



## Potencialidade do uso de dois resíduos orgânicos e seus biocarvões como amenizantes na remediação de solos contaminados com Cádmi

**Rafaella Campos<sup>(1)</sup>; Tauann Fernandes Ferreira Domis; Maurício Paulo Ferreira Fontes.**

<sup>(1)</sup> Estudante de doutorado; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, MG; rafaella.campos@ufv.br. <sup>(2)</sup> Estudante de graduação em Engenharia Florestal; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, MG; <sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Solos; Universidade Federal de Viçosa.

**RESUMO:** A contaminação de solos por metais pesados traz riscos ao meio ambiente e à saúde humana, diante disso, cria-se a necessidade de estudar técnicas passíveis de serem aplicadas em áreas contaminadas por esses elementos. Há duas formas de se conduzir essa reparação: *in situ* e *ex situ*. Esta última é onerosa, pois requer a remoção do solo do local para que ele seja tratado ou disposto em local apropriado, o que a torna inviável para grandes áreas. Por outro lado, as técnicas *in situ* apresentam menor custo, podem ser aplicadas em grandes áreas e têm a vantagem de preservar a estrutura do solo. Neste contexto, o uso de resíduos orgânicos e biocarvões têm sido estudado como uma forma de recuperação *in situ*, dado o potencial destes materiais em reduzir a disponibilidade e mobilidade de metais pesados no solo. Diante disso, este trabalho visou investigar a potencialidade do uso de dois resíduos orgânicos (lodo do tratamento de esgoto sanitário e bagaço de cana) e seus respectivos biocarvões em reduzir a disponibilidade e mobilidade de Cd em um solo contaminado. Para tanto, ensaios de sorção foram realizados com 11 concentrações crescentes de Cd (0 a 10 mmol) e as isotermas ajustadas. Como resultado observou-se que todos os materiais possuem capacidade de sorver metais, sendo que o lodo de esgoto foi o mais eficaz, no entanto, para este resíduo houve além da adsorção, o efeito de precipitação devido à elevada alcalinidade liberada pelo material em solução.

**Termos de indexação:** Remediação; Ensaio de sorção; Metal pesado.

### INTRODUÇÃO

A preocupação com a contaminação do solo por metais pesados é recente no Brasil, reflexo disso é o tardio estabelecimento de normas legais que legislassem sobre o tema. A primeira ação, a nível nacional, foi a publicação da Resolução do CONAMA nº 420 em 2009, que posteriormente foi alterada pela CONAMA nº 460 em 2011. Esta Resolução definiu os Valores de Prevenção (baseado em riscos ecológicos) e os Valores de Intervenção (baseados em riscos toxicológicos à

saúde humana), no entanto, para os Valores de Referência de Qualidade (VRQ), ficou estabelecido que cada Estado, por intermédio do órgão ambiental responsável, estabeleceria o seu VRQ. Minas Gerais foi um dos pioneiros e, em 2011, publicou a COPAM nº 166 contendo os VRQ para os solos do estado.

Com o estabelecimento desse arcabouço legal, uma vez atingido a concentração referente ao valor de intervenção, o poluidor responsável pela contaminação de uma determinada área fica incumbido de conduzir ações para promover a reparação dos danos ambientais causados.

Em áreas contaminadas com metais pesados há duas formas de se conduzir essa recuperação: *in situ* e *ex situ*. Esta última é onerosa, pois requer a remoção do solo do local para que ele seja tratado ou disposto em local apropriado, o que a torna inviável para grandes áreas. Por outro lado, as técnicas *in situ* apresentam menor custo, podem ser aplicadas em grandes áreas e têm a vantagem de preservar a estrutura do solo.

Neste contexto, o uso de resíduos orgânicos e biocarvões têm sido estudado como uma forma de recuperação *in situ* devido ao potencial destes materiais em reduzir a disponibilidade e mobilidade de metais pesados no solo. De acordo com Linhares et al. (2009), além dos óxidos, os grupos funcionais presentes na superfície da matéria orgânica são importantes sítios de sorção da fase coloidal do solo.

