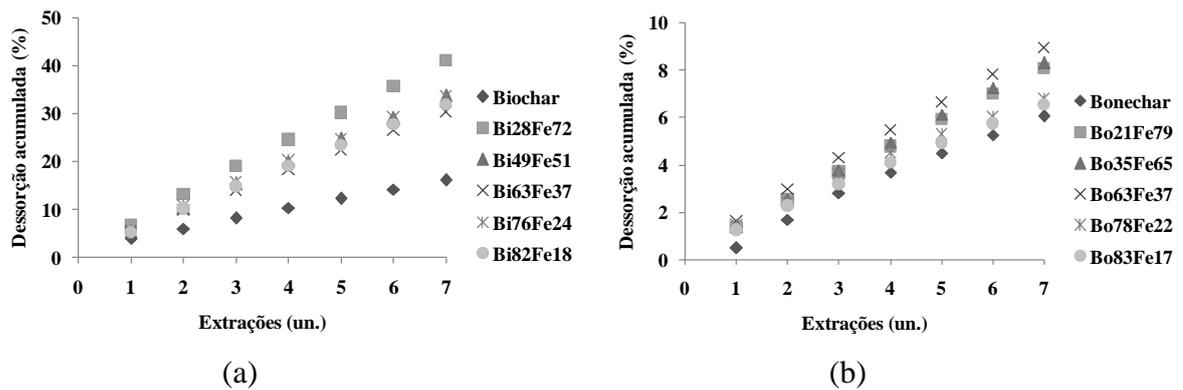


Figura 2.12 - Dessorção acumulada (%) em lavagens sucessivas com solução Mehlich 1 em tratamentos com biochar puros e modificados (a) e bonechar puros e modificados (b).

A comparação entre o biochar puro e os modificados com óxido de ferro mostra que o material puro desorveu bem menos chumbo quando comparado aos tratamentos com modificações com óxido de ferro, evidenciando que o material puro é mais eficiente que o modificado.

Quanto ao bonechar, apesar de o material puro ter desorvido menor teor de chumbo em razão da precipitação de compostos de chumbo com elementos presentes no bonechar oriundos do osso animal, a diferença de desorção, em porcentagem, não foi grande quando comparado aos tratamentos de bonechars modificados com as duas maiores relações bonechar:ferro.

## 2.4 CONCLUSÕES

1. A grande maioria dos materiais sintetizados apresentou a formação de magnetita em associação ao biochar e ao bonechar, além da formação, em concentrações baixas, de minerais como a goethita, a lepidocrocita, a hematita e o gesso em alguns tratamentos.

2. A metodologia de síntese, utilizando NaOH, contribuiu para ampliação da área superficial específica e para a precipitação de compostos nos chars. Entretanto, como o biochar apresenta elevada ASE, a área final após a modificação com óxido de ferro acaba sendo reduzida por um efeito de "diluição", pois os óxidos apresentam ASE menor.

3. Dentre os minerais que se precipitaram nos biochars e bonechars, a magnetita se destacou na maioria dos tratamentos, sendo que ainda houve formação de goethita, hematita, lepidocrocita e gesso em pequenas proporções (<5%)

4. As determinações do  $Pb_{ads}$  e  $Pb_{rem}$  dos chars evidenciaram que a maioria dos tratamentos com bonechars modificados foram mais eficientes na remoção do metal em solução apesar da menor ASE. Elementos presentes no bonechar, tais como Ca, Mg e P contribuíram para a precipitação de outros compostos que ajudaram a reduzir o Pb remanescente em solução.

5. As dessorções realizadas nos materiais puros e modificados evidenciaram que o biochar puro possui elevada capacidade de dessorver o chumbo adsorvido, entretanto, menor capacidade de dessorção que os biochars modificados. O bonechar puro apresentou menor capacidade de dessorção do chumbo adsorvido, porém com pouca diferença dos tratamentos  $Bo_{78}Fe_{22}$  e  $Bo_{83}Fe_{17}$ .

## 2.5 REFERÊNCIAS

- ABE, I.; IWASAKI, S.; TOKIMOTO, T.; KAWASAKI, N.; TANADA, S. 2004. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J. of Colloid and Interface Science*, 275: 35–39.
- ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Springer, Dordrecht. 2013. 363 p.
- BARROW, N.J. 1978. The description of phosphate adsorption curves. *Soil Science Society of America Journal*, 29:447-462.
- BEESELEY, L.; MORENO- JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L. 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158:2282-2287.
- BRUNAUER, S; EMMETT, P. H.; TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309–319.
- CAO, X.; MA L.; GAO, B.; HARRIS, W. 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*, 43:3285-3291.
- CAZETTA, A. L.; AZEVEDO, S. P.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; VARGAS, A. M. M.; PAULINO, A. T.; MORAES, J. C. G. 2014. Thermally activated carbon from bovine bone: Optimization of synthesis conditions by response surface methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110:455–462.
- CHEN, B.; CHEN, Z.; LV, S. 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, 102:716–723.
- CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. 2008. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, 42:5137–5143.
- CHOY, K. K. H.; McKAY, G. 2005. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, 60:1141–1150.
- COEY, J.M.D. MAGNETIC PROPERTIES OF IRON IN SOIL OXIDES AND CLAY MINERALS. In J.W. STUCKI, B.A. GOODMAN, AND U. SCHWERTMANN. *Iron in Soils and Clay Minerals, Mathematical and Physical Sciences*, Dordrecht, p. 65-84. 1988.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides*. Weinheim: VCH Verlag, 1996. 570 p.

- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. 2003. The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim: Wiley VCH, 2003. 664 p.
- COSTA, A.C.S. da. 1996 Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in the Paraná River Basin, Brazil. Ph.D. Thesis, The Ohio State University, Columbus, Ohio, 243 p.
- COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. ÓXIDOS DE FERRO. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. Química e Mineralogia do Solo: Parte 1 - Conceitos básicos. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.
- FASISKA, E. J. 1967. Structural aspects of the oxides and oxyhydrates of iron. Corrosion Science, 7:833-839.
- FARAHANI, M. D.; SHEMIRANI, F. 2014. Mixed hemi-micelle solid-phase extraction based on modified magnetic nanoparticles for extraction of cadmium and lead from food and water samples. Journal of AOAC International, 97:1682-1688.
- GODOI, E. L.; GARCIA, P. M. P. ; ORTIZ, N. 2007. Magnetita para fixação de compostos tóxicos. Eng. Sanit. Ambient., 12:343-350.
- DEARING, J. A. 1999. Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 system. 2nd. ed. Kenilworth: Chi Publishing, 54 p.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. J. Colloid Inter. Sci., 47:755-765.
- HAO, T.; YANGA, C.; RAOA, X.; WANGA, J.; NIUB, C.; SU, X, 2014. Facile additive-free synthesis of iron oxide nanoparticles for efficient adsorptive removal of Congo red and Cr(VI). Applied Surface Science, 292:174–180.
- HAN, Z.; SANI, B.; MROZIK, W.; OBST, M.; BECKINGHAM, B.; KARAPANAGIOTI, H. K.; WERNER, D. 2015. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. Water Research, 70:394-403.
- INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W.; ZIMMERMAN, A. R. 2010. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. Bioresource Technology, 101:8868–8872.
- JIANG, T. Y.; JIANG, J.; XU, R. K.; LI, Z. 2012. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. Chemosphere, 89:249–256.
- KÄMPF, N; SCHWERTMANN, U. 1983. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays and Clay Minerals, 30:401-108.

