

RAFAELLA CAMPOS

**SORÇÃO DE METAIS PESADOS EM RESÍDUOS ORGÂNICOS E
BIOCARVÕES E SUA APLICAÇÃO NA REMEDIAÇÃO DE SOLO COM
TEORES ANÔMALOS DE Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

C198s
2017 Campos, Rafaella, 1986-
Sorção de metais pesados em resíduos orgânicos e
biocarvões e sua aplicação na remediação de solo com teores
anômalos de Cd, Pb e Zn / Rafaella Campos. – Viçosa, MG,
2017.

viii, 107f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Solos - Poluição. 2. Metais pesados. 3. Solos -
Descontaminação. 4. Resíduos orgânicos - Purificação.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.
Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas.
II. Título.

CDD 22 ed. 628.55

RAFAELLA CAMPOS

**SORÇÃO DE METAIS PESADOS EM RESÍDUOS-ORGÂNICOS E
BIOCARVÕES E SUA APLICAÇÃO NA REMEDIAÇÃO DE SOLO COM
TEORES ANÔMALOS DE Cd, Pb e Zn**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 31 de maio de 2017.


Raphael Bragança Alves Fernandes


Carlos Roberto Bellato


Leonardus Vergütz


Fernando Barboza Egreja Filho


Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Orientador)

"A terra não pertence ao homem branco; o homem branco é que pertence à terra. Disso nós temos a certeza. Todas as coisas estão relacionadas como o sangue que une uma família. Tudo está associado. O que fere a terra fere também aos filhos da terra. O homem não tece a teia da vida: é antes um dos seus fios. O que quer que faça a essa teia, faz a si próprio."

Trecho da Carta do Cacique Seattle ao presidente dos EUA, em 1953.

*Aos meus amados pais, Izaú e Glez Eliza, por todo amor,
dedicação e apoio ao longo da jornada até aqui.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida, pela fé e pela força que me guia.

Aos meus pais, Izaú e Glez Eliza, que nunca mediram esforços para que eu concluísse mais essa etapa, sempre foram fontes de motivação e alento nos momentos difíceis.

À Universidade Federal de Viçosa e a todos os seus funcionários que, ainda que nos “bastidores”, são cruciais para manter as atividades de ensino, pesquisa e extensão dessa instituição.

Ao meu Orientador, Maurício Paulo Ferreira Fontes, por essa oportunidade, paciência, ensinamentos e confiança.

A todo corpo docente do departamento de Solos que contribuiu de forma direta ou indireta para minha formação ao longo desses quatro anos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Departamento *Crop and Soil Environmental Science* da *Virginia Polytechnic Institute and State University* pela valiosa experiência e conhecimentos adquiridos e, em especial, aos Professores Walter Lee Daniels, que viabilizou essa oportunidade, e Matthew Eick pela colaboração nos trabalhos desenvolvidos.

À Luciana, Carol, Dona Lúcia, Dona Sônia, Nayam, Leiliane, Carlinhos, Pablo, José Maurício, João Milagres, Julio, Giovani e, em especial, ao Chico que sempre nos auxiliaram com cordialidade.

Aos meus tios, João e Glesmar, e primos, Fernanda e Rodrigo, por serem tão presentes, vibrar com cada pequena conquista e serem refúgio nos momentos de incertezas.

Aos meus queridos e valiosos amigos, que sempre estiveram presentes, me motivaram, incentivaram e colaboraram para que eu conseguisse finalizar mais essa etapa. Sem vocês o caminho seria mais sinuoso.

Ao meu amado Igor, pela inspiração, exemplo de determinação, superação e coragem, e por todo apoio ao longo desse processo.

Deixo aqui a minha profunda gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a execução desse trabalho.

CONTEÚDO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL	01
OBJETIVOS GERAIS	02
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	02

CAPÍTULO 1

REVISÃO DE LITERATURA

1. METAIS PESADOS	04
2. FATORES QUE INFLUENCIAM A MOBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SOLO	06
2.1. pH	07
2.2. Matéria orgânica.....	10
2.3. Mineralogia e granulometria	12
2.4. Propriedades químicas dos metais.....	14
3. FRACIONAMENTO QUÍMICO DE METAIS PESADOS NO SOLO	15
4. TÉCNICAS DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS COM METAIS PESADOS	17
4.1. Resíduos orgânicos na remediação de solos contaminados com metais pesados	18
4.2. Biocarvão na remediação de solos contaminados com metais pesados	20
5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	24
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E CAPACIDADE DE SORÇÃO DE Cd^{2+} , Pb^{2+} E Zn^{2+} EM RESÍDUOS ORGÂNICOS E SEUS BIOCÁRVÕES

RESUMO	35
ABSTRACT	36
1. INTRODUÇÃO	36
2. MATERIAL E MÉTODOS	38
2.1. Resíduos orgânicos e biocarvões	38
2.2. Caracterização dos biossorventes	39
2.3. Ensaio de adsorção	41

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.1. Propriedades dos biossorventes	43
3.2. Nutrientes	45
3.3. Metais pesados	47
3.4. Composição elementar (C, H, N e O)	48
3.5. Ensaios de adsorção	54
4. CONCLUSÃO	64
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

CAPÍTULO 3

EFEITO DA ADIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS E BIOCÁRVÕES NA MOBILIDADE E BIODISPONIBILIDADE DE Cd^{2+} , Pb^{2+} E Zn^{2+} EM UM SOLO COM TEORES NATURALMENTE ANÔMALOS DESSES ELEMENTOS

RESUMO	72
ABSTRACT	73
1. INTRODUÇÃO	73
2. MATERIAL E MÉTODOS	75
2.1. Local de coleta e caracterização do solo	75
2.2. Condicionadores orgânicos	76
2.3. Experimento em casa de vegetação	77
2.4. Teores de Cd, Zn e Pb na solução do solo	78
2.5. Avaliação da biomassa vegetal	78
2.6. Fracionamento químico de Cd, Pb e Zn	78
2.7. Análises estatísticas	79
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.1. Caracterização do solo e dos condicionadores	79
3.2. Alteração das características do solo pela adição dos condicionadores	81
3.3. Redistribuição dos metais no solo após a adição dos condicionadores	85
3.4. Efeito dos condicionadores no teor de metais pesados na solução do solo	90
3.5. Efeito dos condicionadores no desenvolvimento do feijão-de-porco	93
4. CONCLUSÃO	100
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
CONCLUSÃO GERAL	107

RESUMO

CAMPOS, Rafaella, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2017. **Sorção de metais pesados em resíduos orgânicos e biocarvões e sua aplicação na remediação de solo com teores anômalos Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺**. Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Coorientadores: Luiz Eduardo Dias e Igor Rodrigues de Assis.

Solos contaminados com metais pesados podem transferir esses contaminantes para água, ar e cadeia alimentar, gerando danos ao ambiente e à saúde pública. Resíduos orgânicos e biocarvão são materiais promissores para estabilizar esses contaminantes *in situ* via adsorção, precipitação e/ou complexação. Contudo, apesar da possibilidade de atenuar a disponibilidade de metais pesados no solo, esses resíduos também podem, a depender de sua composição, do tipo de solo e do metal pesado, aumentar a mobilidade. Diante disso, este trabalho buscou avaliar o potencial de quatro resíduos orgânicos (Lodo de Esgoto - LE, Lodo Primário – LP e Secundário de Papel e Celulose – LS e Bagaço de Cana - BC) e seus respectivos biocarvões em reduzir a disponibilidade de Cd, Pb e Zn no solo. Para tanto, determinou-se a capacidade máxima de adsorção dos resíduos e biocarvões. Os resultados apontaram que o LE e o LS, bem como seus biocarvões foram os mais eficientes. Então, o desempenho desses biossorventes em reduzir a mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados foi testado em casa de vegetação. Para isso, executou-se experimento em esquema fatorial 4 x 6, sendo quatro condicionadores e seis doses (0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 % m/m), com três repetições. A disponibilidade foi avaliada via monitoramento da concentração de metais em amostras da solução do solo ao longo do experimento e pela especiação dos metais em amostras do solo via extração sequencial. Para avaliar a biodisponibilidade, utilizou-se a espécie *Canavalia ensiformes* L. (feijão-de-porco), que ao final do cultivo teve o teor dos metais na parte aérea das plantas determinado. Os resultados apontaram que o LE e seu biocarvão, assim como o LS aumentaram a disponibilidade de metais no solo e, como consequência, houve maior transferência de metais para a parte aérea do feijão-de-porco, culminando em redução de massa produzida. O LS, além do aumento da disponibilidade, também promoveu dispersão no solo. Por outro lado, o biocarvão do LS não dispersou o solo e foi o mais eficiente em reduzir a mobilidade e disponibilidade de metais, o que reduziu a presença desses contaminantes na parte aérea e aumentou a produção de massa seca. Contudo, apesar do melhor desempenho do biocarvão do LS, o feijão-de-porco apresentou sintomas severos de toxicidade decorrente da alta concentração de Cd, Pb e Zn no solo, sugerindo que esse condicionador seja utilizado em solos com contaminação de leve a moderada.

ABSTRACT

CAMPOS, Rafaella, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2017. **Heavy metals sorption in organic wastes and biochars and their use to remediate a soil with natural anomalous levels of Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺**. Adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Co-advisers: Luiz Eduardo Dias and Igor Rodrigues de Assis.

Soils contaminated with heavy metals can transfer these contaminants to water, air, and food chain, causing damage to the environment and public health. Organic wastes and biochars are promising amendments to stabilize these contaminants *in situ* via adsorption, precipitation, and/or complexation. However, despite the possibility of attenuating the availability of heavy metals in the soil, these amendments can increase mobility depending on their composition, type of soil, and heavy metal. This work aimed to evaluate the potential of four organic wastes (Sewage Sludge - SS, Primary Sludge - PS and Secondary Sludge from pulp and paper mill industry - SeS, and Sugarcane Bagasse - SB) and their respective biochars in reducing the availability of Cd, Pb, and Zn. For that, the maximum adsorption capacity of the organic wastes and their biochars was determined. The results showed that the SS and SeS, as well as their biochars, were the most efficient. Therefore, the performance of these biosorbents in reducing the mobility and bioavailability of heavy metals was tested in greenhouse. The experiment was carried out in a 4 × 6 factorial scheme, with four replications and six doses (0, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, and 10 % m/m). Mobility was assessed by monitoring the concentration of metals in soil solution samples throughout the experiment, and by fractionating the metals in soil samples via sequential extraction. To evaluate the bioavailability, the specie *Canavalia ensiformes* L. (pork bean) was used, which, at harvest, the metals content in shoots, as well the mass produced were determined. The results pointed out the SS and its biochar, as well as the SeS increased the availability of metals in the soil and, consequently, there was a greater transfer of metals to the aerial part of the plant, culminating in reduction of dry mass produced. The SeS, besides increasing availability, also promoted soil dispersion. On the other hand, biochar from SeS did not disperse the soil and it was the most efficient amendment in reducing the mobility and availability of metals, which reduced the presence of metals in the aerial part and increased dry mass production. However, despite the better performance of SeS biochar, the plants showed severe toxicity symptoms due to the high concentration of Cd, Pb, and Zn in the soil. It suggests that this amendment is more suitable for lightly to moderately contaminated soils.

INTRODUÇÃO GERAL

A ocorrência de áreas com altos teores de metais pesados, advindos ou não de processos naturais, representa riscos aos seres vivos. O solo, por ser um compartimento dinâmico, pode ser canal de transferência desses contaminantes para água, ar e cadeia alimentar.

Em resposta a este cenário, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estabeleceu a Resolução 420/2009, que determina que a avaliação da qualidade do solo no tocante a substâncias químicas, inclui-se aqui os metais pesados, seja baseada nos Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI).

O VRQ corresponde à concentração natural que um elemento é encontrado no solo de determinada região; o VP determina a concentração limite sob a qual o solo é capaz de sustentar suas funções ecológicas sem ocasionar danos e o VI estabelece a concentração acima da qual há risco potencial à saúde humana.

Os solos que possuem teores de metais acima do Valor de Investigação devem, obrigatoriamente, ser submetidos a um criterioso gerenciamento que será desenvolvido pelo responsável pela poluição. Nesse gerenciamento devem ser adotadas ações que priorizem a eliminação ou a redução dos riscos a níveis toleráveis aos seres vivos e ao meio ambiente.

Dentre as tecnologias empregadas para recuperar essas áreas, há as realizadas *in situ* e *ex situ*. A primeira tende a requerer baixos investimentos, visto que o tratamento da área se dá sem escavação e remoção do solo. A segunda, no entanto, é mais invasiva e onerosa, pois exige a escavação, movimentação e/ou remoção do solo, o que inviabiliza sua aplicação para grandes áreas.

Países em desenvolvimento, como o Brasil, geralmente possuem recursos limitados para serem utilizados em projetos de recuperação ambiental, assim, técnicas de recuperação *in situ* têm sido alvo de pesquisas por ser uma alternativa técnica e economicamente viável.