No entanto, ainda há muito que ser compreendido sobre a técnica de recuperação *in situ*, uma vez que os resultados encontrados na literatura demonstram que não é possível estabelecer uma solução genérica (Van Herwijnen et al., 2007), visto que dependendo das características dos resíduos orgânicos utilizados, do solo e do comportamento geoquímico do contaminante pode-se ter a imobilização ou mobilização.

Diante disso, este trabalho objetivou avaliar a potencialidade do uso de dois resíduos orgânicos (lodo do tratamento de esgoto sanitário e bagaço de



cana) e seus respectivos biocarvões em reduzir a disponibilidade e mobilidade de Cd em um solo contaminado. Para tanto, ensaios de sorção foram realizados e as isotermas foram ajustadas com vistas a determinar a capacidade máxima de sorção, bem como a energia de ligação dos metais aos resíduos. Assim, espera-se que este trabalho possa contribuir para apontar possíveis resíduos/biocarvões que apresentam maior possibilidade de obtenção de sucesso na redução da mobilidade e disponibilidade de Cd em um solo contaminado.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os resíduos investigados para serem utilizados como amenizantes em solos contaminados com Cd foram: lodo de esgoto e bagaço de cana. O lodo de esgoto foi coletado em um reator UASB (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) na cidade de Viçosa-MG, situada no bairro Viroleira. O bagaço de cana foi obtido na Usina Jatiboca, situada no município de Urucânia-MG.

A conversão dos resíduos em biocarvão seguiu a metodologia empregada por Hossain (2011) e Park et al. (2011). O lodo de esgoto, bem como o bagaço de cana foram, primeiramente, secos ao ar, triturados e passados em uma peneira com malha de 2 mm. Posteriormente eles foram pirolizados em condições controladas de aquecimento e limitada presença de oxigênio para que se assegurasse um tratamento homogêneo aos resíduos.

A produção do biocarvão se deu sob uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até que se atingisse a temperatura de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que foi mantida constante por um período de 1,5 h.

Os ensaios de sorção foram conduzidos pelo método de batelada, para tanto, onze soluções estoques de  $\text{NaNO}_3$   $0,01\text{ mol L}^{-1}$  contendo concentrações crescentes de Cd na forma de nitrato (0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 e  $10,0\text{ mmol L}^{-1}$ ) foram preparadas com água MilliQ e tiveram o pH ajustado para 5,0 mediante a adição de NaOH ou  $\text{HNO}_3$ .

Amostras de 0,5 g de cada resíduo/biocarvão foram pesadas e transferidas para tubos de polietileno de 50 ml. Em seguida, adicionou-se 20 ml da solução estoque e os tubos foram encaminhados para o agitador vertical no qual permaneceram por 24 horas. Todo o procedimento foi realizado em triplicata para assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

Concluído o período de agitação, as amostras foram centrifugadas por cinco minutos a 3000 rpm,

filtrou-se o sobrenadante e o pH foi determinado novamente. Neste extrato foram determinadas as concentrações de Cd (Espectroscopia de Absorção Atômica).

As concentrações de Cd sorvidas foram calculadas pela diferença entre a concentração inicial e final no sobrenadante. Com os dados experimentais obtidos, simulou-se a sorção de Cd pelos resíduos e biocarvões pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A **equação 1** descreve a isoterma de Langmuir e a **equação 2** a de Freundlich. Os parâmetros desses modelos foram determinados no *software* Statistica 6.0<sup>®</sup> através de análises de regressão não linear.

$$q = k b C_e / (1 + b C_{eq}) \quad (\text{Equação 1})$$

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: q é a quantidade de metal sorvido ( $\text{mg g}^{-1}$  de resíduo/biocarvão);  $C_{eq}$ : concentração do metal na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); b: capacidade máxima de sorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ); k: constante relacionada com a energia de ligação do metal no solo;  $K_f$  é o coeficiente de adsorção de Freundlich que pode sugerir a sorção do metal no sorvente e n indica qualitativamente a reatividade dos sítios de ligação do material de estudo (Sodré, 2001).