- KAWASAKI, N.; OGATA, F.; TOMINAGA, H.; YAMAGUCHI, I. 2009. Removal of Fluoride ion by bone char produced from animal biomass. *Journal of Oleo Science*, 58:529-535.
- KER, J. C. 1997. Latossolos do Brasil: Uma revisão. *Geonomos*, 5:17-40.
- LAKSHMANAN, R.; OKOLI C.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S.; RAJARAO, G. K, 2013. Effect of magnetic iron oxide nanoparticles in surface water treatment: Trace minerals and microbes. *Bioresource Technology*, 129:612–615.
- LUQUE, E. C. L. 2008. Propriedades magnéticas de los óxidos de hierro en suelos mediterráneos. 179 F. Tese de Doutorado - Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Universidad de Córdoba. 2008.
- MAVROPOULOS, E.; ROCHA, N. C. C.; KEDE, M. L. F. M.; SILVA, M. H. P.; MOREIRA, J. C.; ROSSI, A. M. 2008. Lead and cadmium immobilization by polymeric sponges coated with hydroxyapatite. *Key Engineering Materials*, 396:561-564.
- McBRIDE, M. B. Surface chemistry of soils minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. *Minerals in soil environments*. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.35-88.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. 1960. Iron oxide removal from soils by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clays Minerals*, 7:317-327.
- MELO, L. C. A.; COSCIONE, A. R.; ABREU, C. A.; PUGA, A. P.; CAMARGO, O. A. 2013. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw-derived biochar. *BioResources*, 8:4992-5004.
- MOHANTY, P.; NANDAB, S.; PANT, K. K.; NAIKD, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K. 2013. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:485–493.
- OK, Y. S.; OH, S. E.; AHMAD, M.; HYUN, S.; KIM, K. R.; MOON, D. H.; LEE, S. S.; LIM, K. J.; JEON, W. T.; YANG, J. E. 2010. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environ. Earth Sci.*, 61:1301–1308.
- ORTIZ, N. 2000. Estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu, Pb, Ni e Cd, em solução. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2000.
- ROJAS-MAYORGA, C. K.; SILVESTRE-ALBERO, J.; AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; BONILLA-PETRICIOLET, A. 2015. A new synthesis route

for bone chars using CO<sub>2</sub> atmosphere and their application as fluoride adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209:38–44.

SCHETTINO JR., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA P. R. N. 2007. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Quim. Nova*, 30:1663-1668.

SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H.; TAYLOR, R. M.; STANJEK, H. 1995. A lecture and demonstration for students on iron oxide formation. In: Eggleton, R. A.; Chirchman, J. (eds.) *Proc. 10 Int. Clay Conf. Adelaide, Austrália*, 1993, 11-14.

SHIPLEY, H. J.; ENGATES, K. E.; GUETTNER, A. M. 2010. Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic. *Journal Nanoparticles Research*, 13:2387–2397.

SILVA, M. F. 2012. Caracterização e utilização de carvões ativados na redução da disponibilidade de chumbo em Latossolo Vermelho eutroférico. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá. 2012.

STIPP, S. L. S.; HANSEN, M.; KRISTENSEN, R.; HOHELLA JR., M. F.; BENNEDSEN, L.; DIDERIKSEN, K.; BALIC-ZUNIC, T.; LE´ONARD, D.; MATHIEU, H. J. 2002. Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chemical Geology*, 190:321–337.

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

ZHANG, Z.; LI, M.; CHEN, W.; ZHU, S.; LIU, N.; ZHU, L. 2010. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. *Environmental Pollution*, 158:514–519.

YANG, Y. & SHENG, G. Enhanced Pesticide Sorption by Soils Containing Particulate Matter from Crop Residue Burns. *Environ. Sci. Technol.*, 37:3635-3639, 2003.

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

## CAPÍTULO 3

### TESTES BIOLÓGICOS DA DISPONIBILIDADE DE CHUMBO: GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE MILHO

## RESUMO

Efeitos negativos da contaminação do solo e das plantas por chumbo podem ser observados em função da redução do desenvolvimento radicular e da parte aérea das plantas, podendo afetar a germinação de sementes ou até mesmo causar a inibição da germinação. Tendo em vista que o biochar e o bonechar podem remover o chumbo em solução, favorecendo o desenvolvimento de sementes de milho em testes de germinação, este trabalho teve como objetivo avaliar a dose de chumbo que impede o desenvolvimento normal de 100% das plântulas de milho, causando desenvolvimento de plântulas anormais ou morte das sementes. Também foi avaliada a capacidade do biochar e do bonechar em permitir o desenvolvimento de 50% de plântulas normais em meio contaminado com chumbo na dose letal (DL), isto é, letal para 100% das plântulas. Para isso foram realizados dois testes de germinação, sendo o primeiro teste para determinar a dose de Pb que causa a mortalidade de 100% das sementes de milho utilizando-se de papel de germinação embebido em soluções com diferentes concentrações de Pb (0, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000 e 5000 mg L<sup>-1</sup>). As sementes de milho foram dispostas no papel de germinação e foram confeccionados rolos que foram levados para um germinador do tipo "Mangelsdorf" à temperatura constante de 25°C e umidade de 100%. Após 7 dias realizou-se a contagem do número de plântulas normais, anormais, sementes mortas, determinação da massa seca, comprimento da parte aérea e sistema radicular de 20 plântulas de cada tratamento escolhidas ao acaso. O segundo teste de germinação determinou a dose de biochar (0; 4; 8; 12 e 16 g) e bonechar (0; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 12 e 16 g) que permite a sobrevivência de 50% das sementes de milho. O teste foi realizado seguindo os mesmos procedimentos do teste anterior, sendo que o biochar e o bonechar foram distribuídos sobre a superfície dos papéis de germinação após a disposição das sementes de milho e antes da confecção dos rolos. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, sendo que os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas com auxílio do programa estatístico Sisvar, utilizando-se o Teste de Scott-Knott, com nível de 95% de confiança. Os testes revelaram que as doses crescentes de Pb causavam a germinação das sementes com desenvolvimento anormal das plântulas de

milho à medida em que se aumentava a concentração de Pb. Foi detectado que as raízes sofrem mais impacto com a contaminação por chumbo, afetando o seu comprimento total. Avaliando-se os dados obtidos, a dose de Pb de 2000 mg L<sup>-1</sup> foi escolhida como a que causava 100% de desenvolvimento anormal das plântulas ou morte das sementes e foi utilizada no teste seguinte. O teste para determinar a dose capaz de permitir a sobrevivência das plântulas na dose de Pb de 2000 mg de chumbo L<sup>-1</sup> revelou que as doses de 10,4 g de biochar e 2,13 g de bonechar permitiram o desenvolvimento de 50% de plântulas normais.

**Palavras-chave:** Biochar, bonechar, chumbo, germinação, fitodisponibilidade.

### ABSTRACT

Negative effects of contamination of soil and plants by lead can be observed due to the reduction of the root development and aerial part of the plants, which may affect seed germination or even inhibit germination. Considering that biochar and bonechar can remove lead in solution, favoring the development of corn seeds in germination tests, this work aimed to evaluate the dose of lead that prevents the normal development of 100% of maize seedlings, causing abnormal seedling development or seed death. Also, this study evaluated the ability of biochar and bonechar to allow the development of 50% of normal seedlings in a lead lethal dose (LD) to 100% of seedlings. For this, two germination tests were performed. The first test determined the Pb dose that causes 100% mortality of corn seeds using germination paper embedded in solutions with different concentrations of Pb (0, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000 and 5000 mg L<sup>-1</sup>). The corn seeds were placed on the germinating paper and rolls were prepared and transferred to a Mangelsdorf germinator at a constant temperature of 25 ° C and 100% humidity. After 7 days, the number of normal, not normal seedlings, dead seeds, determination of dry mass, shoot length and root system of 20 seedlings from each treatment were randomly selected. The second germination test sought to determine the dose of biochar (0; 4; 8; 12 and 16 g) and bonechar (0; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 12 and 16 g) that allowed the survival of 50% of corn seeds. The test was carried out following the same procedures of the previous test, and the biochar and bonechar were distributed on the surface of the germination papers after the distribution of the maize seeds and before the preparation of the rolls. The experimental design was completely randomized, and the data were submitted to analysis of variance and the means were compared with the aid of the Sisvar statistical program, using the Scott-Knott test, with 95% confidence level. Tests showed that increasing doses of Pb caused the germination of seeds with abnormal development of maize seedlings when the concentration of Pb increased. Roots suffer more impact with lead contamination, affecting their overall length. The dose of 2000 mg L<sup>-1</sup> caused 100% not normal seedling development or seed death and was used in the following test. The test to determine the dose of biochar or bonechar sufficient to the survival of the seedlings at the dose of 2000 mg of lead L<sup>-1</sup> showed that 10.4 g of biochar and 2.13 g of bonechar allowed for 50% development of normal seedlings.