A recuperação *in situ* visa a estabilização dos metais pesados, ou seja, removê-los das fases biodisponíveis via adsorção e/ou precipitação, mediante a aplicação de condicionadores orgânicos ou minerais. A vasta variabilidade de materiais que, aparentemente, possuem potencial de serem utilizados, tem motivado a realização de

pesquisas, cuja finalidade é investigar a potencialidade de se utilizar resíduos orgânicos e inorgânicos em programas de remediação de áreas contaminadas com metais pesados.

Dentre os resíduos estudados temos o lodo de esgoto, cama de aviário, dejetos suínos, resíduos de podas de jardim e material orgânico compostado. A utilização desses resíduos tem a vantagem de ser de baixo custo e, a depender do local, estarem disponível em grandes quantidades, além disso, o reaproveitamento desses materiais como condicionadores de solo pode ser uma alternativa ambientalmente sustentável.

Atenção especial também tem sido dada ao biocarvão, material obtido a partir da combustão incompleta de resíduos orgânicos. O biocarvão possui alta superfície específica, densidade carga, porosidade e longevidade, características desejáveis para conter a contaminação em solos contendo metais pesados.

No entanto, as respostas à aplicação desses resíduos são variáveis e podem promover tanto a imobilização quanto a mobilização. Esse comportamento distinto decorre da variação na composição química dos resíduos utilizados, da geoquímica do contaminante presente no solo, bem como das características físicas, químicas e biológicas do substrato avaliado.

Diante do exposto, o presente trabalho buscou investigar a viabilidade da utilização de diferentes resíduos orgânicos e seus respectivos biocarvões para remediar um solo com teores naturalmente elevados de Cd, Pb e Zn.

OBJETIVOS GERAIS

Determinar a capacidade de sorção de Cd, Pb e Zn por diferentes resíduos orgânicos e seus respectivos biocarvões e investigar o efeito da adição desses resíduos e biocarvões na mobilidade e biodisponibilidade desses metais pesados em um solo com teores naturalmente elevados desses elementos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar as alterações químicas e físicas decorrentes da conversão dos resíduos orgânicos em biocarvão.

Correlacionar a composição química dos resíduos orgânicos e biocarvões com seus desempenhos em sorver metais pesados.

Determinar a capacidade de sorção de Cd, Pb e Zn nos resíduos orgânicos e seus biocarvões.

Investigar os mecanismos envolvidos na sorção de Cd, Zn e Pb junto aos materiais testados.

Avaliar o efeito da adição dos diferentes resíduos/biocarvões mobilidade e biodisponibilidade de Cd, Zn e Pb em um solo com teores naturalmente elevados desses elementos.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DE LITERATURA

1. METAIS PESADOS

Muitas são as terminologias empregadas para definir os contaminantes inorgânicos encontrados no ambiente. Dentre as definições mais empregadas, temos metais pesados, metaloides, elementos traço e metal(óide)s pesados (NANNONI, PROTANO, 2016; MOLLON et al., 2016; HAO et al., 2016; KHALID et al., 2016). Neste trabalho, optou-se por utilizar o termo metal pesado por ser o mais empregado na literatura.

Metais pesados englobam elementos do grupo de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica maior que $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ (LEGUIZAMO et al., 2016), que quando presentes, mesmo em baixas concentrações, podem ser tóxicos para plantas e animais (RASCIO; NAVARI, 2011). Embora esse termo seja genérico e se refira aos elementos como “metais”, o As, que é um semi-metal, é incluído neste grupo devido ao seu caráter tóxico. Em termos ambientais, os metais pesados mais relevantes são As, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb e Hg (BARAKAT, 2011).

Dentre os elementos tidos como metais pesados, há os que não são essenciais, ou seja, não desempenham funções vitais conhecidas, tal como o As, Hg, Cd, Pb, Sb, Tl e U; e os essenciais, que são requeridos em funções metabólicas, como o Co, Cr, Se, I, Zn, B, Mo, Ni, Mn, Fe e Cu.

A origem dos metais pode ser associada às emissões vulcânicas, transporte continental via erosão eólica e hídrica de sedimentos enriquecidos com esses elementos e por meio do intemperismo de materiais cuja gênese esteja associada a formações contendo metais pesados em sua composição.

O tipo de rocha parental afetará sobremaneira a forma com que os metais estão associados à fase sólida do solo. Rochas ígneas têm a tendência de apresentar esses elementos compondo a estrutura cristalina de seus minerais devido à ocorrência da substituição isomórfica. Por outro lado, em rochas sedimentares esses metais normalmente predominam na forma adsorvida e precipitada (ALLOWAY, 1995).

Além das fontes naturais, as atividades antrópicas também contribuem para aumentar o teor de metais pesados ao meio ambiente. Dentre as quais pode-se citar a

extração mineral, aplicação indiscriminada de lodo de esgoto, descarte de resíduos em lixões, aplicação intensiva de fertilizantes e pesticidas e utilização de combustíveis fósseis.

Ao considerar todas as fontes de emissão de metais pesados, estima-se que anualmente haja uma liberação média no meio ambiente de 1,35 milhões de toneladas de Zn, 939 mil toneladas de Cu, 783 mil toneladas de Pb e 22 mil toneladas de Cd (SINGH et al., 2003).

Uma vez no solo, os metais pesados são passíveis de lixiviação, podem atingir mananciais de abastecimento de água e serem facilmente bioacumulados (BARAKAT, 2011), ocasionando intoxicações agudas ou crônicas a depender da concentração e tempo de exposição.

Foi a partir da década de 1960 e 1970 que começou a ser observado os efeitos nocivos que os metais pesados associados à atividade de fundição causavam aos microrganismos do solo e como esses elementos eram capazes de interromper processos biológicos essenciais (GILLER et al., 1998).

Alguns dos danos à saúde humana advindos da exposição aos metais pesados são: distúrbios enzimáticos e ósseos, câncer, dermatites, disfunções renais, danos ao fígado, alergias, doenças cardiovasculares, alterações no sistema nervoso central, problemas respiratórios e má formação infantil (JAISHANKAR et al., 2014; VAREDA et al., 2016).

Diante do reconhecimento do risco que esses elementos representam, agências de proteção ambiental voltaram sua atenção para a elaboração de mapas com valores de referência de qualidade e limites máximos permitidos para os teores de metais pesados no solo.

No Brasil, o estado de São Paulo foi pioneiro nesse sentido e, em 2005, disponibilizou um mapa simplificado contendo os valores de referência para o estado. Posteriormente, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estabeleceu a Resolução 420/2009, alterada pela CONAMA 460/2013, cujo objetivo foi dispor critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas (incluem-se aqui os metais pesados) e estabelecer diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas.

A CONAMA 420 define que a avaliação da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas deve ser realizada de acordo com Valores Orientadores de Referência de Qualidade (concentração de determinado elemento que reflete a qualidade natural do solo de uma região), de Prevenção (valor baseado em ensaios de fitotoxicidade ou na avaliação de risco ecológico) e de Investigação (baseados em avaliações de risco à

saúde humana em função de cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação do solo).

Dada à dimensão continental do Brasil e, por conseguinte, a diversidade geológica e pedológica, ficou estabelecido que cada Estado, por meio do órgão ambiental competente, seria responsável em determinar seus Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ). Além de São Paulo, alguns estados já estabeleceram seus VRQs. Em Minas Gerais, esse tema foi regulamentado pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM-CERH nº 02/2010 e posteriormente pela Deliberação Normativa COPAM nº 166/2011.

A partir dos Valores Orientadores de Referência de Qualidade, de Prevenção e de Investigação, a CONAMA 420 estabelece quatro classes de solos: Classe I (solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ), Classe II (a concentração de determinado elemento no solo é maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP), Classe III (a concentração de determinado elemento no solo é maior que o VP e menor ou igual ao VI) e Classe IV (a concentração de dado elemento encontra-se superior ao VI).

Os solos que se enquadrarem na classe IV deverão, obrigatoriamente, ser submetidos a um criterioso gerenciamento que será desenvolvido pelo agente poluidor. Nesse gerenciamento, ações que priorizem a eliminação ou a redução dos riscos a níveis toleráveis aos seres vivos e ao meio ambiente devem ser adotadas.

Ações que busquem reduzir os níveis de poluentes e a sua dispersão devem ser prioridades. No entanto, para que a tomada de decisão seja consciente e assertiva, é imperativo conhecer os fatores que influenciam a mobilidade e disponibilidade desses elementos no ambiente.

2. FATORES QUE INFLUENCIAM A MOBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SOLO

Os metais pesados podem ser retidos no solo por diferentes formas de interações que manifestam estabilidades energéticas distintas. Em decorrência da dinâmica de equilíbrio entre os constituintes do solo e as condições manifestadas pelo ambiente circundante (pH, umidade, Eh, etc.), os metais pesados podem se apresentar nas diferentes fases do solo (VAREDA et al., 2016).

A transferência de massa da fase sólida do solo para a solução é controlada por inúmeros fenômenos aos quais os metais pesados são submetidos: precipitação,

dissolução, adsorção por minerais ou matéria orgânica, troca iônica, complexação, fixação biológica, absorção pelas plantas e volatilização (MAHIMAIRAJA et al., 2005; KABATA-PENDIAS, 2011; BOLAN et al., 2013).

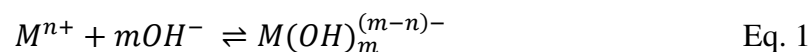
A compreensão dos fatores que alteram a disponibilidade e mobilidade dos metais pesados no meio ambiente é fundamental para que se possa escolher a estratégia mais adequada para remediar áreas contaminadas ou com teores naturalmente elevados de metais pesados.

O solo, por ser um sistema heterogêneo, apresenta uma gama de variáveis que controlam e influenciam a disponibilidade dos metais. A sua composição mineralógica, pH, teor e propriedades da matéria orgânica, potencial redox e granulometria precisam ser levadas em consideração, bem como o comportamento químico do contaminante. Solos contendo elevado teor de argila, alta CTC, presença de carbonatos e alto conteúdo de matéria orgânica possuem maior capacidade de reter metais pesados (Hooda e Alloway, 1998).

2.1. pH

O pH certamente é o fator mais importante que afeta a distribuição de metais pesados na interface sólido-solução do solo. Isso ocorre porque ele influencia tanto o comportamento da fase sólida, a exemplo da geração de cargas por argilas anfóteras, quanto a solubilidade do metal em questão.

A concentração de metal presente em solução pode ser controlada pelo pH de acordo com a Equação 1. Isso deve-se ao fato de os metais pesados, exceto aqueles presentes na forma aniônica, serem imobilizados via adsorção e/ou precipitação em meio alcalino. A adsorção e a precipitação são os dois principais mecanismos que controlam a concentração de metais pesados em solução (ROSS, 1994).



O ajuste do pH do solo para próximo da neutralidade promove a precipitação da maior parte dos metais pesados na forma de hidróxido, carbonato ou fosfato (GUO et al., 2006). A precipitação de metais é uma metodologia recorrentemente empregada para imobilizar metais em solos altamente contaminados (BOLAN et al., 2014). Muitos são os compostos inorgânicos empregados com a finalidade de elevar o pH do solo, dentre os quais temos: CaO, Ca(OH)₂, CaMg(CO₃)₂, CaCO₃, dentre outras. A adoção de um

composto em detrimento de outro envolve a análise de viabilidade econômica, características do solo, solubilidade do composto escolhido e profundidade da contaminação.

Em solos altamente intemperizados, o fenômeno de adsorção é favorecido em meio alcalino devido à presença de cargas dependentes do pH. O incremento do pH para além do PCZ (ponto de carga zero) é responsável por desprotonar os grupamentos OH presentes na superfície dos minerais. O aumento do pH também é responsável por dissociar grupos carboxílicos, fenólicos e alcóolicos da matéria orgânica, culminando no aparecimento de cargas negativas de superfície e no aumento da afinidade de íons ligantes aos cátions presentes em solução (BOLAN et al., 2014).

O incremento de cargas negativas aumenta a atração eletrostática entre o metal catiônico e a superfície do coloide (SPOSITO, 1984). Esse fenômeno é muito importante em solos tropicais, visto que os minerais com cargas dependentes de pH representam quase a totalidade da fração argila desses solos, a exemplo dos (oxi)hidróxidos de Fe e Al, filossilicatos do tipo 1:1 e a matéria orgânica.

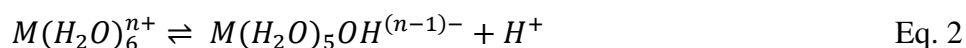
Porém, ao avaliar a situação oposta, ou seja, a redução do pH, tem-se a mobilização de metais via dessorção (MCBRIDE, 1994). A redução do pH aumenta a atividade dos íons H^+ em solução e, por conseguinte, promove a competição por sítios de adsorção entre os cátions e os íons H^+ .