No extrato obtido após os ensaios de sorção também foram determinadas as concentrações dos ânions fosfato, cloreto e sulfato por cromatografia, para isso, alíquotas de cada extrato foram filtradas em membranas de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  e acondicionadas no recipiente do sistema de injeção automática do cromatógrafo. Os íons foram separados em um cromatógrafo iônico (DIONEX), equipado com uma coluna analítica (AS-11 DIONEX) e um gradiente eletroquímico, e quantificados em um detector de condutividade elétrica suprimida, conforme Gebrim et al. (2008). Além disso, também foi medida a alcalinidade de cada extrato, para tanto, utilizou-se o método APHA 2320 B (Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater), no qual a solução é titulada com ácido sulfúrico  $0,02\text{ eq L}^{-1}$  até pH 4,5.

A determinação desses parâmetros foi realizada para melhor compreender como se dá a especiação do Cd nesse extrato, para tanto, os resultados obtidos foram inseridos no *software* Visual MINTEQ 3.1. Tal *software* pode, através de um banco de dado de equilíbrios químicos, fornecer as espécies em soluções, bem como, informar se está ocorrendo precipitação. Tal informação é importante para



determinar se o que está sendo removido da solução é decorrente de precipitação ou de adsorção.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

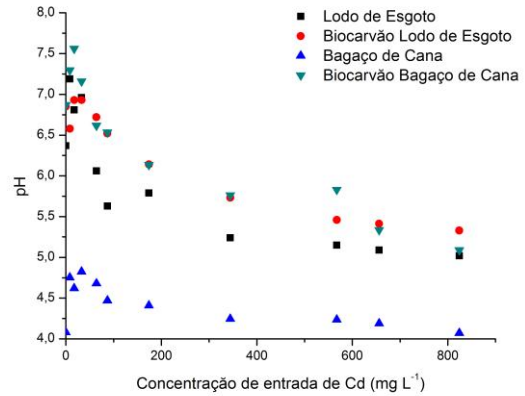
Na **tabela 1** são apresentados os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos após o ajuste dos dados, bem como os coeficientes de determinação.

**Tabela 1.** Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para a sorção de Cd nos resíduos em estudo

Amostra	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$b$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	$k$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
Lodo de Esgoto	301,32	0,04	0,94	2,85	40,39	0,96
Biocarvão Lodo de Esgoto	48,68	0,01	0,70	2,70	4,51	0,86
Bagaço de cana	32,89	0,03	0,88	1,72	2,09	0,98
Biocarvão do Bagaço de cana	34,07	2,27	0,86	6,66	17,07	0,96

Observa-se que o modelo de Freundlich sempre apresentou um melhor ajuste quando comparado ao de Langmuir.

O bagaço de cana foi o material que apresentou menor afinidade ao Cd, sua capacidade máxima de sorção estimada pelo modelo de Langmuir foi de  $32,89 \text{ g kg}^{-1}$ . O baixo pH (**Figura 1**), sempre menor que 5,0, observado no extrato após o período de agitação pode ter contribuído para o menor desempenho desse resíduo. De acordo com Zhai et al. (2004), esse efeito do pH é bem conhecido na literatura, os autores esclarecem que em soluções contendo pH mais elevado a remoção de Cd se dá via adsorção e precipitação, ao passo que em pH baixo, ocorre quase que exclusivamente a adsorção. Além disso, em pH menor há a protonação da superfície dos colóides e, adicionalmente, o  $\text{H}^+$  presente em solução passa a competir com o Cd por sítios de ligações. Através do Visual MINTEQ, pode-se observar que, de fato, não houve precipitação de nenhuma espécie no extrato do ensaio realizado com o bagaço de cana, o que pode justificar a menor eficiência na remoção de Cd.



**Figura 1** - pH final observado nas soluções de equilíbrio.

No entanto, quando se utilizou o biocarvão do bagaço de cana, material que liberou maior alcalinidade no meio ( $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ) e que manteve o pH, no geral, acima de 6, foi observado através do Visual MINTEQ a ocorrência de precipitação de otavita ( $\text{CdCO}_3$ ), uma espécie de carbonato de cádmio. Assim, o ligeiro aumento da capacidade máxima de sorção, que passou de  $32,89 \text{ g kg}^{-1}$  no bagaço de cana para  $34,07 \text{ g kg}^{-1}$  no seu biocarvão, provavelmente está associado ao efeito de precipitação associado ao de adsorção.

