

Sorção e dessorção de Zn em solos tratados com biocarvão⁽¹⁾.

Leônidas Carrijo Azevedo Melo⁽²⁾; Otávio Antonio de Camargo⁽³⁾; Aline Renee Coscione Gomes⁽³⁾; Cleide Aparecida de Abreu⁽³⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP.

⁽²⁾ Professor; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, MG; leonidas.melo@ufv.br; ⁽³⁾ Pesquisador(a) Científico(a); Instituto Agrônômico de Campinas.

RESUMO: O objetivo foi avaliar a sorção e dessorção de Zn em dois solos com características contrastantes, tratados com biocarvão (BC) de palha de cana de açúcar. Soluções de Zn foram adicionadas a um Latossolo e a um Neossolo, que foram tratados ou não com BC. O material foi agitado, centrifugado e o sobrenadante foi filtrado (<0,22 µm). Em seguida, foi realizada a dessorção com água deionizada (pH 4,5) duas vezes, e uma terceira vez com solução tampão (pH 4,9) de acetato de sódio. O Zn foi medido nas soluções de equilíbrio e foram calculadas as isotermas de adsorção (que foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich) e dessorção. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos resultados de adsorção do que o modelo de Freundlich. A adição de BC aumentou em ≈ 60% a quantidade máxima de Zn sorvida no Latossolo e cerca de quatro vezes no Neossolo. Apesar da maior quantidade de Zn sorvida na presença de BC, a quantidade dessorvida também foi acentuada, mostrando a reversibilidade da reação.

Termos de indexação: Elementos-traço, Equilíbrio químico, Isotermas.

INTRODUÇÃO

Zinco é um nutriente de plantas que, em geral, apresenta deficiência na maioria dos solos agrícolas. No entanto, em áreas com elevada concentração de Zn em solo (tais como áreas de mineração), o mesmo pode ser considerado tóxico e apresentar risco ao ambiente. Nestes casos, estratégias de remediação *in situ* devem ser desenvolvidas com cuidado para atingirem o objetivo desejado a um custo viável.

Biocarvão é o material obtido pela pirólise de qualquer fonte de biomassa rica em carbono, em condições de mínimo oxigênio. Este tipo de material tem sido estudado visando seu uso na remediação e revegetação de áreas contaminadas (Beesley et al., 2011). Apesar de alguns resultados promissores, também há casos em que não há efeito significativo pela adição de BC aos solos, no sentido de retenção de metais contaminantes. Desta forma, é necessário estudar a capacidade adsorvente de cada material e sua reação no solo, visando selecionar um material

adequado, antes de sua aplicação em larga escala no ambiente.

Isotermas de adsorção de metais são úteis para prever a capacidade de cada solo/sistema em adsorver tais elementos. Além da adsorção, o estudo das reações de dessorção é importante para conhecer a estabilidade das reações. Nosso objetivo foi avaliar o efeito do biocarvão de palha de cana de açúcar na sorção e dessorção de Zn em dois solos com características contrastantes.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo e caracterização do biocarvão

Palha de cana de açúcar foi seca e triturada antes de ser pirolisada a 700 °C em forno sem fluxo de O₂. O BC resultante foi triturado em almofariz de porcelana e passado em peneira de 0,5 mm. O pH foi medido após 30 min de agitação com água deionizada (relação sólido:solução de 1:5). Após agitação por mais 24 h foi medida a condutividade elétrica (Singh et al. 2010). O pH_{PCZ} foi estimado de acordo com a metodologia descrita em Yang et al. (2004). Os teores de CHN foram determinados em analisador elementar e os de Ca, Mg, K e P foram determinados em ICP-OES, após digestão com HNO₃ + HClO.

Experimento de Sorção e dessorção de Zn

Amostras de TFSA (< 2,0 mm) de um Neossolo Quartzarênico (60 g kg⁻¹ de argila) e de um Latossolo Vermelho distrófico (630 g kg⁻¹ de argila) foram utilizadas no estudo. Mais detalhes da caracterização destes solos podem ser vistos em Melo et al. (2011).