Diante disso, os minerais passam a apresentar carga de superfície positiva e prevalece a força de repulsão entre o cátion e a superfície positivamente carregada. A redução do pH para valores abaixo de 4,9 favoreceu a dessorção de Zn e Cd em solos tropicais tratados com biocarvão (MELO et al., 2016).

Outro aspecto que merece destaque é que o pH afeta a hidrólise do metal, a formação de par iônico, a solubilidade da matéria orgânica e, além disso, possui controle direto na solubilidade de hidróxidos metálicos, bem como carbonatos e fosfatos (SPOSITO, 1984; APPEL, MA, 2002).

A hidrólise, cuja ocorrência depende do pH do meio, é apontada como um dos fatores que mais influencia a adsorção em um meio envolvendo mais de um íon metálico. A natureza hidrolítica dos cátions metálicos deve-se à sua elevada carga e ao pequeno raio iônico (SAUVÉ; PARKER, 2005). Metais com essas características tendem a desestabilizar mais facilmente as moléculas de água circunvizinhas, resultando na liberação de um ou mais prótons.

Os cátions metálicos ocorrem como íons hidratados em solução e podem ser facilmente hidrolisados, desde que as condições sejam propícias (Equação 2).



A constante de equilíbrio da Equação 2 determina o comportamento dos metais em solução, visto que a adsorção específica tende a aumentar com a redução do pK_h , logaritmo negativo da constante de hidrólise (MELLIS et al., 2013).

A Equação 2 ajuda a compreender a importância do pH no processo de hidrólise de metais pesados divalentes. A reação de hidrólise de íons metálicos se inicia com o aumento do pH e, na medida que ocorre o aumento de espécies hidrolisadas (MOH^+), há o aumento da adsorção envolvendo complexos de esfera interna (MELLIS et al., 2013).

Após a hidrólise, as espécies metálicas podem precipitar tanto em solução como na superfície do adsorvente (MIMURA et al., 2010). Além disso, essas espécies hidrolisadas (MOH^+) possuem maior afinidade por grupos químicos de superfície, especialmente aqueles presentes nos (oxi)hidróxidos (JAMES, HEALY, 1972; SPOSITO, 1984). A adsorção máxima de metais em (oxi)hidróxidos, na forma de complexo de esfera interna, tende a ocorrer no valor de pH onde a espécie hidrolisada tem maior participação (ALLOWAY, 1995).

A maior afinidade apresentada por espécies hidrolisadas deve-se à menor carga elétrica apresentada por esses metais após a hidrólise, reduzindo assim, a barreira energética que precisa ser alcançada quando os íons se aproximam da superfície de (oxi)hidróxicos, facilitando a interação entre o íon e a superfície (CASAGRANDE et al., 2004).

Geralmente, a ordem de afinidade de espécies metálicas pela superfície dos coloides tende a coincidir com a ordem de formação de espécies hidrolisadas (JAMES; HEALY, 1972). Estas, por sua vez, são mais facilmente formadas quanto menor for o pK_h . Na Tabela 1 é possível observar o pK_h de alguns íons metálicos, bem como outras propriedades químicas que também afetam a adsorção desses íons.

De acordo com as informações contidas na Tabela 1, é possível notar que metais como o Cd, cujo o pK_1 (pK da primeira hidrólise) é elevado, tende a ser mais móvel no solo, ao passo que elementos com menor valor de pK_1 , a exemplo do Pb, tendem a ser mais retidos. Esse comportamento é comprovado por pesquisas realizadas em solos tropicais, onde há uma tendência de se obter maior capacidade de adsorção para metais que possuem menor pK_1 (APPEL, MA, 2002; LINHARES et al., 2009; MOREIRA, ALLEONI, 2010).

Tabela 1. Propriedades eletroquímicas de alguns cátions metálicos

Cátion	Valência	Raio Iônico (nm)	Eletronegatividade (kcal/g)	pK _i *	pH**
Cd ²⁺	2+	0,095	1,69	10,1	8,0 – 9,5
Co ²⁺	2+	0,075	1,88	10,2	-
Cr ²⁺	2+	0,070	1,66	-	4,6 – 5,6
Cu ²⁺	2+	0,057	1,90	8,0	5,4 – 6,9
Ni ²⁺	2+	0,069	1,91	9,9	6,7 – 8,2
Pb ²⁺	2+	0,119	2,38	8,4	-
Zn ²⁺	2+	0,074	1,65	9,0	5,2 – 8,3

Fonte: Mellis et al (2013). *Constante da primeira hidrólise do íon metálico livre. **Precipitação na forma de hidróxido; informação obtida a partir de sistemas com soluções puras.

2.2. Matéria orgânica

De modo geral, o conteúdo de matéria orgânica nos primeiros 15 cm de solo varia entre 1 a 5 % (SCHNITZER, 1995). A presença de matéria orgânica (MO) em solos de clima temperado tende a ser mais proeminente, enquanto que em regiões tropicais, seus teores aparecem em proporções menores devido à predominância de altas temperaturas e índices pluviométricos, fatores que aceleram a sua decomposição.

Apesar dessa pequena quantidade em relação ao total da fase sólida, esses teores são responsáveis por conferir características que afetam diretamente as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

Era de se esperar que, devido ao baixo teor de MO em solos tropicais, esse componente do solo pouco participasse dos fenômenos envolvendo a adsorção de metais pesados (RIEUWERTS, 2007). No entanto, pesquisas revelam que, ainda que em baixa quantidade, a MO tem importante papel na retenção de alguns metais como o Pb e Cu.

No que diz respeito à mobilidade e sequestro de metais pesados, características da MO como manifestação de carga negativa, contribuição na CTC do solo e a grande afinidade por metais, como Pb e Cu, fazem dela um elemento chave no controle da disponibilidade de metais no solo (RIEUWERTS, 2007; VENEGAS et al., 2016). A presença de grupos funcionais reativos na superfície da matéria orgânica, como os radicais hidroxílicos, fenólicos e carboxílicos podem favorecer a adsorção e complexação de metais (ALLOWAY, 1995; MCBRIDE et al., 1997).

No entanto, a depender da composição da matéria orgânica, a mobilização de metais pesados também pode ocorrer. Os metais podem formar complexos solúveis devido à sua alta afinidade com grupamentos presentes na MO dissolvida (SHAHID et

al., 2012; SHAHID et al., 2014). A presença de carbono orgânico dissolvido (COD) reduziu a adsorção de Cu, Ni, Zn e Pb, pois o COD compete com a fase sólida pelos íons, formando complexos organometálicos solúveis com esses íons (GUISQUIANI et al., 1998; VOGL, HEUMANN, 1997; KHOKHOTVA, WAARA, 2010) e, uma vez que o COD é pouco adsorvido pela fração sólida, ele induz a lixiviação dos metais a ele associado (CHRISTENSEN et al., 2001). A faixa de pH na qual o COD é mais eficiente em competir com a fase sólida pelos metais em solução é entre 5 e 7 (LAMY et al., 1993).

Adicionalmente, a composição da MO também determinará a longevidade da interação com o metal (KHALID et al., 2016; VENEGAS, VIDAL, 2016). Portanto, conhecer a composição da MO no solo é tão importante quanto saber o seu teor.

A matéria orgânica do solo é classificada em não húmica e húmica. A matéria orgânica não humificada engloba os macrocomponentes orgânicos, tais como os carboidratos, proteínas, ácidos graxos, peptídeos, etc. Essa fração tem uma meia vida curta e sua função relaciona-se com a estimulação da atividade biológica e agregação do solo. Por outro lado, as substâncias húmicas, que compõem a fração coloidal do solo (fração ativa), são compostas por uma estrutura complexa pouco conhecida, possuem elevada massa molar e sua estrutura elementar é composta basicamente por carbono, contendo como elementos secundários O, N, P e S. Grupos funcionais contendo esses elementos secundários são responsáveis por conferir reatividade às substâncias húmicas, fazendo com que elas desempenhem funções importantes na interface sólido-solução (DENG; DIXON, 2002).

As substâncias húmicas são divididas em: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. Os ácidos húmicos compõem a fração solúvel em meio alcalino e insolúvel quando o pH é menor que 2. Os ácidos fúlvicos são solúveis em qualquer faixa de pH e a humina é insolúvel tanto em meio alcalino, quanto em meio ácido. De acordo com Deng e Dixon (2002), essas frações diferem entre si quanto à massa molar, composição elementar e conteúdo de grupamentos funcionais da seguinte forma:

(a) os ácidos fúlvicos (AF) apresentam menor massa molar, assim como menor conteúdo de H, S e N, contêm elevada CTC e maior presença de grupos funcionais oxigenados (COOH, OH, C=O) quando comparados com as demais frações, sendo, portanto, mais reativos. Além disso, os AF possuem mais acidez que os ácidos húmicos (AH) e são mais ricos em radicais fenólicos e cetonas.

(b) A humina (H) e os ácidos húmicos (AH) são semelhantes. A diferença entre eles se deve ao fato de a humina se encontrar fortemente complexada com íons metálicos

e argila e, portanto, tendo a sua extração dificultada (OADES, 1989; SCHNIZTER, SCHULTEN, 1998).

A depender das condições ambientais, as substâncias húmicas podem ocorrer na fase sólida ou líquida e quando dissolvidas, elas são aptas a formar complexos solúveis com metais, porém, quando presente na fase orgânica sólida, tornam-se uma superfície de adsorção (SHAHID et al., 2012).

Dessa forma, as substâncias húmicas encontram-se envolvidas em muitos processos químicos que ocorrem no solo, tal como solubilização/precipitação, adsorção/dessorção e redução/oxidação (SHAHID et al., 2012). A estabilidade dos complexos formados entre metais e substâncias húmicas depende de fatores como: origem, quantidade e composição das substâncias húmicas, pH, força iônica da solução, concentração do metal, temperatura, características do metal e superfície específica (PANDEY et al., 2000).

O efeito das substâncias húmicas na mobilidade de metais pesados no solo relaciona-se com as propriedades dos complexos formados entre elas e o metal, com o seu peso molecular e o peso de seus complexos (WANG et al., 2010). A formação de complexos entre metal e substâncias com maior peso molecular pode reduzir a absorção de metais pelas plantas, visto que esses macrocomplexos não são facilmente absorvidos e translocados para a planta (PANDEY et al., 2000).

2.3. Mineralogia e granulometria

A adsorção, principal mecanismo que controla a disponibilidade de metal na interface sólido-solução, é intimamente dependente de uma superfície reativa que favoreça a ocorrência desse fenômeno.

Embora a argila seja a fração mais ativa do solo e, portanto, solos mais argilosos tendem a ser mais reativos, informações sobre a qualidade dessa argila são importantes, visto que sua composição influenciará sobremaneira a sua reatividade.

Ao estudar a adsorção de metais pesados em três solos tropicais, Appel e Ma (2002) observaram que o solo com maior capacidade de adsorção era o menos argiloso. Esse comportamento foi atribuído à presença de minerais com maior carga de superfície. Assim, constatou-se que a adsorção foi mais influenciada pela mineralogia do que pela distribuição granulométrica e superfície específica.

Isso ocorre porque a mineralogia do solo e as propriedades eletroquímicas manifestadas pelos seus constituintes influenciam ativamente a disponibilidade de

nutrientes e metais pesados. Dessa forma, solos com componentes mineralógicos distintos apresentam comportamentos substancialmente diferentes no que se refere à movimentação de contaminantes inorgânicos.

O comportamento de contaminantes inorgânicos catiônicos em solos de clima temperado tende a ser diferente daquele observado em ambientes tropicais. Em clima temperado, o solo tem a tendência de reduzir a mobilidade desses contaminantes, por outro lado, em regiões tropicais espera-se maior mobilidade. Essa variação está relacionada à composição desses solos que foram desenvolvidos em condições pedogenéticas e climáticas distintas.

A fração argila de solos de climas temperados é reconhecida por ser um bom adsorvente de metais pesados (RIEUWERTS, 2007). Nesses solos há predomínio de minerais silicatados do tipo 2:1, que possuem cargas de superfície permanentes, também conhecidas como cargas estruturais, ou seja, que independem do pH. Além disso, o teor de matéria orgânica e o pH desses solos também são maiores.

A presença de cargas permanentes deve-se às substituições isomórficas que ocorrem na estrutura do mineral durante sua formação, tal como ocorre com minerais do tipo 2:1 (vermiculitas e esmectitas) e nas micas (FONTES; ALLEONI, 2006). Adicionalmente, devido à branda atuação do intemperismo nesses solos, o pH tende a ser mais elevado e favorece à manutenção de cargas negativas na superfície. Esse conjunto de fatores colaboram para maior CTC nesses solos.

A ocorrência de solos com elevada CTC e teor de MO criam condições propícias para que cátions metálicos sejam retidos tanto via interação de forças de atração eletrostática, como também serem adsorvidos especificamente nos grupos de superfície presentes na MO, reduzindo assim, a mobilidade desses íons no solo.