O pH e a alcalinidade (**Tabela 2**) liberada em solução pelo lodo de esgoto também apresentou valores mais elevados quando comparados com os dos demais resíduos, principalmente no que se refere à alcalinidade. Após inserir no Visual MINTEQ as concentrações de sulfato, fosfato, cloreto, alcalinidade, pH e Cd aferidas no extrato (**Tabela 2**), foi constatado que o ambiente também propiciou a precipitação de otavita.

**Tabela 2.** Alcalinidade e concentrações de fosfato, cloreto e sulfato presentes na solução de equilíbrio após o ensaio de sorção

Amostra	$\text{CaCO}_3$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{3-}$
(mg L <sup>-1</sup> )				
Lodo de Esgoto	78,00	14,15	20,00	452,00
Biocarvão Lodo de Esgoto	10,00	2,31	42,00	712,00
Bagaço	0	5,65	38,00	80,00
Biocarvão Bagaço	20	0	116,00	83,00

A ocorrência de precipitação também foi observada quando se utilizou o biocarvão de lodo de esgoto, neste caso, além da otavita, houve a precipitação de  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ .



Dessa forma, nota-se que ambos resíduos e biocarvão tiveram um bom desempenho na remoção de Cd, no entanto, parte dessa eficiência deve ser atribuída ao efeito de precipitação.

Outro ponto que merece ser reportado é que após o período de agitação, foi verificado que não houve nenhuma remoção de Cd pelo bagaço de cana nas soluções cujas concentrações iniciais eram superiores a  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $\approx 450 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que é um indicativo que tal resíduo não seria indicado para ser utilizado em um solo que contenha elevados teores de Cd. Esse mesmo comportamento também foi observado no biocarvão do lodo de esgoto e no biocarvão do bagaço.

### CONCLUSÕES

A isoterma de Freundlich foi a que apresentou melhor ajust para descrever o fenômeno de sorção nos materiais de estudo. No geral, ambos os resíduos apresentaram potencial de serem utilizados na sorção de Cd em um solo. No entanto, em solos com elevados teores de Cd, deve-se evitar a utilização do bagaço de cana, do seu biocarvão e do biocarvão de lodo de esgoto.

Embora o lodo de esgoto tenha sido o resíduo que apresentou maior capacidade de sorção de Cd, sua elevada eficiência parece estar relacionada à precipitação que é favorecida pelo elevado pH e alcalinidade. Além disso, o lodo de esgoto por ser rico em matéria orgânica de fácil biodegradação, pode demandar aplicações sucessivas ao longo do tempo para assegurar a imobilização de Cd no solo, ao passo que a escolha de um material mais recalcitrante, tal como o biocarvão, pode representar economia devido à maior longevidade da interação entre o metal e o biocarvão.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais – FAPEMIG, pelo auxílio financeiro na publicação deste trabalho. Ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa pelo apoio na condução dessa pesquisa e ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

### REFERÊNCIAS

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 420/09. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, SEMA, 2009.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 460/13. Altera a Resolução CONAMA n°420/09 que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, SEMA, 2013.

GEBRIN, F. de O. et al. Lixiviação de cátions favorecida pela presença de ânions inorgânicos e ácidos orgânicos de baixa massa molecular em solos adubados com camas de aviário. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32: 2255-2267, 2008.

HOSSAIN, M. K. et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. Journal of Environmental Management, 92:223-228, 2011.

LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. Revista Agropecuária Brasileira, 44:291-299, 2009.

PARK, J. H. et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. Plant Soil. 348:439-451, 2011.

SODRÉ, F. F. et al. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. Química Nova, 24:324-330, 2001.

VAN HERWIJNEN, H. R. et al. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. Environmental Pollution, 150:347-354, 2007.

ZHAI, Y. et al. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  in aqueous solutions, 38:191-196, 2004.



**Figura 1** – Número de resumos apresentados em cada Comissão da SBCS nas últimas três edições do Congresso Brasileiro de Ciência do Solo (hipotético).