**Keywords:** Biochar, bonechar, lead, germination, phytoavailability.

### 3.1 INTRODUÇÃO

Dentre os principais metais contaminantes de solos, o chumbo ( $Pb^{2+}$ ) é um dos elementos mais importantes devido ao processo de industrialização intensa e a falta de manejo adequado de resíduos, que resultam na contaminação de solos. De ocorrência natural no meio, entretanto em baixíssimas concentrações, o chumbo pode ser encontrado em seu estado livre ( $Pb^{2+}$ ) e ocasionalmente na forma metálica ( $Pb^0$ ), sendo que associado a outros elementos pode originar vários compostos.

Os efeitos negativos do chumbo nas plantas podem ser notados através da redução do desenvolvimento radicular e da parte aérea, alterações nas atividades enzimáticas e na fotossíntese, além de efeitos de clorose (VERMA & DUBEY, 2003; GAUTAM et al., 2011). O chumbo pode afetar a germinação de sementes ou até mesmo causar a inibição da germinação, sendo que Lamhamdi et al. (2011) comprovaram que o acúmulo de Pb em plântulas de milho se correlaciona positivamente com a concentração no meio externo e os parâmetros morfológicos de crescimento da planta se correlacionam negativamente. Ahmad et al. (2011) estudaram os efeitos do chumbo na germinação e crescimento de plântulas de milho de duas cultivares e concluíram que o metal afeta a germinação e o crescimento das plântulas.

Os metais pesados, dentre eles o chumbo, podem se encontrar no solo nas seguintes formas: solúveis, trocáveis, adsorvidos especificamente, ligados a compostos orgânicos e precipitados (ALLOWAY, 1995). Estes metais mudam de forma química por diferentes mecanismos, o que resulta em diferentes taxas de reversibilidade de reações, isto é, maior ou menor facilidade de alteração da espécie química (PIRES, 2003).

Um dos principais processos que afetam a biodisponibilidade dos elementos no solo é aquele associado à adsorção de metais, estabelecendo o controle de metais na solução do solo (ALLOWAY, 1995). Os complexos de esfera externa possuem fracas interações eletrostáticas, possuindo pouca estabilidade quando comparada com complexos de esfera interna. Portanto, por possuir uma retenção mais forte e estável, a adsorção por formação de complexo de esfera interna é a que mais interessa para metais pesados, dentre eles o Pb.

No entanto, o teor total de um elemento no solo não é parâmetro para indicar a quantidade a ser absorvida pela planta. A biodisponibilidade, que está relacionada com a solubilidade do elemento, é um parâmetro mais adequado para estimar a quantidade deste a ser absorvido pela planta (McBRIDE, 1994). Quando um metal, por exemplo, está presente na solução do solo ele poderá estar prontamente disponível para ser absorvido pela raiz da planta,

entretanto se o metal se encontrar na entrecamada de uma argila ele não estará ativo para absorção. Já, se o metal se precipitar com carbonato ou for retido por óxidos de ferro, alumínio ou manganês pode-se dizer que o elemento está fortemente retido e não disponível para absorção (SPOSITO et al., 1982).

Em geral, os mecanismos envolvidos na adsorção de poluentes são fatores determinantes na eficiência do processo de remoção do poluente, dentre eles podemos citar a adsorção eletrostática aos sítios de troca, incorporação na superfície da fase inorgânica como óxidos de Al, Fe e Mn (adsorção específica); precipitação e ligação à compostos orgânicos (ALLOWAY, 1995). Dentre os mecanismos de adsorção de biochars, os principais são a interação eletrostática, troca iônica, precipitação química e complexação com grupos funcionais na superfície (CAO et al., 2009; ZHANG et al., 2010). A adsorção não eletrostática de Pb, devido à formação de complexo de esfera interna entre grupos funcionais do char e o metal, foi o mecanismo responsável pela adsorção em biochar aplicado ao solo por Jiang et al. (2012).

Portanto, uma alternativa para os efeitos negativos do chumbo contaminante de solos é a remediação utilizando-se carvões tais como o biochar e o bonechar. O biochar é uma fonte de biomassa que sofreu pirólise em ambiente com pouco oxigênio ou até mesmo livre de oxigênio (MAIA et al., 2011). Dentre suas aplicações, o uso para a remoção de poluentes tem sido de grande interesse, já que tal material pode reduzir a disponibilidade de Pb em solos tratados com biochar, quando comparado a solo sem a sua incorporação (JIANG et al., 2012). Beesley et al. (2010) obtiveram mais de 50% de remoção de metais pesados do solo quando utilizaram o biochar. Lu et al. (2012) verificaram que a remoção de Pb de meios ácidos foi de aproximadamente 16, 20, 25 e 31 mg g<sup>-1</sup> em pHs iniciais de 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Resíduos de ossos bovinos quando pirolizados podem se transformar em chars, os chamados bonechars. Os ossos bovinos possuem em torno de 70% de compostos inorgânicos, principalmente as apatitas, sendo o restante matéria orgânica. Bonechars são excelentes adsorvedores compostos basicamente por fosfato de cálcio (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), tal como a hidroxiapatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH))(70-76%), carbono (C) (9-11%) e calcita (CaCO<sub>3</sub>)(7-9%) (CHOY & MCKAY, 2005). Para Rojas-Mayorga et al. (2015), a síntese de bonechar em atmosfera controlada (CO<sub>2</sub> e temperatura) foi eficiente na remoção de flúor da água, com valores de até 7,3 mg g<sup>-1</sup> de adsorção de flúor em bonechar. A capacidade do bonechar em adsorver íons está relacionada com sua fração inorgânica (KAWASAKI et al., 2009; ABE et al., 2004). Portanto, o Ca e o P presentes nas apatitas e calcitas do bonechar tendem a formar

precipitados na forma de piromorfita ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) com os íons adsorvidos em solução pela fração inorgânica (MAVROPOULOS et al., 2008).

O teste de germinação avalia a viabilidade da semente, que pode ser definida como a capacidade da semente em germinar, sendo um processo caracterizado pela absorção de água e pela mobilização de reservas da semente. O teste é conduzido sob condições favoráveis de umidade, temperatura e substrato, permitindo expressar o potencial máximo da semente para produzir plântulas normais, de acordo com Brasil (2009). Para Vieira et al. (1994), quando em condições ideais, ou seja, com temperaturas amenas e disponibilidade de água no solo, o teste de germinação apresenta alta correlação com a emergência das plântulas no campo.

Autores como El-Temsah & Joner (2012) e Liu et al. (2016) estudaram os efeitos de nanopartículas de Fe zero valente ( $\text{Fe}^0$ ) e nanopartículas de óxido de ferro, respectivamente, na germinação e desenvolvimento de sementes em meio contaminado com Pb. El-Temsah & Joner (2012) observaram que em pequenas concentrações o ferro não causa efeitos inibitórios, porém acima de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  já são observados efeitos negativos em azevém e linhaça. Liu et al. (2016) concluíram que nanopartículas de óxidos de ferro além de não apresentarem efeitos inibitórios em sementes de alface, contribuíram positivamente para o desenvolvimento.

Zhou et al. (2013, 2015) utilizaram biochar oriundo de bambu e modificado com quitosana (coagulante orgânico de origem vegetal dotado de sítios com cargas positivas e negativas) para a remediação de Pb, sendo que relataram resultados satisfatórios na germinação de sementes após o tratamento. Joško et al. (2013) relataram que o biochar reduziu entre 30 e 40% a inibição da germinação em *Lepidium sativum* em meio contaminado com chumbo. Entretanto, são escassos na literatura trabalhos que abordam germinação e desenvolvimento de sementes de milho em meio contaminado com Pb e remediado com biochar ou bonechar puros ou modificados.

Os testes de germinação têm como objetivo, em geral, estabelecer o potencial máximo de germinação de um determinado lote de sementes, sendo que os resultados são mais satisfatórios em condições de laboratório, dado o melhor controle das condições ambientais. A germinação de sementes em teste de germinação pode ser definida como a emergência e desenvolvimento das estruturas essenciais da semente, evidenciando a sua capacidade para desenvolver uma planta normal em condições adequadas de campo. De acordo com a regra para análise de sementes (BRASIL, 2009), nos testes de laboratório a porcentagem de germinação de sementes corresponde à proporção de sementes que produziu plântulas que podem ser classificadas como normais.