Por outro lado, os solos tropicais, principalmente os Latossolos e Argissolos, que foram expostos a um intemperismo intenso, lixiviação de bases e acelerada decomposição do material de origem, caracterizam-se pela predominância de filossilicatos do tipo 1:1, tal como a caulinita, e pela abundância de oxi-hidróxidos de Fe e Al, como goethita, hematita e gibbsita (FONTES; WEED, 1991). Assim, esses solos geralmente apresentam minerais com carga dependente de pH, elevado PCZ e baixa densidade de carga de superfície (APPEL; MA, 2002), resultando na menor capacidade de adsorção de cátions.

A presença de minerais de baixa atividade, tal como a caulinita, que possui pouca substituição isomórfica e reduzida superfície específica, é uma das razões que fazem esses solos apresentarem baixa CTC. Segundo Srivastava et al. (2005), há duas formas pelas quais a caulinita pode sequestrar metais do meio: (1) por meio das cargas manifestadas

pelas substituições isomórficas, onde o Si^{4+} foi substituído pelo Al^{3+} na estrutura do mineral; (2) pelas cargas dependentes de pH, decorrentes da presença de grupos hidroxil, que podem ser protonados/desprotonados quando o pH se encontra abaixo ou acima, respectivamente, de 4,6, que é o PCZ da caulinita.

Outro importante componente da fração argila em solos tropicais são oxi-hidróxidos de Fe e Al. Os óxidos de ferro como a hematita, goethita e ferrihidrita apresentam PCZ variando entre 7 e 9 (BESOAIN, 1985; MAcBRIDE, 1989; SCHWERTMANN, TAYLOR, 1989). No entanto, os solos tropicais possuem pH na faixa de 5,0 - 6,5, não atingindo o PCZ desses óxidos e hidróxidos, contribuindo para o prevailecimento de cargas positiva em sua superfície.

Dessa forma, a formação de ligações eletrostáticas entre o metal catiônico e os oxi-hidróxidos é limitada. No entanto, esses minerais podem participar da adsorção de metais pesados via formação de complexo de esfera interna. Em solos tropicais, a adsorção de Pb encontrada por Appel e Ma (2002) foi superior à CTC dos solos, indicando que a formação de complexos de esfera interna contribuiu para a adsorção de metais nesses solos.

Após avaliar esse contexto no qual os solos tropicais ocorrem, onde as características da caulinita (PCZ de 4,6, baixas superfície específica e cargas de superfícies) e dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al (elevado PCZ) limitam a ocorrência de cargas de superfície desses minerais, a MO passa a desempenhar um importante papel no incremento da CTC e sequestro de metais pesados.

Resumidamente, devido às muitas razões aqui apresentadas, tais como o pH ácido decorrente do intenso intemperismo, o baixo teor de matéria orgânica, a pouca ocorrência de minerais 2:1 e a predominância de minerais de baixa atividade, há uma tendência de maior mobilidade de metais em solos tropicais.

O entendimento dessas condições nos remete à necessidade de adoção de medidas que busquem o incremento do pH e do teor de matéria orgânica como formas de atenuar a contaminação de metais pesados nesses solos.

2.4. Propriedades químicas dos metais

Propriedades dos metais tais como o raio iônico hidratado, a eletronegatividade e a constante de hidrólise influenciam diretamente sua interação com a fase sólida e, portanto, afetam sua disponibilidade.

Íons com carga maior e com raio hidratado pequeno possuem alta afinidade e maior polarização, favorecendo o processo de troca iônica. Portanto, esses elementos tendem a ser mais fortemente adsorvidos (AHMAD et al., 2012). Para compreender melhor essa afirmação basta analisar a Equação 3, que descreve a Lei de Coulomb.

$$F = k \frac{Q_1 Q_2}{d^2} \quad \text{Eq. 3}$$

De acordo com a Lei de Coulomb, a força eletrostática (F), de atração ou repulsão, relaciona-se diretamente com a constante de Coulomb ($k \approx 8,98 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2$) e com as cargas manifestadas por duas partículas pontuais (Q_1 e Q_2); e inversamente com o quadrado da distância (d) entre essas partículas. Assim, íons com maior valência e menor raio iônico hidratado tendem a expressar maior força de interação eletrostática e, portanto, são retidos com maior estabilidade.

Outra característica intrínseca do elemento que afeta seu comportamento em solução é a eletronegatividade. A eletronegatividade é uma das propriedades periódicas dos elementos e indica a tendência que um dado elemento possui em atrair elétrons em uma ligação química. Essa propriedade é indiretamente relacionada com o tamanho do raio atômico, de tal forma que quanto menor o raio, maior será a sua propensão em atrair elétrons. Dessa forma, elementos mais eletronegativos são adsorvidos mais facilmente (APPEL; MA, 2002).

Compreender como essas propriedades se manifestam nos metais pesados facilita o entendimento do comportamento dos mesmos no ambiente. Por exemplo, ao compararmos cátions metálicos, cuja carga seja a mesma, tal como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , fica fácil compreender porque a preferência de adsorção geralmente aponta a seguinte ordem $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}$ (APPEL, MA, 2002; FONTES, GOMES, 2003; MELO et al., 2016; MOREIRA, ALLEONI, 2010; VENEGAS et al., 2015). Os elementos mais eletronegativos, com menor raio iônico hidratado e menor constante de hidrólise, tal como o Pb e o Cu, são preferencialmente adsorvidos devido às razões discutidas acima e, em virtude disso, apresentam menor mobilidade no solo.

3. FRACIONAMENTO QUÍMICO DE METAIS PESADOS NO SOLO

É protocolo, legalmente requerido pela CONAMA 420, que se determine o teor semi-total (solúvel em ácido nítrico e clorídrico concentrado) de metal pesado quando se

faz avaliação de risco relacionado à presença de metais no solo. No entanto, embora seja importante o princípio da precaução adotado pela legislação, o teor semi-total pouco informa acerca da mobilidade e disponibilidade do metal no ambiente.

O fracionamento, por sua vez, define a distribuição de um elemento entre as diferentes frações do solo. Ele se faz importante do ponto de vista geoquímico, pois permite compreender como se dá o comportamento do elemento na fase sólida e prever sua disponibilidade e mobilidade no meio ambiente (NANNONI; PROTANO, 2016).

A disponibilidade de elementos tóxicos pode ser avaliada de muitas maneiras que se complementam, dentre as quais destacam-se o emprego de tratamentos químicos (EDTA, extração sequencial, etc), bioensaios com organismos indicadores, emprego de técnicas espectroscópicas e fracionamento físico. Todavia, a aplicação dessas metodologias em conjunto torna a avaliação de risco demasiadamente onerosa e demorada. Assim, há a necessidade de se adotar aquelas que forneçam informações precisas, de fácil aplicação, baixo custo e que auxiliem na tomada de decisão.

Nessa perspectiva, o emprego de metodologias, tal como a extração sequencial, é uma alternativa de baixo custo, de fácil realização e alta aceitabilidade (ROBERTS et al., 2005). A aplicação de técnicas espectroscópicas, associadas ao tratamento químico, permite maior compreensão do processo de retenção, visto que informações do ambiente molecular são obtidas.

Embora se possa optar por uma abordagem simplificada para avaliar a disponibilidade de metais pesados, tal como o emprego de uma extração única com EDTA, a extração sequencial é muito aplicada em solos e sedimentos. Isso porque, além de determinar a fração de metal solúvel e trocável, ela também simula alterações que podem ocorrer no ambiente, tais como alteração de pH e Eh, e promover a liberação de metais para o meio.

Os reagentes empregados nas etapas da extração sequencial vão desde soluções menos agressivas, que buscam extrair o elemento de interesse associado a frações solúveis e trocáveis (lábeis), até combinações de ácidos fortes capazes de solubilizar matrizes silicatadas e expor elementos que compõem a estrutura dos minerais, ou seja, a fração residual. Busca-se, idealmente, ao escolher determinado reagente, que ele seja específico para atacar apenas um compartimento do solo.

A ordem de extração começa pela remoção das frações mais lábeis. Para tanto, empregam-se sais tais como cloreto de magnésio, cloreto de cálcio e nitrato de sódio. A devida quantificação dessa fração é crucial para prever a quantidade de contaminante com propensão de ser absorvido pelas plantas e susceptível à lixiviação.

Também são quantificados os metais associados a carbonato, óxido de ferro cristalino e amorfo, óxidos de manganês, sulfetos, matéria orgânica e a fração residual. Estágios podem ser acrescentados ou removidos a depender da composição da matriz de estudo, bem como pode ser necessário alterar a concentração dos reagentes, tempo de extração e até mesmo repetir um dado procedimento, a depender da concentração da fração estudada.

Essas variações possíveis de serem aplicadas à extração sequencial são motivo de crítica entre a comunidade científica, visto que a utilização de procedimentos diferentes impossibilita a comparação de resultados obtidos. Além disso, as críticas se estendem ao fato de uma imperfeita seletividade do extrator, possibilidade de readsorção, incompleta dissolução da fração alvo e redistribuição do metal durante as extrações (ANJU; BANERJEE, 2010).

Adicionalmente, também se questiona que a disponibilidade avaliada por esse tipo de técnica não considera aspectos biológicos que ocorrem constantemente no solo e que podem alterar a distribuição do contaminante. Assim a extração passa a ser vista como método empírico e com resultados altamente dependentes da metodologia selecionada (NANNONI; PROTANO, 2016).

A fundamentação teórica para determinar a distribuição dos elementos de interesse é baseada na solubilidade química de cada fração. Porém, esse tipo de técnica não permite determinar precisamente a identidade das espécies químicas que compõe cada fração (SIEBERS et al., 2013).

4. TÉCNICAS DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS COM METAIS PESADOS

Os métodos empregados para recuperação de solos e substratos contendo metais pesados seguem duas abordagens: (1) a mobilização dos metais pesados, seguida pela remoção desses elementos do meio e (2) a imobilização, que mantém os metais no solo, porém os deixa inertes por meio de mecanismos de precipitação, complexação e adsorção (VAREDA et al., 2016). Esses métodos podem ser empregados para a recuperação realizadas *in situ* e *ex situ*.

As práticas *ex situ* demandam a remoção da camada de solo contaminado para que a mesma seja tratada e/ou disposta em local adequado. Esse tipo de abordagem é considerada inapropriada, pois promove alto grau de distúrbio no ambiente, reduz a fertilidade, destrói a estrutura do solo deixando-o susceptível a erosão, além de demandar

alto investimento, sendo, portanto, inviável para grandes áreas (HOUBEN et al., 2013). Lavagem do solo, vitrificação, escavação e disposição em aterros industriais são exemplos de práticas *ex situ*.

Diante desse cenário, alternativas que busquem a imobilização do contaminante *in situ* tem despertado o interesse de pesquisadores por se tratar de uma técnica menos invasiva, que preserva a estrutura do solo e com custos que fazem o processo viável do ponto de vista econômico.

O emprego de resíduos orgânicos é uma prática *in situ* de baixo custo, que não compromete a estrutura do solo, aumenta o teor de matéria orgânica, CTC, fertilidade e se mostra como uma alternativa sustentável, visto que há o reaproveitamento de resíduos de outros processos industriais/agrícolas/sanitários.

O uso de condicionadores é pautado na premissa de que o material empregado é capaz de reduzir a disponibilidade do metal em questão, ao mesmo tempo em que torna o ambiente edáfico favorável ao desenvolvimento da vegetação. Exemplos de condicionadores empregados para essa finalidade são: fosfato, compostos orgânicos e biocarvão (BOLAN et al., 2014).

Estratégias que buscam a imobilização, almejam que os condicionadores empregados sejam capazes de formar produtos estáveis com o metal alvo e o mantenha inerte, de forma que ele não seja facilmente liberado para a solução do solo em decorrência de flutuações pH e umidade, principalmente (BOLAN et al., 2014). Para assegurar a efetividade do condicionador em longo prazo, há a necessidade de constante monitoramento e realização de intervenções quando necessário.

No próximo tópico será discutido mais profundamente o emprego de resíduos orgânicos e biocarvão como potenciais condicionadores a serem aplicados em áreas contaminadas por metais pesados, bem como o emprego da fitorremediação consorciada com esses condicionadores.

4.1. Resíduos orgânicos na remediação de solos contaminados com metais pesados

A mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados podem ser naturalmente reduzidas no solo por adsorção, precipitação e por reações de complexação (KIIKKILÄ et al., 2001). No entanto, este processo de atenuação natural pode ser acelerado pela adição de aditivos orgânicos (BOLAN, DURASAMY, 2003; PÉREZ-DE-MORA et al., 2005).