Para realização do experimento, seguiu-se a metodologia descrita em Uchimya et al. (2011), com pequenas adaptações. Em tubos de centrifuga de 50 mL foram adicionados 2 g de solo ou solo + 10% (m/m) de BC. Nestes tubos adicionaram-se 20 mL de água deionizada (Milli-Q) acidificada a pH 4,5 e os tubos foram agitados por 24 h. Em seguida, a partir de uma solução estoque de Zn (0,2 mol L⁻¹), adicionaram-se quantidades para atingir as seguintes concentrações finais: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 mmol L⁻¹. No caso do solo arenoso sem BC a concentração mais elevada foi de 1,0 mmol L⁻¹. Os controles foram os mesmos tratamentos (com e

sem BC), porém, sem adição do metal, além de amostras em branco (sem solo e sem metal). As amostras foram agitadas por mais 24 h e em seguida centrifugadas (4677 x g). O sobrenadante foi filtrado em membrana de 0,22 μm (Millex GV). Em seguida ao experimento de adsorção foram realizadas três etapas de dessorção, sendo as duas primeiras com água deionizada (acidificada a pH 4,5) e agitação por 48 h e 72 h, respectivamente. Na terceira e última etapa de dessorção utilizou-se uma solução tamponada (pH = 4,9) de acetato de sódio e agitação por 48 h. A centrifugação e filtragem dos extratos foi a mesma descrita anteriormente para a adsorção. Nos extratos obtidos foi medida a concentração de Zn por ICP-OES. As quantidades sorvidas e dessorvidas de Zn foram calculadas conforme descrito em Uchimyia et al. (2011). Aos valores observados de sorção de Zn foram ajustados os modelos empíricos de Freundlich e Langmuir. Para obtenção das constantes realizou-se a linearização das equações e, em seguida, foi obtido o melhor ajuste das equações não lineares pelo programa CurveExpert 1.4. O termo sorção foi utilizado neste trabalho por ser mais genérico e representar tanto os processos de adsorção, precipitação e co-precipitação que ocorrem neste tipo de estudo, uma vez que não é possível distinguí-los.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do biocarvão

O biocarvão de palha de cana de açúcar apresentou pH e CE elevados, provavelmente devido ao teor de cinza ($\approx 13\%$) presente no mesmo (Tabela 1). Por outro lado, o pH_{PCZ} foi baixo (4,0), o que indica que a maioria dos grupos funcionais presentes no BC estarão desprotonados em valores de $\text{pH} > 4,0$ e, portanto, aptos a reterem o Zn. O BC apresenta elevado teor de C e baixos teores de H, N e O, o que origina baixa relação O/C e H/C. Os teores de Ca, Mg e K foram relativamente elevados no BC, devido à fonte de biomassa utilizada ser rica nestes elementos, principalmente em K.

Isotermas de adsorção e dessorção de Zn

A adição de 10% de BC ao solo LVd aumentou em torno de 60% a a quantidade máxima adsorvida (Q_{max}) de Zn, enquanto no Neossolo o aumento na Q_{max} foi de cerca de quatro vezes com a adição de BC, ambos em relação ao controle sem BC (Figura 1 e Tabela 2). Estes resultados indicam que o efeito do BC na sorção de Zn é notadamente mais pronunciado em solo com baixa capacidade natural de adsorver metais. Este resultado era esperado, uma vez que no Latossolo, devido ao alto teor de

argila (63%) o efeito adsorvente do BC seria diluído. Ainda assim, o BC teve efeito positivo e significativo na adsorção de Zn neste solo.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos e composição elementar de biocarvão de palha de cana de açúcar.

pH H_2O	10,1 \pm 0,1
pH PCZ	4,0
CE (mS cm^{-1})	5,1 \pm 0,1
C (% , m/m)	72,9 \pm 0,5
H (% , m/m)	0,9 \pm 0,1
N (% , m/m)	1,1 \pm 0,1
^{1}O (% , m/m)	6,8 \pm 0,9
O/C (razão molar)	0,07
H/C (razão molar)	0,15
Cinza (% , m/m)	13,2 \pm 0,1
*Ca (g kg^{-1})	9,5 \pm 0,4
Mg (g kg^{-1})	2,8 \pm 0,2
K (g kg^{-1})	22,1 \pm 0,6
P (g kg^{-1})	1,1 \pm 0,1

Valores representam a média \pm desvio-padrão de análise em duplicata. ¹ calculado por diferença. * Análise de Ca, Mg, K e P em triplicata.

A isoterma de adsorção de Langmuir é o modelo empírico mais comumente usado para descrever a adsorção de elementos em solos (Sposito, 1989). A isoterma de Langmuir é capaz de prever a adsorção máxima. A constante de afinidade (parâmetro b) foi menor nos solos tratados com BC do que nos solos sem BC. Ou seja, à medida que aumenta a capacidade de adsorção há uma diminuição da afinidade entre adsorvato e adsorvente. Isto pode ser observado pelas curvas de dessorção do Zn no solo quando tratado com BC, que apesar da adsorção mais acentuada a reação foi relativamente fácil de ser revertida, indicando que as reações do Zn, principalmente com o BC tem caráter eletrostático. De acordo com a isoterma de Freundlich os termos K_f e n são constantes empíricas usadas para ajuste do modelo e não tem um significado físico. Os valores de n variam de 0 a 1 e quando $n = 1$ a constante passa a ser o coeficiente de distribuição sólido: solução (K_d). Nos solos tratados com BC houve aumento tanto do K_f quanto do n , em relação aos solos não tratados.