Para que uma plântula possa continuar seu desenvolvimento até tornar-se uma planta normal deve apresentar as seguintes estruturas essenciais: sistema radicular com raiz primária e em certos gêneros raízes seminais, parte aérea com hipocótilo, epicótilo, mesocótilo para pertencentes à família Poaceae, gemas terminais, cotilédones (um ou mais) e coleóptilo em plântulas pertencentes à família Poaceae (BRASIL, 2009).

Dentre outras características necessárias para serem classificadas como normais, destacam-se que o sistema radicular deve ser bem desenvolvido, com raiz primária longa e delgada geralmente revestida por numerosos pêlos absorventes e terminando com a extremidade afilada e raízes secundárias produzidas durante a duração do teste. Ainda, a parte aérea deve ser bem desenvolvida e formada por epicótilo bem desenvolvido, nas plântulas de germinação hipógea. Plântulas com pequenos defeitos em suas estruturas essenciais mas que apresentem desenvolvimento satisfatório e equilibrado, quando comparadas com uma plântula intacta do mesmo teste podem ser consideradas normais (BRASIL, 2009).

Plântulas anormais não mostram potencial de se desenvolver e originar plantas normais, mesmo crescendo em condições favoráveis. Plântulas com qualquer uma das suas estruturas essenciais ausentes ou tão danificadas que não permitam o desenvolvimento proporcional são consideradas anormais, assim como plântulas com desenvolvimento fraco, com distúrbios fisiológicos, estruturas essenciais deformadas ou desproporcionais. Plântulas deterioradas, com suas estruturas essenciais muito infectadas como resultado de uma infecção primária (da própria semente), que comprometa o seu desenvolvimento normal, classificam-se como anormais também (BRASIL, 2009).

Sementes mortas são sementes que ao final do teste não germinaram, não estão duras ou dormentes, e geralmente, apresentam-se amolecidas, atacadas por microorganismos e não apresentam sinal de germinação (BRASIL, 2009).

Portanto, plântulas classificadas como anormais não entram na contagem de percentual de germinação, fazendo parte de um grupo de plântulas que não apresentam potencial para dar continuidade ao desenvolvimento e originar plantas normais sob condições ambientais favoráveis, isto é, não apresentarão viabilidade no desenvolvimento e irão morrer.

Enfim, o biochar e o bonechar podem permitir a remoção do chumbo em solução, favorecendo o desenvolvimento de sementes de milho em testes de germinação. O objetivo deste trabalho foi determinar a dose letal (DL) de chumbo que impede o desenvolvimento de 100% das sementes de milho, resultando em sementes mortas ou plântulas anormais, e também determinar as doses do biochar e do bonechar que permitem o desenvolvimento de

50% ( $DS_{50}$ ) de plântulas normais de milho na dose de chumbo que causa 100% de desenvolvimento anormal ou morte das sementes.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.2.1 Teste para determinar a dose letal de chumbo (DL) que impede o desenvolvimento de 100% das sementes de milho, resultando em sementes mortas ou plântulas anormais

Realizou-se um teste com diferentes doses de Pb para verificar qual a dose que causava o desenvolvimento anormal e/ou mortalidade de 100% das sementes de milho. Para isso trabalhou-se com soluções de Pb nas doses de 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000 e 5000 mg L<sup>-1</sup>, preparadas a partir de nitrato de chumbo (PbNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (reagente P.A. Dinâmica), além do tratamento testemunha, isto é, sem o chumbo.

O teste foi conduzido no Laboratório de Tecnologia de Sementes e no Laboratório de Físico-química de Sementes ambos localizados no Núcleo de Pesquisa Aplicada à Agricultura (NUPAGRI), pertencente ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá.

Utilizou-se sementes híbridas de milho Agrocerec 1051 de ciclo semiprecoce. O teste de germinação foi conduzido a partir de 4 sub-amostras com 50 sementes de milho para cada repetição, sendo que cada sub amostra continha 4 repetições. Foram utilizadas 3 folhas de papel de germinação Germitest (28 cm por 38 cm) umedecidas com a solução de Pb, previamente preparada, na proporção de 2,5 vezes a massa do papel. Após a disposição das sementes e cobertura pela terceira folha do papel de germinação, foram confeccionados rolos que foram levados para um germinador do tipo "Mangelsdorf" à temperatura constante de 25°C e umidade de 100%.

Após 7 dias realizou-se a contagem do número de plântulas normais, anormais e sementes mortas, determinação da massa seca, comprimento da parte aérea e sistema radicular de 20 plântulas de cada tratamento escolhidas ao acaso. Para tanto utilizou-se balança analítica e paquímetro. Os dados de plântulas normais, anormais e sementes mortas foram computados levando em consideração os critérios estabelecidos pelas Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009).

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado e os dados experimentais foram submetidos aos testes de Shapiro-Wilk (SHAPIRO & WILK, 1965) ( $P > 0,01$ ) e de Levene (BOX, 1953) ( $P > 0,01$ ), para verificação da normalidade e homocedasticidade residuais, respectivamente, mediante emprego do software estatístico SAS. Atendidas essas pressuposições realizou-se a análise de variância ( $P < 0,05$ ) (STEEL; TORRIE, 1960), por

meio do programa estatístico Sisvar, utilizando-se o Teste de Scott-Knott, com nível de 95% de confiança.

### **3.2.2 Teste para determinar as doses de biochar e bonechar que permitem o desenvolvimento de 50% (DS<sub>50</sub>) de plântulas normais de milho**

A partir dos resultados do teste que determinou a dose letal (DL) de chumbo que impede o desenvolvimento de 100% das sementes de milho, utilizou-se a dose encontrada para avaliar a quantidade de biochar e bonechar que permitiria o desenvolvimento de 50% das sementes de milho (DS<sub>50</sub>), resultando em plântulas normais. Para tanto foi utilizada uma solução com 2000 mg L<sup>-1</sup> de Pb, preparada a partir de nitrato de chumbo (PbNO<sub>3</sub>) (reagente P.A. Dinâmica), para umedecer os papéis de germinação.

Inicialmente foram realizados testes com massas de 4, 8, 12 e 16 g de ambos os materiais, porém o bonechar mostrava desenvolvimento de 100% de plântulas normais com as doses utilizadas e por isso foram realizados mais tratamentos com doses inferiores de bonechar (0,25; 0,50; 1 e 2 g). Como havia outros experimentos que estavam em andamento e necessitavam das estufas do laboratório, não foram conduzidos ensaios com as mesmas doses reduzidas de biochar, ficando definidas as massas de 4, 8, 12 e 16 g de biochar e 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 12 e 16 g de bonechar como tratamentos para definir a dose que permite o desenvolvimento de 50% (DS<sub>50</sub>) de plântulas normais de milho.

As respectivas massas de biochar e de bonechar foram pesadas e espalhados uniformemente na superfície do papel de germinação após a disposição das sementes, constituindo 4 tratamentos com biochar e 8 tratamentos com bonechar, além do tratamento testemunha sem a adição de biochar ou bonechar.

O teste foi conduzido no Laboratório de Tecnologia de Sementes e no Laboratório de Físico-química de Sementes ambos localizados no Núcleo de Pesquisa Aplicada à Agricultura (NUPAGRI), pertencente ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá.

Utilizaram-se sementes híbridas de milho Agrocerec 1051 de ciclo semiprecoce. O teste de germinação foi conduzido a partir de 4 sub-amostras com 50 sementes Agrocerec 1051 de ciclo semiprecoce para cada repetição, sendo que cada sub amostra continha 4 repetições. Foram utilizadas 3 folhas de papel de germinação Germitest (28 cm X 38 cm) umedecidas com solução de Pb, previamente preparada, na proporção de 2,5 vezes a massa do

papel. Após a disposição das sementes e cobertura pela terceira folha do papel de germinação, foram confeccionados rolos que foram levados para um germinador do tipo "Mangelsdorf" à temperatura constante de 25°C e umidade de 100%.