Além do baixo custo de obtenção, a remediação reaproveitando resíduos torna-se interessante por ser realizada *in situ*. Práticas *in situ* são reconhecidas por reduzir os custos associados à recuperação, visto que a remoção, transporte e disposição do material contaminado em outras áreas, tal como acontece com as práticas *ex situ*, tornam-se desnecessárias. Adicionalmente, tem-se que a utilização de técnicas *in situ* não causa a deterioração da estrutura do solo (FARRELL; JONES, 2010).

Outra questão relevante é que, de acordo com os preceitos de sustentabilidade, dentre as opções de disposição, a reutilização de resíduos é a melhor sob o ponto de vista econômico, ambiental e social. A reciclagem acarreta benefícios ímpares, uma vez que reutiliza e aproveita as potencialidades de um resíduo, ao mesmo tempo em que reduz os problemas advindos de seu descarte que, por vezes, é inadequado.

Para Farrell e Jones (2010), as técnicas de bioestabilização que são tipicamente realizadas *in situ*, se apresentam como alternativas promissoras para serem utilizadas em áreas contaminadas com metais pesados. A aplicação de resíduos acompanhada da utilização de espécies fitoacumuladoras, possibilita a recuperação e, simultaneamente, a implantação de uma cobertura vegetal na área, fato que colabora para a redução da disseminação da contaminação via erosão eólica/hídrica e protege o solo.

Além da imobilização de metais pesados (SONG; GREENWAY, 2004), o uso de resíduos orgânicos em solos contaminados tem demonstrado múltiplos benefícios ao estabelecimento da vegetação, tais como redução da compactação (BERNAL et al., 2007) e da erosão (WHALEN et al., 2003) e aumenta a retenção de água.

Os resíduos orgânicos além de melhorar as propriedades do solo (estrutura, atividade microbiana e disponibilidade de nutrientes), também podem imobilizar metais pesados e reduzir a sua toxicidade (VAN HERWIJNEN et al., 2007). Porém esses autores ponderam que há variação nos resultados obtidos quando se utiliza diferentes compostos orgânicos em áreas contaminadas com metais pesados. Isto se deve à variação na composição química do condicionador orgânico utilizado, às características físico-químicas e mineralógicas do solo que o recebe, bem como o comportamento biogeoquímico dos metais pesados envolvidos. Diante disso, não é possível estabelecer uma solução genérica do material mais adequado para ser utilizado em áreas contaminadas.

Exemplo de comportamento distinto entre os metais pesados frente à adição de condicionadores orgânicos foi verificado no trabalho de Beesley et al. (2010), em que os autores avaliaram a aplicação de resíduos de jardinagem e biocarvão em um solo contaminado. Os resultados mostraram que as concentrações de As e de Cu na solução

do solo aumentaram trinta vezes quando se utilizou o biocarvão e o resíduo de jardinagem, enquanto que as concentrações de Zn e Cd foram reduzidas substancialmente.

Farrell e Jones (2010) também testaram a aplicação de resíduos orgânicos urbanos em um solo ácido contaminado com As, Cu, Pb e Zn. Como resultado, constataram que o uso desses resíduos reduziu a concentração desses elementos em solução (exceto para o As), além de ter aumentado o pH e a disponibilidade de nutrientes, tornando o solo mais favorável ao estabelecimento de plantas. No trabalho realizado por Kiikkilä et al. (2001), também foi verificado que a aplicação de resíduo orgânico urbano misturado com resíduos de serragem de madeira foi capaz de reduzir o teor de metais pesados na solução do solo.

Frente à multiplicidade de comportamentos observados advindos da adição de compostos orgânicos em solos contaminados com metais pesados e dada a grande variedade de resíduos disponíveis, é frequente a realização de pesquisas que buscam investigar a eficácia de diferentes compostos orgânicos na remediação de áreas contaminadas e compreender os mecanismos que governam a disponibilidade dos metais após o solo receber condicionadores de fontes distintas. Assim, é importante que se avalie a capacidade de imobilização dos metais pesados, bem como a redução da toxicidade proporcionada por eles (SAEBO; FERRINI, 2006).

Com vistas a otimizar o processo de imobilização de metais pesados por resíduos orgânicos, tratamentos que potencializem características que favoreça a adsorção de metais (aumente grupos funcionais ativos, superfície específica, etc.) têm sido aplicados aos resíduos para gerar subprodutos que sejam mais eficazes. Este é o caso da realização da pirólise para produzir o biocarvão, material estável, com tendência a ser alcalino e contendo elevada superfície específica.

4.2. Biocarvão na remediação de solos contaminados com metais pesados

Embora o biocarvão se assemelhe visualmente ao carvão, o método de obtenção desses materiais se distingue pelo fato de o biocarvão ser produzido em uma atmosfera com pouco oxigênio e até mesmo em sua ausência, sob temperaturas relativamente baixas, entre 300 a 700 °C (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Como resultado, obtêm-se um material parcialmente carbonizado (proporções variáveis de matéria orgânica carbonizada e amorfa), poroso, de baixa densidade e rico em material carbonáceo (BEESLEY et al., 2011). De acordo com Yin Chan e Xu (2009), o conteúdo de carbono desse material pode superar 90 % a depender da matéria prima utilizada e da temperatura de pirólise.

Esse tratamento térmico é capaz de conferir propriedades características ao biocarvão, tais como elevada superfície específica, matriz orgânica estável rica em compostos aromáticos (Figura 1), podendo apresentar alta carga de superfície e grupos funcionais que permitem aumentar a capacidade de retenção de água no solo, incrementar a CTC e adsorver contaminantes orgânicos e inorgânicos (ANAWAR et al., 2015).

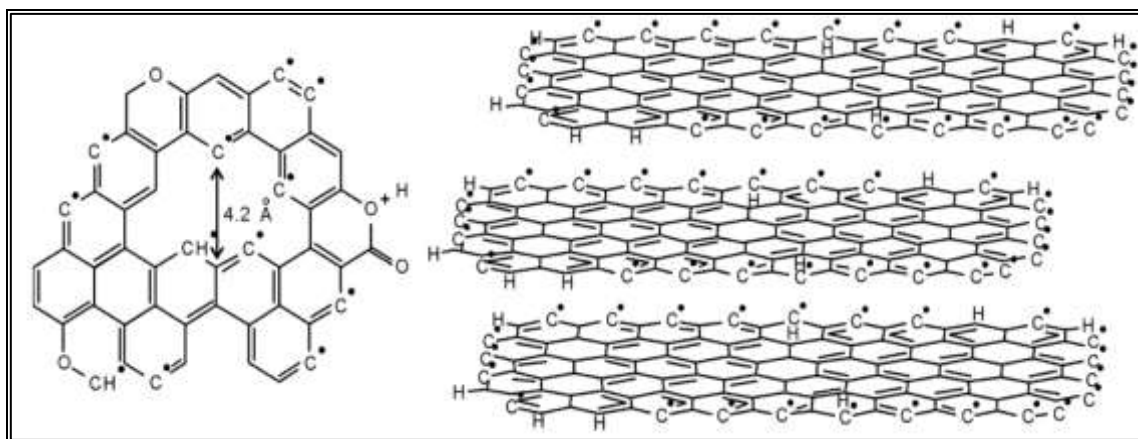


Figura 1. Estrutura molecular do biocarvão. Fonte: Bourke et al., 2007.

A depender da umidade da matéria prima empregada, o processo de produção do biocarvão é capaz de gerar mais energia que aquela empregada em sua produção, representando um saldo energético positivo, o que indica a possibilidade de utilização desse material como uma matriz energética alternativa complementar (LEHMANN, 2007). Segundo a *International Biochar Initiative Organization*, há uma perspectiva de que em 2050, aproximadamente 80 % dos resíduos agroflorestais sejam convertidos em biocarvão e que a energia gerada durante a pirólise substitua parte daquela advinda do carvão.

A forma como a pirólise é conduzida (temperatura, duração, taxa de aquecimento, etc.), bem como a natureza da matéria-prima empregada, são fatores que influenciam a composição química e o arranjo físico do biocarvão. As características químicas e físicas manifestadas são determinantes para identificar a potencialidade do uso do biocarvão para uma dada finalidade, bem como seu comportamento, interação e destino no ambiente (KOŁODYŃSKA et al., 2012).

O número de pesquisas que investiga os efeitos da aplicação do biocarvão no solo cresceu nos últimos anos e resultados positivos foram encontrados no que diz respeito à melhoria da fertilidade, redução na emissão de gases de efeito estufa - mediante o sequestro de C na estrutura do biocarvão -, incremento da atividade biológica, utilização como condicionador em solos salinos e em solos contendo teores elevados de metais

pesados, além da promoção de melhoria em propriedades físicas do solo, como retenção de água e estrutura (SOLAİMAN et al., 2015). Apesar dos resultados positivos, esses autores ressaltam a importância de que pesquisas mais direcionadas continuem sendo realizadas para ampliar o entendimento da aplicação desse tipo de condicionador em longo prazo nos mais diversos tipos de solos submetidos a diferentes práticas de manejo e condições climáticas.

O interesse por esse material peculiar se deu após as descobertas das Terras Pretas de Índio na Amazônia. As Terras Preta de Índio são manchas de solos com coloração escura, rica em material orgânico de alta estabilidade, com elevados teores de nutrientes e presença de artefatos de origem Pré-Colombiana. Essas áreas contrastam com as características dos solos tropicais circunvizinhos, que são pobres nutricionalmente e ácidos.

A estabilidade e o conseqüente acúmulo da matéria orgânica nessas áreas têm sido atribuídos ao biocarvão (*biochar*). Acredita-se que esse biocarvão seja de origem pirogênica e representa o resíduo da combustão incompleta de biomassa. Além do biocarvão, as Terras Pretas de Índio também receberam ossos de mamíferos e peixes, excrementos e cinzas (GLASER; BIRK, 2012).

A estabilidade do biocarvão é uma de suas características mais importantes. O tempo de permanência do biocarvão após sua adição no solo é governado pela umidade e temperatura local (STEINBEISS et al., 2009). A água é determinante nesse processo, pois é responsável por reações de dissolução, hidrólise, oxirredução e hidratação. Porém, a taxa com que essas reações ocorrem dependem do tipo de biocarvão e do pedoclima (ANAWAR et al., 2015). Pesquisas recentes têm demonstrado que o C presente na estrutura do biocarvão produzido a partir de madeira pode ter um tempo de residência que varia de 100 a 1000 anos (VERHEIJEN et al., 2010).

Pesquisas que investigam o emprego do biocarvão em programas de remediação são incipientes, no entanto, o interesse acerca desse material é crescente. No que diz respeito à recuperação de áreas degradadas, o biocarvão tem sido empregado em áreas de mineração, locais com drenagem ácida e em áreas com presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos (ANAWAR et al., 2015). O potencial do emprego do biocarvão como sequestrador de contaminantes inorgânicos também tem sido aplicado no tratamento de água e como barreira reativa para conter a movimentação de metais em aterros sanitários (PARANAVITHAN et al., 2016; BOGUSZ et al., 2015).

Os bons resultados obtidos na redução da disponibilidade de metais pesados em um solo contaminado têm sido atribuídos a um conjunto de mecanismos que atuam

simultaneamente, dentre os quais se destacam a elevação do pH, aumento da CTC e a complexação do metal com a matéria orgânica. Grupos funcionais carboxílicos, fenólicos e hidroxil contribuem na coordenação de metais pesados catiônicos na superfície do biocarvão (KOŁODYŃSKA et al., 2016).

Como discutido anteriormente, a natureza da matéria prima, temperatura de pirólise e taxa de aquecimento influenciam diretamente nas características do biocarvão produzido. Dessa forma, pesquisas que colaborem para determinar qual tipo de matéria-prima e taxa de aquecimento é ideal para obtenção de um biocarvão com características finais pré-estabelecidas para ser empregado na finalidade almejada são necessárias. Esses resultados são cruciais para otimização do processo de produção de biocarvão, além de possibilitar identificar qual é o processo e material que deve ser pirolizado para ser empregado nas mais diversas propostas (PELLERA; GIDARAKOS, 2015).

Para solos tropicais, altamente intemperizados e com baixa CTC, o emprego do biocarvão se apresenta como uma alternativa promissora para aumentar a capacidade de retenção de metais pesados e reduzir o risco de lixiviação desses contaminantes (MELO et al., 2016).

A utilização do biocarvão, dada a sua longevidade, é vantajosa quando comparada aos demais resíduos orgânicos aplicados ao solo, uma vez que ele reduz a possibilidade de acumulação de metais pesados decorrente de aplicações sequenciais exigidas por outros resíduos (LEHMANN; JOSEPH, 2009), como no caso do lodo de esgoto. Além disso, o emprego de um condicionador, cuja matriz seja estável, garante uma maior durabilidade no sequestro do metal, visto que, a rápida decomposição de matéria orgânica promove a liberação de metais a ela associados (WARREN; HAACK 2001).