Os dois modelos estudados apresentaram bons ajustes aos valores experimentais. No entanto, os valores medidos de sorção de Zn apresentaram melhor coeficientes de correlação quando ajustados com o modelo de Langmuir, em comparação ao modelo de Freundlich, com exceção apenas do solo RQ sem BC (Tabela 2). Chen et al. (2012) estudando a adsorção de Zn e Cu em biocarvão



também obtiveram maior correlação pelo modelo de Langmuir do que pelo modelo de Freundlich, porém este estudo envolveu apenas solução aquosa (sem solo).

CONCLUSÕES

O biocarvão de palha de cana de açúcar aumenta a adsorção de Zn principalmente em solos arenosos, com baixa capacidade de reter metais.

As reações de sorção do Zn em solo tratado com BC são reversíveis e, portanto, de baixa energia de retenção.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de pós-doutorado a L.C.A. Melo (Processo Nº 2011/02844-6) e pelo auxílio financeiro (processo Nº 2011/12346-3). Ao Prof. J.O. Brito pelo preparo do biocarvão utilizado no estudo.

REFERÊNCIAS

BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J.L.; HARRIS, E.; ROBINSON, B.; SIZMUR, T. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159:3269–3282, 2011.

MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; CARVALHO, G.; AZEVEDO, R.A. Cadmium- and barium-toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 174: 847-859, 2011.

SINGH, B.; SINGH, B.P.; COWIE, A.L. Characterization and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 48:516-525, 2010.

SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press, 1989.

UCHIMIYA, M.; KLASSON, K.T.; WARTELLE, L.H.; LIMA, I.M. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*, 82: 1431-1437, 2011.

YANG, Y.; CHUN, Y.; SHENG, G.; HUANG, M. pH-Dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir*, 20: 6736-6741, 2004.

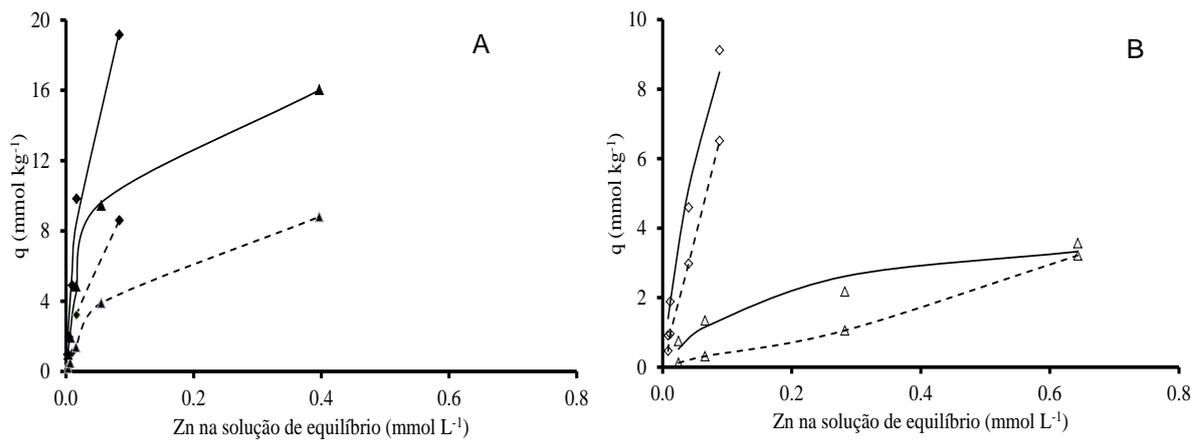


Figura 2 – Isotermas de adsorção (linha contínua) e dessorção (linha pontilhada) de Zn em um Latossolo Vermelho (A) e num Neossolo Quartzarênico (B). A linha contínua representa a adsorção e os valores estimados pelo modelo de Langmuir. A linha pontilhada representa a dessorção (somatória das três etapas D1, D2 e D3).

Tabela 2 – Constantes e coeficientes de correlação dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Zn em um Neossolo Quartzarênico (RQ) e em um Latossolo Vermelho distrófico (LVd) com e sem adição de biocarvão.

Solo	Biocarvão %	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q _{max} mmol kg ⁻¹	B	R ₂	K _f	n	R ₂
RQ	10	18,82	9,319	0,995	74,66	0,866	0,996
	-	4,23	5,725	0,955	4,28	0,467	0,992
LVd	10	28,16	26,241	0,986	218,11	0,851	0,935
	-	17,93	20,942	0,998	24,02	0,402	0,958