Após 7 dias realizou-se a contagem do número de plântulas normais, anormais e sementes mortas, determinação da massa seca, comprimento da parte aérea e sistema radicular de 20 plântulas de cada tratamento escolhidas ao acaso. Para tanto utilizou-se balança analítica e paquímetro. Os dados de plântulas normais, anormais e sementes mortas foram computados levando em consideração os critérios estabelecidos pelas Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009).

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado e os dados experimentais foram submetidos aos testes de Shapiro-Wilk (SHAPIRO & WILK, 1965) ( $P > 0,01$ ) e de Levene (BOX, 1953) ( $P > 0,01$ ), para verificação da normalidade e homocedasticidade residuais, respectivamente, mediante emprego do software estatístico SAS. Atendidas essas pressuposições realizou-se a análise de variância ( $P < 0,05$ ) (STEEL; TORRIE, 1960), por meio do programa estatístico Sisvar, utilizando-se o Teste de Scott-Knott, com nível de 95% de confiança.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Teste para determinar a dose (DL) de chumbo que impede o desenvolvimento de 100% das sementes de milho, resultando em sementes mortas e/ou plântulas anormais

A Tabela 3.1 apresenta o resumo dos resultados de cada tratamento com doses variadas de Pb ( $\text{mg L}^{-1}$ ), sendo os resultados expressos em porcentagem.

Tabela 3.1 - Porcentagem de plântulas normais, anormais e sementes mortas em razão de soluções com diferentes doses de chumbo

Pb ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Normais	Anormais (%)	Mortas	Anormais + Mortas
0	94,00 d	2,50a	3,50b	6,00 a
25	90,00d	6,50a	3,50 b	10,00 a
50	94,75d	3,00a	2,25a	5,25 a
100	93,00d	3,50 a	3,50 b	7,00 a
250	56,50c	38,00 b	5,50 b	43,50 b
500	4,00b	93,00c	3,00 b	96,00 c
1000	0,00a	96,50c	3,50 b	100,00d
2000	0,00a	98,75c	1,25 a	100,00d
3000	0,00a	98,25c	1,75a	100,00d
5000	0,00a	97,25c	2,75b	100,00d

\*Letras iguais na mesma coluna indicam tratamentos estatisticamente semelhantes.

O teste preliminar evidenciou que doses de Pb acima de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  impediam o desenvolvimento normal das plântulas, resultando em 100% de plântulas anormais e sementes mortas.

Para a porcentagem de sementes mortas alguns tratamentos apresentaram diferenças estatísticas entre si, sendo que os tratamentos com as doses de Pb de 50, 2000 e  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  foram semelhantes e diferiram dos outros tratamentos, com doses de 0, 25, 100, 250, 500, 1000 e  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ . Não há uma compatibilidade das respostas estatísticas com as doses de chumbo e provavelmente a semelhança estatística entre os tratamentos com doses de 50, 200 e  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  foi aleatória.

Portanto, observando o resultado como um todo, isto é, plântulas normais e anormais mais mortas, as doses de Pb de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  e superiores se diferenciaram dos outros tratamentos.

Os resultados observados em relação às sementes mortas indicaram que não há interferência do metal na morte das sementes. Notou-se a necessidade da emissão de brotos e raízes para que haja o efeito negativo do chumbo.

A permeabilidade das sementes a metais pesados, dentre eles o Pb, apresenta alta relação com a estrutura do tegumento (WIERZBICKA & OBIDZIŃSKA,1998). Sendo assim, a germinação é mais afetada quando concentrações mais elevadas do metal pesado são fornecidas, já que o pericarpo e o tegumento da semente conseguem fornecer proteção restringindo a entrada de Pb em menores concentrações. Portanto, com a elevação das concentrações de Pb ocorre o conseqüente aumento da entrada do Pb nas sementes afetando o embrião e reduzindo proporcionalmente a porcentagem de germinação.

A Tabela 3.2 apresenta as medições de comprimento de raiz e parte aérea e da pesagem da massa fresca de 20 plântulas coletadas ao acaso, incluindo normais e anormais, além da relação entre raiz e parte aérea.

Tabela 3.2 - Determinações de comprimento de raiz e parte aérea, massa fresca e relação raiz:parte aérea (Rel. R:PA) das plântulas de milho

Pb (mg L <sup>-1</sup> )	Raiz	Parte área (cm)	Rel. R:PA	Massa fresca total (g)
0	13,7 e	13,4 d	1,02 e	1,08 b
25	10,2 d	11,8 d	0,86 d	0,95 b
50	11,0 d	11,1 d	0,99 d	0,98 b
100	7,0 c	9,3 c	0,75 c	0,92 b
250	3,4 b	8,7 c	0,38 b	0,84 a
500	2,2 b	7,8 b	0,28 b	0,81 a
1000	2,0 b	7,1 b	0,28 b	0,80 a
2000	1,3 a	4,6 a	0,27 a	0,70 a
3000	0,9 a	2,5 a	0,37 a	0,59 a
5000	0,6 a	1,5 a	0,38 a	0,54 a

\*Letras iguais na mesma coluna indicam tratamentos estatisticamente semelhantes

Quanto à massa fresca total observa-se que os tratamentos até 100 mg L<sup>-1</sup> foram semelhantes ao tratamento controle e doses de 250 mg L<sup>-1</sup> ou mais foram semelhantes entre si, porém considerando a massa fresca total determinada para os tratamentos, nota-se pequena diferença entre os valores de 100 e 250 mg L<sup>-1</sup>. Desta forma, são necessárias observações de respostas de raiz e parte aérea para mais conclusões.

O crescimento da raiz e parte aérea indicou que à medida que o teor de Pb em solução aumentava, a resposta de comprimento de raiz e parte aérea foi influenciada negativamente, mostrando um decréscimo compatível com o aumento nas doses de chumbo. A relação de comprimento de raiz e parte aérea segue uma tendência de 1:1 quando não há chumbo interferindo o desenvolvimento, porém, à medida que aumentam as doses de Pb na solução os valores da relação R:PA são reduzidos.

As doses de chumbo afetaram o comprimento das raízes e doses de 2000, 3000 e 5000 mg L<sup>-1</sup> foram estatisticamente semelhantes e as que mais afetaram o desenvolvimento das mesmas. No caso da parte aérea, doses de 2000 a 5000 mg L<sup>-1</sup> foram as que mais afetaram o crescimento, assim como no desenvolvimento das raízes. Doses de Pb de 25 e 50 mg L<sup>-1</sup> não mostraram diferenças quando comparadas com o tratamento controle, evidenciando que o pericarpo e o tegumento da semente conseguem fornecer proteção restringindo a entrada de Pb em menores concentrações.

A Figura 3.1 ilustra as plântulas que foram amostradas para a determinação do comprimento de raiz e parte aérea e pesagem da massa fresca.