Hossain et al. (2011) avaliaram propriedades agronômicas e a disponibilidade de metais pesados no biocarvão produzido a partir de lodo de esgoto em diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 700 °C). Os autores reportaram que o aumento de temperatura foi acompanhado pelo aumento da concentração de alguns elementos (Zn, Pb, Ni e Cd). No entanto, esse aumento não implicou em maior disponibilidade dos mesmos. Este efeito foi constatado a partir da extração dos metais realizada com DTPA, cujos resultados demonstraram que a disponibilidade de todos elementos nos biocarvões (em diferentes temperaturas) foi reduzida quando comparada com a do lodo de esgoto in natura.

Além de reduzir a disponibilidade de metais pesados, outro ponto positivo de se produzir biocarvão a partir de lodo de esgoto é a eliminação de patógenos e redução do seu volume, minimizando os custos com o transporte desse resíduo. Dessa forma, a

combustão incompleta pode ser uma alternativa para auxiliar no gerenciamento do lodo de esgoto e aumentar as suas potencialidades de reutilização (HOSSAIN et al., 2011).

Fellet et al. (2011) investigaram a aplicação de quatro doses de biocarvão (0, 1, 5 e 10 %) em uma área de rejeito de mineração contaminada com metais pesados. Os resultados demonstraram que houve aumento da CTC, pH e capacidade de retenção de água com o aumento das doses utilizadas. Em contrapartida, a lixiviação de Cd, Pb, Zn e Ti reduziu com o aumento das doses aplicadas.

Estudos recentes têm apontado que o biocarvão é um material promissor e de baixo custo para ser empregado como condicionador em áreas contaminadas, pois ao mesmo tempo em que aumentam a sorção de metais, ele também reduz a dessorção (PELLERA; GIDARAKOS, 2015). No entanto, dado sua precoce descoberta, os estudos realizados que demonstrem a efetividade desse material em longo prazo são limitados. Logo, generalizações que afirmem a efetividade desse material devem ser usadas com cautela e ponderação (HOUBEN et al., 2013).

5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Dentre os métodos disponíveis para remoção de metais pesados presentes em solução, destacam-se a adsorção, troca catiônica, ultrafiltração, osmose reversa e precipitação química, sendo que a adsorção é a opção mais simples e efetiva (SARI; TUZEN, 2014).

A adsorção é o processo de acúmulo de espécies químicas na interface entre a fase sólida e a solução adjacente, que pode ser um meio aquoso ou gasoso. De acordo com Sposito (1989), nesse processo se denomina adsorbato as espécies que se acumulam na interface; adsorvente a superfície onde a adsorção ocorre; e adsorvito o íon ou substância em solução que tem potencial de ser adsorvido na interface.

Por outro lado, o termo sorção geralmente é empregado para descrever a penetração e dispersão inicial do adsorbato em uma matriz sólida que pode se dar via adsorção, absorção, incorporação em microporos, precipitação e formação de aglomerados (NAYLOR, 1989). Geralmente o termo sorção é empregado quando há incerteza de qual é o mecanismo que de fato está agindo no processo de remoção dos íons da solução.

A Isoterma de Langmuir, cujo ajuste matemático é descrito de acordo com a Equação 4, é o modelo mais utilizado para descrever a adsorção de um soluto, pois através

dela é possível estimar a capacidade máxima de adsorção da substância de interesse em uma dada matriz.

$$q = \frac{k b C_{eq}}{(1+bC_{eq})} \quad \text{Eq. 4}$$

em que: q é a quantidade de metal sorvido (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração do metal na solução no equilíbrio (mg L^{-1}); b é a capacidade máxima de sorção (mg g^{-1}) e k a constante relacionada com a energia de ligação do adsorbato no adsorvente (KUMAR; GAYATHRI, 2009)..

Embora esse modelo tenha sido originalmente desenvolvido para descrever a adsorção de gases em uma superfície sólida ideal (CAN et al., 2016), ele é amplamente aplicado em processos de adsorção envolvendo solo e biomateriais. O modelo de Langmuir é baseado em três premissas básicas: (1) a adsorção é limitada a uma monocamada; (2) todos os sítios de superfície acomodam um único átomo do adsorbato e possuem a mesma energia de ligação, que independe do grau de ocupação da superfície e; (3) não há interação entre os sítios de adsorção vizinhos.

Essas pressuposições não ocorrem na prática e, portanto, se apresentam como limitações desse ajuste. No processo de biossorção, por exemplo, a capacidade de adsorção da biomassa é afetada por diversos fatores, tais como: número de sítios disponíveis, acessibilidade desses sítios, comportamento químico manifestado por eles, concentração do adsorbato em solução, afinidade da superfície pelo metal de interesse e o tipo de ligação formada (FEBRIANTO et al., 2009; FONTES, 2012; VAREDA et al., 2016). No entanto, apesar de assumir condições ideais, o modelo de Langmuir é amplamente aplicado para prever a capacidade máxima de adsorção nesses materiais.

Alguns autores associam o ajuste dos dados experimentais dos modelos matemáticos a informações sobre o do tipo de mecanismo que age no processo de sorção, propriedades de superfície do adsorvente e grau de afinidade com o adsorbato (BULUT et al., 2008). No entanto, essas conclusões devem ser feitas com cautela, visto que esses modelos são empíricos, ou seja, baseados em dados experimentais e, portanto, não levam em consideração os mecanismos de reação que regem o processo de sorção, tal como ocorre com os modelos semiempíricos e mecanísticos (FONTES, 2012).

Outro modelo amplamente empregado para descrever a adsorção é o modelo de Freundlich, representado pela Equação 5. Ao contrário do que é previsto pelo modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich assume que a superfície de adsorção é heterogênea, contém sítios que manifestam energia de ligações distintas e a adsorção multicamada pode ocorrer (FENG et al., 2011).

$$q = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 5}$$

em que: q é a quantidade de metal sorvido (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração do metal na solução no equilíbrio (mg L^{-1}); K_f indica a capacidade relativa de adsorção do adsorvente, e n sugere a heterogeneidade dos sítios de adsorção na superfície do adsorvente. Para valores de n elevados, a isoterma tende a ser irreversível (SODRÉ, 2001; CAN et al., 2016).

A adsorção de metais pesados no solo é uma forma de torná-los indisponíveis e, dessa forma, reduzir os riscos que eles representam ao ambiente. Diante disso, o emprego dos modelos de Langmuir e Freundlich é útil para auxiliar na identificação de biossorventes capazes de serem empregados em projetos de mitigação de danos ambientais, no entanto, como dito anteriormente, esses modelos não levam em conta princípios termodinâmicos. Assim, informações mais precisas podem ser obtidas ao conciliar os resultados dos ensaios de adsorção com os de cinética.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, K.; BHATTI, I.A.; MUNEEER, M.; IQBAL, M.; IQBAL, Z. Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media by calcium carbonate as an adsorbent. **International Journal of Chemical and Biochemical Sciences**, v.2, p.48-53. 2012.

ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils, second ed., Blackie Academic & Professional, London, NY, 1995.

ANAWAR, H.M.; AKTER, F.; SOLAIMAN, Z.M.; STREZOV, V. Biochar: An Emerging Panacea for Remediation of Soil Contaminants from Mining, Industry and Sewage Wastes. **Pedosphere**, [s.l.], v.25, n. 5, p.654-665, out. 2015.

ANJU, M.; BANERJEE, D. K. Associations of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential extractions. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.176, n.1-4, p.67-85, 2010.

APPEL, C.; MA, L. Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils. *Journal of Environmental Quality*, v.31, p.581-589, 2002.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], v.4, n.4, p.361-377, 2011.

BERNAL, M.P.; CLEMENTE, R.; WALKER, D.J. The role of organic amendments in the bioremediation of heavy metal-polluted soils. In: Gore, R.W. (Ed.), *Environmental Research at the Leading Edge*. **Nova Science Publishers Inc**, New York, p.1-57. 2007.

BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J.L. 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**. Liverpool, p.2282-2287. 2010.

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**, v.159, p.3269-3282, 2011.

BESOAIN, E. *Mineralogía de arcillas de suelos*. San José, Costa Rica, Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura, 1205p., 1985.

BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P.; DOBROWOLSKI, R. Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.196, p.540-549, 2015.

BOLAN, N.S.; DURAISAMY, V.P. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies, **Australian Journal of Soil Research**, v.41, p.533-555. 2003.

BOLAN, N.S.; CHOPPALA, G.; KUNHIKRISHNAN, A.; PARK, J.; NAIDU, R. Microbial transformation of trace elements in soils in relation to bioavailability and remediation. In: Whitacre MD, editor. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. New York, NY: Springer New York; p.1-56, 2013.

BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; KUMPIENE, J.; PARK, J.; MAKINO, T.; KIRKHAM, M.B.; SCHECKEL, K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.266, p.141-166, 2014.

BULUT, E.; OZACAR, M.; AYHAN SENGIL, I. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.115, p.234-246, 2008.

CAN, N.; ÖMÜR, B.C.; ALTDNDAL, A. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s.l.], v.237, p.953-961, 2016.

CASAGRANDE, J.C.; JORDÃO, C.B.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Copper desorption in a soil with variable charge. **Scientia Agricola**, v.61, p.196-202, 2004.

DENG, Y.; DIXON, J.B. Soil Organic Matter and Organic-Mineral Interactions. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**, Soil Science Society of America, [s.l.], p.69-107, 2002.

FARRELL, M.; JONES, L.D. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**. Gwynedd, v.175, p.575-582, 2010.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N.; SUNARSO, J.; Ju, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 162, n.2-3, p.616-645, 2009.

FELLET, G.; MARCHIOL, L.; VEDOVE, G.D.; PERESSOTTI, A. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. **Chemosphere**, Unide, n.83, p.1262-1267, 2011.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.185, n.1, p.49-54, 2011.

FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, [s.l.], v.18, n.6, p.795-804, 2003.

FONTES, M.P.F.; ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, [s.l.], v.63, n.6, p.589-608, 2006.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationship with specific area and mineralogy. **Geoderma**, v.72, p.37-51, 1996.

GILLER, K.; WITTER, E.; MCGRATH, S.P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, [s.l.], v.30, n.10-11, p.1389-1414, 1998.

GIUSQUIANI, P.L.; CONCEZZI, L.; BUSINELLI, M.; MACCHIONI, A. Fate of Pig Sludge Liquid Fraction in Calcareous Soil: Agricultural and Environmental Implications. **Journal of Environment Quality**, [s.l.], v.27, n.2, p.364-371, 1998.

GLASER, B.; BIRK, J.J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v.82, p.39-51, 2012.

GUO, G.; ZHOU, Q.; MA, L.Q. Availability and Assessment of Fixing Additives for The *in Situ* Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s.l.], v.116, n.1-3, p.513-528, 2006.

HAO, L.; TIAN, M.; ZHAO, X.; ZHAO, Y.; LU, J.; BAI, R. Spatial distribution and sources of trace elements in surface soils, Changchun, China: Insights from stochastic models and geostatistical analyses. **Geoderma**, [s.l.], v.273, p.54-63, 2016.

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

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K.Y; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.223-228, 2011.

HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. **Chemosphere**, [s.l.], v.92, n.11, p.1450-1457, 2013.

JAISHANKAR. M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.B.; BEEREGOWDA, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, [s.l.], v.7, n.2, p.60-72, 2014.

JAMES, R.O.; HEALY, T.W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide – water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 40, n.1, p.65-81, 1972.

KABATA-PENDIAS A. Trace elements in soils and plants. 4th Edition. CRC Press; 2011.

KHAOKAEW, S.; CHANEY, R.L.; LANDRO, G.; GINDER-VOGEL, M.; SPARKS, D.L. Speciation and Release Kinetics of Cadmium in an Alkaline Paddy Soil under Various Flooding Periods and Draining Conditions. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v.45, n.10, p.4249-4255, 2011.

KHALID, S.; SHAHID, M.; NIAZI, N.K.; MURTAZA, B.; BIBI, I.; DUMAT, C.A. comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, [s.l.], p.1-19, 2016.

KHOKHOTVA, O.; WAARA, S. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.173, n.1-3, p.689-696, 2010.

KIIKKILÄ, O.; PERKIÖMÄKI, J.; BARNETTE, M.; DEROME, J.; PENNANEN, T.; TULISALO, E.; FRITZE, H. In situ bioremediation through mulching of soil polluted by a copper nickel smelter, **Journal Environmental Quality**, v.30, p.1134-1143, 2001.

KOŁODYŃSKA, D.; WNETRZAK, R.; LEAHY, J.J.; HAYES, M.H.B.; KWAPIŃSKI, W.; HUBICKI, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v.197, p.295-305, 2012.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of Sorption and Desorption Studies of Heavy Metal Ions From Biochar and Commercial Active Carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], p.1-7, 2016.

KUMAR, P.S; GAYATHRI, R. Adsorption of Pb²⁺ ions from aqueous solutions onto bael tree leaf powder: isotherms, kinetics and thermodynamics study. **Journal of Engineering Science and Technology**, v.4, n.4, p.381-399, 2009.