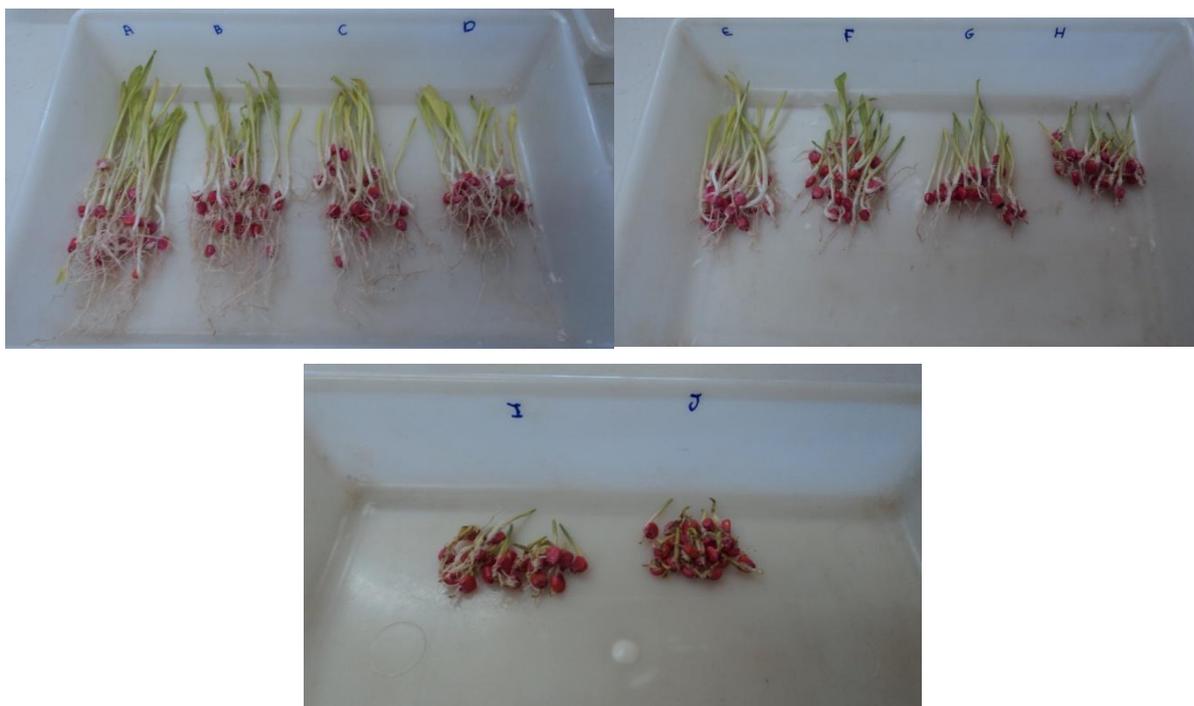


Figura 3.1- Plântulas de milho amostradas na determinação do comprimento de raiz e de parte aérea e pesagem da massa fresca em tratamentos com diferentes doses de chumbo (da esquerda para a direita, 0, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000 e 5000 mg de Pb L<sup>-1</sup>).

É possível observar que o chumbo afeta consideravelmente o desenvolvimento radicular, da parte aérea e conseqüentemente a produção de massa fresca. O Pb tende a se acumular mais no embrião da semente de milho do que no endosperma (LING et al., 2014) causando problemas na emissão dos brotos e raízes. O Pb pode causar a condensação da cromatina nuclear e mitose celular anormal (EUN et al., 2000), inibindo o desenvolvimento embrionário no processo de germinação da semente e reduzindo o crescimento de raízes e parte aérea.

As reduções dos desenvolvimentos de raiz e parte aérea foram distintas, conforme mostra a Figura 3.2. A diferença na resposta à redução do desenvolvimento quando elevado o teor de Pb pode ser explicada pela baixa mobilidade do Pb na planta, ficando mais restrito às raízes, já que o metal pesado fica armazenado no embrião da semente o que afeta, principalmente, a radícula e coleorriza, que são estruturas ligadas ao desenvolvimento radicular (LING et al., 2014).

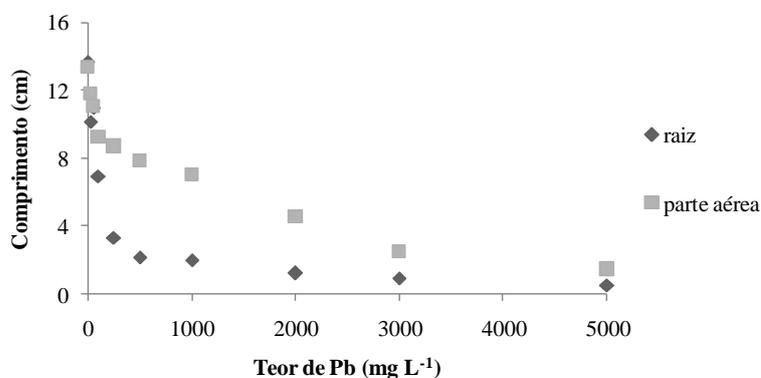


Figura 3.2 - Comprimento de raiz e parte aérea de plântulas de milho sob diferentes níveis de chumbo em solução.

Portanto, levando-se em consideração que a partir de 1000 mg de Pb por litro têm-se 100% do desenvolvimento comprometido com plântulas anormais mais sementes mortas, mas que estatisticamente, comprimento de raiz e massa fresca apresentaram os piores desempenhos entre os tratamentos de 2000 até 5000 mg L<sup>-1</sup> e que estes não diferiram estatisticamente entre si, escolheu-se a dose de Pb de 2000 mg L<sup>-1</sup> para o teste seguinte.

### 3.3.2 Teste para determinar as doses de biochar e bonechar que permitem o desenvolvimento de 50% (DS<sub>50</sub>) de plântulas normais de milho

Testes de germinação de sementes de milho foram realizados utilizando-se solução de Pb de 2000 mg L<sup>-1</sup> para umedecer os papéis de germinação. Os resultados dos testes realizados com diferentes doses de biochar e bonechar (Tabela 3.3) mostram que as doses de biochar e bonechar não influenciaram a porcentagem de sementes mortas, indicando que na dose de 2000 mg L<sup>-1</sup>, as sementes mortas não foram influenciadas positivamente ou negativamente pelo tratamento com carvão.

É possível observar que no geral, os tratamentos responderam bem à aplicação de biochar, sendo que quanto maior a dose, melhor a porcentagem de plântulas normais. As doses de 8 e 12 g de biochar não diferiram estatisticamente quanto à capacidade de permitir o desenvolvimento de 50% das sementes como plantas normais.

Tabela 3.3 - Porcentagem de plântulas normais, anormais e sementes mortas em razão de solução contaminada por Pb e diferentes doses de carvão como tratamento

Dose (g)	Normais	Anormais	Mortas (%)	Anormais + Mortas
<b>Biochar</b>				
0	0,0 a	98,8 d	1,20 a	100,0 d
4	25,0 b	74,5 c	0,50 a	75,0 c
8	48,0 c	50,2 b	1,80 a	52,0 b
12	49,0 c	50,0 b	2,00 a	52,0 b
16	75,5 d	22,5 a	2,00 a	24,5 a
<b>Bonechar</b>				
0	0,0 a	98,8 e	1,2 a	100,0 f
0,25	1,4a	97,1e	1,5a	98,6 f
0,5	24,6b	72,9 d	2,5a	75,4 e
1	55,3c	41,4 c	3,3a	44,7 d
2	61,5c	35,2 c	3,3 a	38,5 d
4	84,0 d	14,0b	2,0a	16,0 b
8	92,5d	5,3a	2,2 a	7,5 a
12	75,8c	20,9 b	3,3a	24,2 b
16	65,0 c	32,5c	2,5a	35,0 c

\* Letras iguais na mesma coluna indicam tratamentos estatisticamente semelhantes

\*\* Análises estatísticas foram realizadas separadamente para cada material (biochar e bonechar)

Quanto ao bonechar, também foi possível notar que quanto maior a dose, melhor a resposta para plântulas normais. Apesar das semelhanças estatísticas com o tratamento com 2g de char, a dose de 1g foi a que mais se aproximou da DS<sub>50</sub>, isto é, 50% de plântulas normais.

Em ambos os carvões, a porcentagem de sementes mortas não foi influenciada pela aplicação dos chars.

A massa fresca das plântulas de milho não variou em função do tratamento com diferentes doses de bonechar (Tabela 3.4), mas variou com as de biochar, o que indica que o biochar contribuiu positivamente para o desenvolvimento das plântulas de milho. O comprimento de raiz e parte aérea dos tratamentos com biochar seguiu um aumento conforme a dose de char aplicada, entretanto o mesmo não ocorreu para o bonechar. Possivelmente, a grande quantidade de bonechar afetou o desenvolvimento das plântulas. A melhora na relação entre raiz e parte aérea é evidenciada com as doses de biochar e bonechar utilizadas.