LAMY, I.; BOURGEOIS, S.; BERMOND, A. Soil Cadmium Mobility as a Consequence of Sewage Sludge Disposal. **Journal of Environment Quality**, [s.l.], v.22, n.4, p.731-737, 1993.

LEHMANN, J. "Bio-energy in the black" **Frontiers in Ecology and the Environment**, vol.5, p.381-387, 2007.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: An introduction. In: Lehmann, J.; Joseph, S. (ed). **Biochar for environmental management: Science and Technology**. 1. ed, Londres: Earthscan, p.4-18, 2009.

LEGUIZAMO, M.A.O.; GÓMEZ, W. D.F.; SARMIENTO, M.C.G. Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals, spotlight on wetlands — A review. **Chemosphere**, [s.l.], p.1-18, 2016.

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

MAHIMAIRAJA, S.; BOLAN, N.S.; ADRIANO, D.C.; ROBINSON, B. Arsenic Contamination and its Risk Management in Complex Environmental Settings. **Advances in Agronomy**, [s.l.], p.1-82, 2005.

McBRIDE, M.B. Surface chemistry of soil minerals. *In: Minerals in soil environments* DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). Soil Science Society of America, p.35-88, 1989.

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

McBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J.J.; SAUVE, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. **Soil Science**, v.162, p.487-500, 1997.

MELO, L.C.A.; PUGA, A.P.; COSCIONE, A.R.; BEESLEY, L.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar. **Journal of Soils and Sediments**, [s.l.], v.16, n.1, p.226-234, 2016.

MELLIS, E.V.; CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R.; da CRUZ, M.C.P.; de CAMARGO, O.A. Sorption of Heavy Metal in Tropical Soils. *In: SELIM, H. Magdi (Ed.). Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media*. New York: Taylor & Francis Group. Cap. 6. p.171-214, 2013.

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V. de A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H. de F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, [s.l.], v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MOLLON, L.C.; NORTON, G.J.; TRAKALB, L.; MORENO-JIMENEZC, E.; ELOUALIC, F.Z.; HOUGHE, R.L.; BEESLEY, L. Mobility and toxicity of heavy metal(loid)s arising from contaminated wood ash application to a pasture grassland soil. **Environmental Pollution**, [s.l.], v.218, p.419-427, 2016.

MOREIRA, C.S.; ALLEONI, L.R.F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. **Scientia Agricola**, [s.l.], v.67, n.3, p.301-307, 2010.

NANNONI, F.; PROTANO, G. Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy). **Science of The Total Environment**, [s.l.], v.568, p.1-10, 2016.

NAYLOR T. 20 — Permeation Properties A2 — Allen, Geoffrey. In: Bevington JC, editor. **Comprehensive polymer science and supplements**. Amsterdam: Pergamon; p.643-68, 1989.

PANDEY, A.K.; PANDEY, S.D.; MISRA, V. Stability Constants of Metal–Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v.47, n.2, p.195-200, 2000.

PARANAVITHAN, G.N.; KAWAMOTO, K.; INOUE, Y.; SAITO, T.; VITHANAGE, M.; KALPAGE, C.S.; HERATH, G.B.B. Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ onto coconut shell biochar and biochar-mixed soil. **Environmental Earth Science**, [s.l.], v.75, n.6, p.473-484. 2016.

PELLERA, F.; GIDARAKOS, E. Effect of dried olive pomace – derived biochar on the mobility of cadmium and nickel in soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v.3, n.2, p.1163-1176, 2015.

PÉREZ-DE-MORA, A.; ORTEGA-CALVO, J.J.; CABRERA, F.; MADEJÓN, E. Changes in enzyme activities and microbial biomass after “in situ” remediation of a heavy metal contaminated soil. **Applied Soil Ecology**. v.28, p.125-137, 2005.

RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Science**, [s.l.], v.180, n.2, p.169-181, 2011.

RIEUWERTS, J.S. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. **Chemical Speciation and Bioavailability**, [s.l.], v.19, n.2, p.75-85, 2007.

ROBERTS, D.; NACHTEGAAL, M.; SPARKS, D.L. Speciation of Metals in Soils. In: TABATABAI, M.A.; SPARKS, D.L. **Chemical Processes in Soils**. Wisconsin: Soil Science Society of America Book Series, p.619-654, 2005.

ROSS, S.M. Toxic metals in Soil-plant Systems, Wiley, Chichester, 1994.

SAEBO, A., FERRINI, F. The use of compost in urban green areas – A review for practical application. **Urban Forestry & Urban Greening**. v.4, p.159-169, 2006.

SARI, A.; TUZEN, M. Cd (II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. **Applied Clay Science**, [s.l.], v.88-89, p.63-72, 2014.

SAUVÉ, S.; PARKER, D.R. Chemical Speciation of Trace Elements in Soil Solution. In: TABATABAI, M.A.; SPARKS, D.L. **Chemical Processes in Soils**. Wisconsin: Soil Science Society of America Book Series, p.655-688, 2005.

SCHNITZER, M. Organic-inorganic interactions in soils and their effects in soil quality. *in* **Environmental Impact of Soils Component Interactions**, ed. by P. M. Huang, J. Berthelin, J. M. Bollag, W. B. McGill, A. L. Page. P.3-19, Lewis Publishers Boca Raton, 1995.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: Minerals in soil environments. DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, p. 379-438, 1989.

SHAHID, M.; PINELLI, E.; DUMAT, C. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.219-220, p.1-12, 2012.

SHAHID, M.; AUSTRUY, A.; ECHEVARRIA, G.; ARSHAD, M.; SANAULLAH, M.; ASLAM, M.; NADEEM, M.; NASIM, W.; DUMAT, C. EDTA-Enhanced Phytoremediation of Heavy Metals: A Review. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, [s.l.], v. 23, n. 4, p. 389-416, 2014.

SIEBERS, N.; KRUSE, J.; LEINWEBER, P. Speciation of Phosphorus and Cadmium in a Contaminated Soil Amended with Bone Char: Sequential Fractionations and XANES Spectroscopy. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s.l.], v.224, n.5, p.1564-1578, 2013.

SINGH, O.V.; LABANA, S.; PANDEY, G.B.R.; JAIN, R.K. Phytoremediation: an overview of metal ion decontamination from soil. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 61, p.405-412, 2003.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, [s.l.], v.24, n.3, p.324-330, 2001.

SOLAIMAN, Z.M.; ANAWAR, H.M. Application of Biochars for Soil Constraints: Challenges and Solutions. **Pedosphere**, [s.l.], v.25, n.5, p.631-638, 2015.

SONG, Q.J.; GREENWAY, G.M. A study of the elemental leachability and retention capability of compost. **Journal of Environmental Monitoring**, v.6, p.31-37, 2004.

SPOSITO, G. The Surface Chemistry of Soils. **Oxford University Press**, New York, 234p., 1984.

SPOSITO, G. The Chemistry of Soils. **Oxford University Press**, New York, 277p., 1989.

SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v.290, n.1, p.28-38, 2005.

STEINBEISS, S.; GLEIXNER, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. **Soil Biology and Biochemistry**, [s.l.], v.41, n.6, p.1301-1310, 2009.

YIN CHAN, K.; XU, Z. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), **Biochar for Environmental Management**. Earth-scan, U.S.A., 2009.

VAN HERWIJNEN, H.R.; HUTCHINGS, T.R.; AL-TABBAA, A.; MOFFAT, A.J.; JOHNS, M.L.; OUKI, S.K. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. **Environmental Pollution**, v.150, p.347-354, 2007.

VAREDA, J.P.; VALENTE, A.J.M.; DURÃES, L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v.237, p.28-42, 2016.

VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils. *Chemosphere*, [s.l.], v. 119, p. 190-198, 2015.

VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Effect of ageing on the availability of heavy metals in soils amended with compost and biochar: evaluation of changes in soil and amendment properties. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v.23, n.20, p.20619-20627, 2016.

VERHEIJEN, F.; JEFFERY, S.; BASTOS, A.C.; VAN DER VELDE, M.; DIAFAS, I. Biochar Application to Soils – A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. EUR 24099 EN. **Office for the Official Publications of the European Communities**, Luxembourg, 2010.

VOGL, J.; HEUMANN, K.G. Determination of heavy metal complexes with humic substances by HPLC/ICP-MS coupling using on-line isotope dilution technique. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 359, n. 4-5, p. 438-441, 1997.

WANG, X.; CHEN, X.; LIU, S.; GE X. Effect of molecular weight of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper to lettuce. **Journal of Environmental Sciences**, [s.l.], v.22, n.12, p.1960-1965, 2010.

WARREN, L.A.; HAACK, E.A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. **Earth-science Reviews**, [s.l.], v.54, n.4, p.261-320, 2001.

WHALEN, J.K.; HU, Q.; LIU, A. Compost applications increase water-stable aggregates in conventional and no-tillage systems. **Soil Science Society of America Journal**, v.67, p.1842-1847, 2003.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E CAPACIDADE DE SORÇÃO DE Cd²⁺, Pb²⁺ E Zn²⁺ EM RESÍDUOS ORGÂNICOS E SEUS BIOCARVÕES

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as alterações que a pirólise conduzida a 500°C causou no lodo de esgoto (LE), lodo primário (LP) e secundário (LS) de celulose e no bagaço de cana (BC), bem como esse tratamento afetou a sorção de metais. Após a pirólise foi constatado o incremento no teor de macronutrientes e de metais pesados em todos os biocarvões, a superfície específica aumentou em média seis vezes, houve incremento do teor de cinzas acompanhado do aumento no pH e volatilização de N e O, culminando em um produto mais hidrofóbico e com menor CTC. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram empregados para avaliar a sorção. No geral, ambos apresentaram bons ajustes e sugeriram que a sorção de Cd, Pb e Zn é favorável em todos os bioissorventes. As capacidades máximas de sorção foram maiores para o LE e LS e o Pb foi o metal sorvido em maior quantidade, seguido pelo Cd²⁺ e Zn²⁺. Os biocarvões apresentaram capacidades de sorção menores que seus materiais de origem, no entanto, a energia de ligação com os metais foi maior, sugerindo uma estabilidade maior quando comparada com os resíduos *in natura*. Elevados valores de capacidade máxima de sorção foram obtidos, no entanto, a especiação química realizada com o Visual Minteq indicou a ocorrência de precipitação dos cátions bivalentes na forma de fosfato, sulfato, carbonato e hidróxido. O emprego dos bioissorventes estudados com vistas à imobilização de Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ no solo parece ser viável, contudo, a estabilidade de compostos como carbonatos, sulfatos e fosfatos pode não ser estável nas condições de pH apresentadas por solos tropicais, indicando a necessidade de estudos em campo para determinar a durabilidade da eficácia do tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: metais pesados, bioissorventes, capacidade máxima de sorção.

ABSTRACT

This work investigated the changes that the pyrolysis conducted at 500 ° C caused in the sewage sludge (LE), primary (LP) and secondary (LS) cellulose sludge and in sugarcane bagasse (BC), as well as this treatment affected the sorption of Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺. After pyrolysis, the macronutrients and heavy metals contents increased in all biochars, the surface area increased six times, an increase in ash content was accompanied by an increase in pH, during the pyrolysis happened a volatilization of N and O, culminating in biochar more hydrophobic and with lower CTC in comparison with the raw materials. The Langmuir and Freundlich models were used to evaluate sorption. In general, both presented good adjustments and they suggested that the sorption of Cd, Pb and Zn is favorable in all biosorbents. The maximum sorption capacities were higher for the LE and LS and Pb was the metal sorbed in higher amount, followed by Cd²⁺ and Zn²⁺. The biochars had lower sorption capacities than their source materials, however, the binding energy with the metals was higher, suggesting a greater stability when compared with the raw materials. High sorption capacity values were obtained, however, the chemical fractionation study carried out with Visual Minteq indicated the occurrence of precipitation of the bivalent cations in the form of phosphate, sulphate, carbonate, and hydroxide. The use of the studied biosorbents for the immobilization of Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ in the soil seems to be feasible, however, the stability of compounds such as carbonates, sulfates, and phosphates may not be stable under the pH conditions presented by tropical soils, indicating the need for field studies to determine the durability of treatment efficacy.

Keywords: Sorption, heavy metals, biochar, organic wastes.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de solos por metais pesados é um problema que preocupa a sociedade devido à possibilidade de o solo transferir esses contaminantes para água, ar e seres vivos. Diante disso, alternativas que visem eliminar ou reduzir a mobilidade e disponibilidade desses elementos tóxicos no solo têm sido amplamente estudadas (BEESLEY et al. 2014; FINŽGAR et al., 2006; HOUBEN et al., 2013; NAVARRO, 2012; PUGA et al., 2015; RIBEIRO-FILHO et al., 2001), principalmente aquelas que sejam economicamente viáveis, tecnicamente aceitáveis e ambientalmente seguras.