Tabela 3.4 - Determinações de comprimento de raiz, parte aérea, massa fresca e relação raiz:parte aérea (Rel. R:PA) das plântulas de milho cultivadas em meio contaminado por chumbo e tratado com biochar ou bonechar

Dose (g)	Raiz (cm)	Parte aérea (cm)	Massa fresca total (g)	Rel.R:PA (cm)
Biochar				
0	1,3 a	4,6 a	0,701 a	1,02 a
4	6,0 b	12,0 b	1,065 b	0,50 c
8	11,6 c	15,6 c	1,276 c	0,74 b
12	11,3 c	19,0 d	1,454 d	0,59 c
16	15,1 d	20,1 d	1,713 e	0,75 b
Bonechar				
0	1,3 A	4,6 A	0,701 A	1,02 A
0,25	1,0 A	4,3 A	0,674 A	0,23 E
0,5	4,0 B	8,3 B	1,052 A	0,49 D
1	9,8 C	12,1 B	1,262 A	0,81 B
2	8,0 C	8,9 B	1,091 A	0,90 B
4	14,2 D	17,0 C	1,493 A	0,84 B
8	14,9 D	17,7 C	1,607 A	0,59 D
12	9,8 C	12,8 B	1,629 A	0,76 C
16	8,2 C	9,9 B	1,205 A	0,83 B

\*Letras iguais na mesma coluna indicam tratamentos estatisticamente semelhantes

\*\* Análises estatísticas foram realizadas separadamente para cada material (biochar e bonechar) e letras minúsculas e maiúsculas indicam análises estatísticas diferentes

A Figura 3.3 ilustra as plântulas de milho coletadas para as determinações de comprimento de raiz e parte aérea e pesagem da massa fresca dos tratamentos com diferentes doses de biochar. Na sequência, da esquerda para a direita, se encontram as plântulas dos tratamentos com 4, 8, 12 e 16 g de biochar.



Figura 3.3 - Plântulas de milho utilizadas na determinação do comprimento de raiz e de parte aérea e pesagem da massa fresca do tratamento com doses de 4, 8, 12 e 16 g de biochar, na sequência, da esquerda para a direita.

A Figura 3.4 ilustra as plântulas de milho coletadas para as determinações de comprimento de raiz e parte aérea e pesagem da massa fresca dos tratamentos com diferentes doses de bonechar. Na sequência, da esquerda para a direita, se encontram as plântulas dos tratamentos com 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 12 e 16 g de bonechar.

Comparando a imagem das plântulas visualizadas do tratamento com 2000 mg de Pb L<sup>-1</sup> na Figura 3.2 e as plântulas dos tratamentos com biochar e bonechar (Figuras 3.3 e 3.4), nota-se o efeito benéfico dos carvões na remediação do metal presente em solução. Ainda, fica evidente com a comparação das Figuras 3.3 e 3.4, que os tratamentos com biochar foram mais benéficos para o desenvolvimento de parte aérea do que os tratamentos com bonechar.

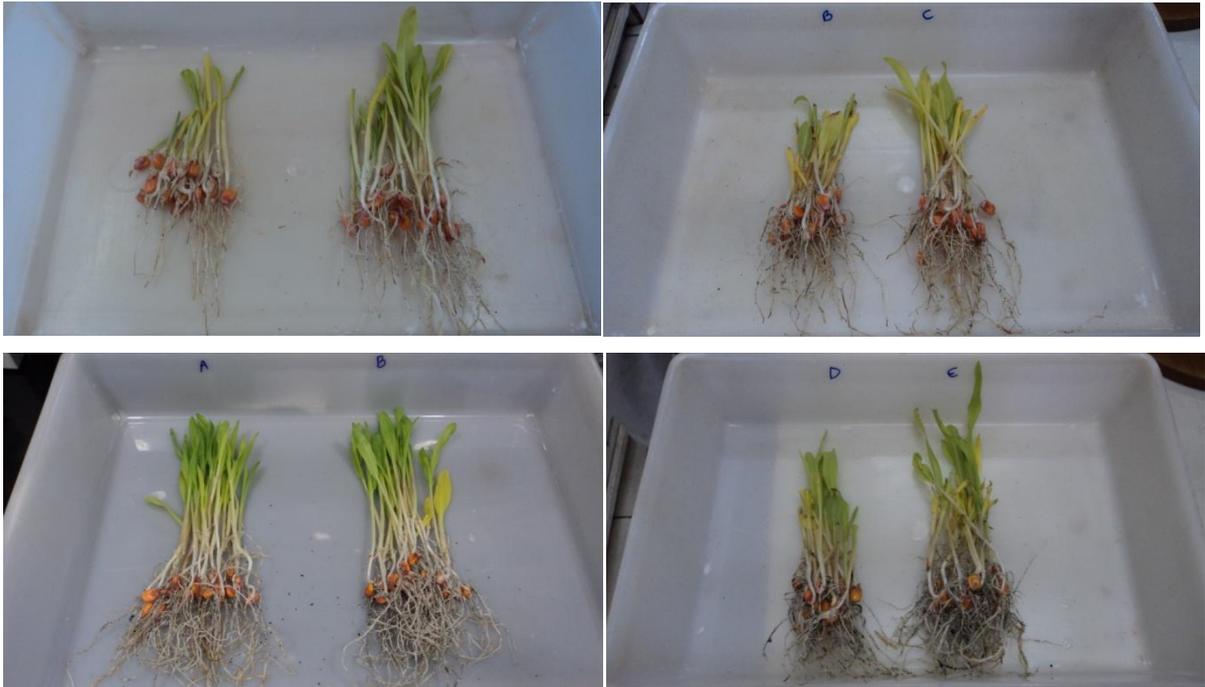


Figura 3.4 - Plântulas de milho utilizadas na determinação do comprimento de raiz e de parte aérea e pesagem da massa fresca do tratamento com doses de 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 12 e 16 g de bonechar, na sequência, da esquerda para a direita.

Foram realizadas análises de regressão para determinar as doses de biochar e bonechar que permitem o desenvolvimento de 50% de plântulas normais, isto é, buscou-se determinar a DS<sub>50</sub>. A Figura 3.5 apresenta os gráficos com as regressões.

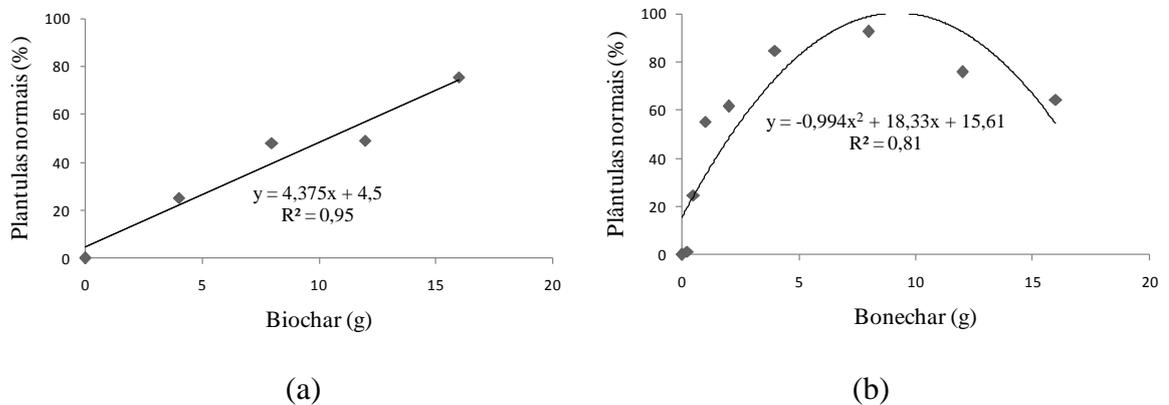


Figura 3.5 - Desenvolvimento de plântulas normais, em porcentagem, em função de diferentes doses de biochar (a) e bonechar (b).

As seguintes equações, para biochar e bonechar, respectivamente, foram obtidas a partir dos gráficos da Figura 2:

$$y = 4,375x + 4,5 \quad (R^2 = 0,95) \quad (3.1)$$

$$y = 0,994x^2 + 18,33x + 15,61 \quad (R^2 = 0,81) \quad (3.2)$$

A partir das equações acima foi possível calcular a dose de 10,4 g de biochar para 50 sementes de milho e 2,13 g de bonechar para 50 sementes de milho.

### 3.4 CONCLUSÕES

1. Pequenas doses de chumbo não afetam substancialmente o desenvolvimento de sementes de milho e doses de  $Pb^{2+}$  acima de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  são prejudiciais à sua, causando 100% de desenvolvimento anormal nas plântulas ou morte da semente.

2. O  $Pb^{2+}$  afeta negativamente o desenvolvimento de raízes e da parte aérea das plantas, sendo que as raízes são as mais afetadas.

3. O uso de biochar e bonechar é eficiente na remediação do Pb em solução durante a germinação das sementes de milho, sendo que doses de biochar de 10,4 g para 50 sementes de milho e de 2,13 g de bonechar para 50 sementes de milho, na dose letal de Pb de  $2000 \text{ Pb}^{2+}$ , permitiram o desenvolvimento de 50% de plântulas normais.

### 3.5 REFERÊNCIAS

- ABE, I.; IWASAKI, S.; TOKIMOTO, T.; KAWASAKI, N.; TANADA, S. 2004. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275:35–39.
- AHMAD, M. S. A.; ASHRAF, M.; TABASSAM, Q.; HUSSAIN, M.; FIRDOUS, H. 2011. Lead (Pb) - Induced regulation of growth, photosynthesis, and mineral nutrition in maize (*Zea mays* L.) plants at early growth stages. *Biological Trace Element Research*, 144:229-239.
- ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*. 2. Ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 363 p.
- BEESELEY, L.; MORENO- JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L. 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158:2282-2287.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Regras para análise de sementes. Brasília, DF: Mapa/ACS, 2009. 399 p.
- CAO, X.; MA L.; GAO, B.; HARRIS, W. 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*, 43:3285-3291.
- CHOY, K. K. H.; McKAY, G.. 2005. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using crank diffusion model. *Chemosphere*, 60:1141–1150.
- EL-TEMSAH, Y. S.; JONER, E. J., 2012. Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil. *Environmental Toxicology*, 27:42-49.
- EUN S. O.; SHIK YOUN H.; LEE, Y. 2000. Lead disturbs microtubule organization in the root meristem of *zea mays*. *Physiologia Plantarum*, 110:357–365.
- GAUTAM,M.; SINGH, A. K.; JOHRI, R. M. 2011. Impact of lead contaminated water on root morphology of tomato and brinjal. *Indian Journal of Horticulture*, 68: 512-515.
- JIANG, T. Y.; JIANG, J.; XU, R. K.; LI, Z. 2012. Adsorption of Pb (II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*, 82:249-256.
- JO'SKO, I.; OLESZCZUKA, P.; PRANAGAL, J.; LEHMANN, J.; XING, B.; CORNELISSEN, G. 2013. Effect of biochars, activated carbon and multiwalled carbon nanotubes on phytotoxicity of sediment contaminated by inorganic and organic pollutants. *Ecological Engineering*, 60:50– 59.

- KAWASAKI, N.; OGATA, F.; TOMINAGA, H.; YAMAGUCHI, I. 2009. Removal of fluoride ion by bone char produced from animal biomass. *Journal of Oleo Science*, 58:529-535.
- LAMHAMDI, M.; BAKRIM, A.; AARAB, A.; LAFOND, R.; SAYAH, F. 2011. Lead phytotoxicity on wheat (*Triticum aestivum* L.) seed germination and seedlings growth. *Comptes Rendus Biologies*, 334:118-126.
- LING, J. S.; QIANG, L. L. 2014. A study on distribution and chemical speciation of lead in corn seed germination by synchrotron radiation X-ray fluorescence and absorption near edge structure spectrometry. *Chinese Journal of analytical chemistry*, 42:1447-1452.
- LIU, R.; ZHANG, H.; LAL, R. 2016. Effects of stabilized nanoparticles of copper, zinc, manganese, and iron oxides in low concentrations on lettuce (*Lactuca sativa*) seed germination: Nanotoxicants or nanonutrients? *Water Air Soil Pollution*, 227:42-51.
- LU, H.; ZHANG, W.; YANG, Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. 2012. Relative distribution of  $Pb^{2+}$  sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*, 46:854-862.
- MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY E. H. 2011. Advances in biochar research in Brazil. *Dynamic Soil, Dynamic Plant*, 5:53-58.
- MAVROPOULOS, E.; ROCHA, N. C. C.; KEDE, M. L. F. M.; SILVA, M. H. P.; MOREIRA, J. C.; ROSSI, A. M. 2008. Lead and cadmium immobilization by polymeric sponges coated with hydroxyapatite. *Key Engineering Materials*, 396-398:561-564.
- McBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- PIRES, A. M. M. Ácidos orgânicos da rizosfera: Aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos. 2003. Tese (Doutorado em agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 106 p.
- SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A. C., 1982. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society American Journal*, 46:260-264.
- ROJAS-MAYORGA, C. K.; SILVESTRE-ALBERO, J.; AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; BONILLA-PETRICIOLET, A. 2015. A new synthesis route for bone chars using  $CO_2$  atmosphere and their application as fluoride adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209:38-44.

VIEIRA, R. D.; CARVALHO, N. M.; SADER, R. Testes de vigor e suas possibilidades de uso. In: VIEIRA, R. D.; CARVALHO, N. M. (Ed.). Teste de vigor em sementes. Jaboticabal: FUNEP, 1994. p. 31-47

VERMA,S.; DUBEY, R. S. 2003. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. *Plant Science*, 164: 645-655.

WIERZBICKA, M.; OBIDZIŃSKA, J. 1998. The effect of lead on seed imbibition and germination in different plant species. *Plant Science*, 137:155-171.

ZHANG, Z.; LI, M.; CHEN, W.; ZHU, S.; LIU, N.; ZHU, L. 2010. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. *Environmental Pollution*, 158:514–519.

## CAPÍTULO 4

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização destes estudos, observou-se que a síntese de óxidos de ferro magnéticos em biochar e bonechar foi possível com mais de 95% de óxido de ferro magnético (magnetita) formado na presença de biochar e bonechar.

Na presença de grande quantidade de bonechar, com relação bonechar:ferro de 4:1, não ocorreu a formação de óxidos de ferro e sim de gesso, devido a presença do enxofre (na composição do sulfato ferroso) e do cálcio (na composição do bonechar).

O teor de ferro acaba sendo diferente do previsto em razão de variações nas condições de oxidação. A área superficial específica dos óxidos de ferro magnéticos sintetizados com biochar foi reduzida devido a maior área superficial do biochar em relação aos óxidos de ferro magnético.

As micrografias eletrônicas de varredura mostraram que mesmo após a síntese de óxidos de ferro magnético associados ao biochar, a presença de canais se mantiveram, o que poderia favorecer a adsorção de chumbo. Quanto ao bonechar, as imagens obtidas revelaram que a síntese contribuiu para tornar a superfície do material mais rugosa, elevando a área superficial externa.

Os testes de adsorção de chumbo revelaram maior eficiência do biochar puro em relação aos modificados com óxidos de ferro magnéticos e dos bonechars modificados com as maiores proporções de bonechar:ferro (3:1 e 4:1). O biochar puro foi mais eficiente com relação à adsorção de chumbo em razão da maior área superficial específica. Os bonechars modificados apresentaram boa capacidade de adsorção de chumbo devido à precipitação de compostos na sua superfície. Esta precipitação se deve à presença de fósforo na composição do material (oriundo de ossos bovinos), o que permite a formação de compostos de chumbo e fósforo, tais como o fosfato de chumbo.

Em razão da precipitação de compostos, a dessorção de chumbo nos tratamentos com bonechar foi menor do que nos tratamentos com biochar, sendo que as maiores relações bonechar:ferro apresentaram-se superiores ao bonechar puro.

Os testes de germinação com sementes de milho revelaram a dose letal (DL) de Pb de 3000 mg L<sup>-1</sup> para 50 sementes. Os testes ainda evidenciaram que as raízes das plântulas de milho são mais afetadas por doses elevadas do metal do que a parte aérea.

Quanto a dose de biochar e bonechar que permite a sobrevivência de 50% das plântulas na dose letal de chumbo para 50 sementes (3000 mg L<sup>-1</sup>), constatou-se que o

bonechar é mais eficaz que o biochar, necessitando de apenas 2,13 g de amostra de carvão de osso contra 10,4 g de amostra de biochar. Em ambas as doses, as plântulas se desenvolveram normalmente.