Nesse contexto, o emprego de estratégias de recuperação *in situ*, baseadas na utilização de resíduos orgânicos e biocarvão, tem despertado interesse. Esses materiais podem remover os metais pesados presentes na solução via sorção, que é considerado o principal processo químico envolvido na retenção desses elementos com os constituintes do solo (ANTONIADIS et al., 2007).

Adicionalmente, eles podem diluir a concentração do contaminante, melhorar a fertilidade e propriedades físicas do solo e aumentar a atividade biológica. Esses materiais se apresentam como alternativa de baixo custo e atrativa do ponto de vista ambiental, pois, ao mesmo tempo em que resíduos de processos produtivos são reaproveitados, há a redução da demanda de áreas para a disposição final dos mesmos (PARK et al., 2011; VENEGAS, VIDAL, 2015).

Os mecanismos que atuam no processo de sorção podem variar de acordo com as características do metal, da superfície do adsorvente e condições do meio (pH, força iônica, etc.). Assim, pode-se ter a ocorrência de precipitação, complexação com grupos carboxílicos e fenólicos, atração eletrostática e adsorção específica (AHMED et al., 2016; KOMÁREK et al., 2013; TAN et al., 2015).

Tanto resíduos orgânicos quanto biocarvões possuem características que propiciam a retenção de metais. A depender da origem do material, eles podem conter elevada CTC, contam com a presença de grupos carboxílicos, fenólicos e álcoois que podem complexar metais e, quando adicionados ao solo, podem aumentar o pH e promover a precipitação desses cátions (TANG et al., 2013). Além disso, o biocarvão possui elevada área de superfície específica e porosidade, fato que aumenta a área de interação com o metal e pode favorecer a adsorção (ANAWAR et al., 2015).

Embora muitos estudos apontem a efetividade do biocarvão e dos resíduos orgânicos em imobilizar metais pesados nos solos (MÉNDEZ et al., 2012; PUGA et al., 2015), outros afirmam que a adição desses condicionadores pode aumentar a disponibilidade de alguns desses elementos (BEESLEY et al., 2010; NAVARRO, 2012), sendo necessários estudos específicos quanto aos biocarvões e os metais de interesse.

Para compreender o potencial de um dado material em adsorver metais pesados é fundamental relacionar a eficiência de adsorção com as propriedades do material e do metal alvo (SUN et al., 2014). A partir de então é possível determinar quais características são relevantes para promover a sorção de metais e, assim, estabelecer se dado material possui potencial em ser utilizado como condicionador no solo.

A hipótese deste trabalho é que resíduos orgânicos e biocarvões possuem potencial de remover metais pesados da solução via sorção, sendo que a capacidade de

sorção é afetada pelas propriedades físico-químicas dos materiais. Assim, o presente trabalho tem como objetivo relacionar as propriedades dos resíduos e biocarvões com o desempenho em sorver Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Resíduos orgânicos e biocarvões

Para avaliar o potencial de imobilizar metais pesados, trabalhou-se com resíduos oriundos de atividades dos setores agrícola, industrial e de saneamento. Os resíduos investigados foram: lodo de esgoto, lodo primário do tratamento de celulose, lodo secundário do tratamento de celulose, bagaço de cana-de-açúcar e seus respectivos biocarvões. Os resíduos orgânicos e seus respectivos biocarvões serão aqui denominados biossorbentes.

O bagaço de cana foi obtido na Usina Jatiboca, município de Urucânia-MG, que produz álcool e açúcar. O lodo do tratamento de esgoto doméstico foi coletado em Viçosa-MG, na unidade de tratamento situada no bairro Viroleira. A estação é composta por um reator UASB (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) e um Biofiltro Aerado Submerso (BAS). Os lodos do tratamento do efluente da indústria de papel e celulose (Figura 1) foram coletados na unidade da CENIBRA (Celulose Nipo-Brasileira S/A) situada no Distrito de Perpétuo Socorro (Belo Oriente) - MG. O lodo primário é composto basicamente de fibra de celulose e foi coletado após o gradeamento, unidade destinada à remoção de material grosseiro. O lodo secundário foi coletado na unidade de tratamento biológico por Lodos Ativados, após a decantação e desaguamento em prensa.

A conversão dos resíduos em biocarvão seguiu a metodologia utilizada por Hossain et al. (2011) e Park et al. (2011), sendo realizada em forno tipo mufla adaptado com seis câmaras (Figura 2), cuja finalidade é reduzir a concentração de oxigênio no ambiente de pirólise. Os resíduos foram secos a temperatura ambiente, peneirados em malha de 2 mm, homogenizados e, em seguida, transferidos para os cilindros e encaminhados para a mufla. A pirólise foi realizada com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até se atingir a temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi mantida por 1,5 h.



Figura 1. Sistema de lodos ativados da CENIBRA. (A) Tanque de aeração; (B) decantador; (C) prensa para desaguar o lodo secundário; (D) lodo primário.



Figura 2. Forno tipo mufla utilizado para realizar a pirólise dos resíduos orgânicos.

2.2. Caracterização dos biossorventes

Os resíduos orgânicos *in natura* foram secos a temperatura ambiente, peneirados em malha de 2 mm, homogeneizados e amostras foram retiradas para caracterização.

A caracterização química consistiu na determinação por via seca do teor total de C, H e N em analisador elementar Perkin-Elmer 2400 Series II CHNS/O, teor de N pelo método Kjeldahl, pH em água (relação amostra:água de 1:10), condutividade elétrica (proporção amostra:água de 1:10) e teores de P, K, Ca e Mg após digestão nítrico-perclórica (TEDESCO, et al., 1995). A dosagem de P foi realizada pelo método de Murphy e Riley (1962); K por espectrometria de emissão de chama; e Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica.

Os teores de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinados após digestão ácida pelo método EPA 3051-A. As amostras foram preparadas em triplicada e brancos foram adicionados para assegurar a ausência de contaminação.

Em decorrência do elevado teor de carbono dos materiais em estudo, as recomendações de segurança do método EPA 3051-A foram seguidas e trabalhou-se com amostras de 0,2 g. Após pesadas, as amostras foram transferidas para tubos de polímero de fluorcarbono e adicionou-se 9 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl). Posteriormente, os tubos foram mantidos semi-abertos por 16 h para que os gases da pré-digestão fossem eliminados, minimizando possível perda de amostra por excesso de pressão durante a digestão no micro-ondas.

A digestão foi realizada em micro-ondas (Multiwave ECO, Anton Paar) programado para atingir a temperatura de 175 °C em 5 min e mantê-la constante por mais 10 min. Após o resfriamento das amostras até temperatura ambiente, os extratos foram filtrados e a quantificação dos elementos foi realizada em um Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Induzido Acoplado, modelo PerkinElmer Optima 8300.

A CTC (capacidade de troca catiônica) dos biossorventes foi obtida pelo método utilizado por Song e Guo (2012). Para tanto, 0,5 g do material de interesse foi colocado em tubos tipo Falcon de 50 mL para agitar por 20 minutos com 40 mL de NH₄OAc 1 M. Após o período de agitação, a suspensão foi filtrada à vácuo e lavada duas vezes com 20 mL de NH₄OAc 1 mol L⁻¹. Com o intuito de remover o excesso de NH₄⁺, foram realizadas outras três lavagens com 30 mL de isopropanol. Posteriormente, o material retido no filtro foi enxaguado com quatro porções de 50 mL de uma solução de KCl 1 mol L⁻¹. O filtrado foi coletado em um balão de 250 mL e teve seu volume completado com água deionizada para então ter a concentração de NH₄⁺ determinada pelo método colorimétrico com fenato.

A umidade (Equação 1), matéria volátil (Equação 2) e cinzas (Equação 3) foram determinadas de acordo com a metodologia da *American Society for Testing and*

Materials (ASTM) D1762-84, tal como recomendado pela *International Biochar Initiative* (JINDO et al., 2014).

$$Umidade (\%) = \frac{massa_{seco\ ao\ ar} - massa_{105^{\circ}C}}{massa_{seco\ ao\ ar}} \times 100 \quad (Eq. 1)$$

$$Teor\ de\ Mat\eria\ Vol\atil (\%) = \frac{massa_{105^{\circ}C} - massa_{950^{\circ}C}}{massa_{105^{\circ}C}} \times 100 \quad (Eq. 2)$$

$$Teor\ de\ Cinzas (\%) = \frac{massa_{750^{\circ}C}}{massa_{105^{\circ}C}} \times 100 \quad (Eq. 3)$$

Também determinou-se o rendimento dos biocarvões, para tanto, dividiu-se a massa de biocarvão produzida após a pirólise, pela massa de resíduo *in natura* utilizada para produção do biocarvão.

A caracterização física consistiu na determinação da superfície específica pelo método de adsorção de nitrogênio – BET, conduzido a 77 K no Quantachrome NOVA 2200e, para tanto, os biocarvões e resíduos foram previamente moídos e passados na peneira de 200 mesh (0,074 mm). A morfologia dos bioissorventes, previamente metalizados com ouro, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio JEOL JSM – 6010LA.

2.3. Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos pelo método de batelada. Onze soluções eletrolíticas de NaNO₃ 0,01 mol L⁻¹ com concentrações monometálicas crescentes de nitrato de Cd²⁺, Zn²⁺ e Pb²⁺ (0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 e 10,0 mmol L⁻¹) foram preparadas com água ultrapura. O pH inicial das soluções, antes do contato com os bioissorventes, foi corrigido para 5,0 ± 0,1 mediante a adição de NaOH/HNO₃, com objetivo de evitar a precipitação dos íons metálicos (DIGN et al., 2016).

Em decorrência da elevada concentração de metais empregada nos ensaios de sorção, utilizou-se o *software* Visual MINTEQ 3.1 (ALLISON et al., 1991) para se certificar da não ocorrência de precipitação de metais na solução de entrada antes do contato com os bioissorventes. Para tanto, os dados das soluções eletrolíticas monometálicas de entrada (pH, concentração do metal e concentração de NaNO₃) foram

inseridos no *software* Visual Minteq que, por meio de interações baseadas nas constantes de equilíbrios das espécies envolvidas, certificou que não houve precipitação na faixa de concentração de metais utilizada neste trabalho. Adicionalmente, como forma de controle, todas as soluções tiveram as concentrações de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} determinadas antes de se iniciar os ensaios de adsorção, de forma a assegurar que a concentração utilizada correspondia àquela pré-estabelecida.

Para os ensaios de sorção, amostras de 0,5 g de cada biossorvente secos ao ar foram transferidas para tubos de polietileno de 50 mL. Em seguida, adicionou-se 20 mL da solução eletrolítica com concentrações crescentes e os tubos foram agitados em oscilador vertical a 60 rpm, onde permaneceram por 24 h a temperatura ambiente. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Após agitação, as amostras foram centrifugadas por 5 min a 3.000 rpm e filtradas. No filtrado foi aferido o pH e quantificou-se os metais de interesse (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}), alcalinidade, sulfato, fosfato e cloreto. As dosagens dos metais foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica (Agilent Technologies 200 Series AA). Para a determinação de fosfato e sulfato, as amostras foram filtradas em membranas de 0,45 μm e a leitura foi realizada no cromatógrafo iônico (DIONEX), equipado com coluna analítica (AS-11 DIONEX). A alcalinidade foi determinada pelo método APHA 2320 B (APHA, 2005), no qual a solução é titulada com ácido sulfúrico diluído até pH 4,5. Essas informações da composição da solução ao final do ensaio de sorção foram inseridas no *software* Visual Minteq para averiguar as espécies de metais formadas que estavam em equilíbrio com interface sólido-solução.

As concentrações de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} adsorvidas foram calculadas pela diferença entre a concentração inicial e final no sobrenadante. Os ajustes dos dados experimentais (concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida) foram realizados no Statistica 12.0[®] para que os parâmetros dos modelos de Langmuir (Equação 4) fossem obtidos por análises de regressão não linear.

$$q = k b C_e / (1 + bC_{eq}) \quad (\text{Eq. 4})$$

onde: q é a quantidade de metal adsorvido (mg g^{-1}); C_{eq} a concentração do metal na solução de equilíbrio (mg L^{-1}); b a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); k a constante relacionada com a energia de ligação do metal no solo (L mg^{-1}); K_f indica a capacidade relativa de adsorção do adsorvente, e n sugere a heterogeneidade dos sítios de adsorção na superfície do adsorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Propriedades dos biossorventes

A pirólise realizada a 550 °C proporcionou aumento de pH e todos os biocarvões apresentaram pH alcalino (Tabela 1). O LE e o BC, ambos com pH abaixo de seis na condição *in natura*, alcançaram pH acima de 7, sendo que o BC atingiu pH de 7,9 após a pirólise. O LS apresentou o menor aumento de pH (0,7 unidade de pH), enquanto que o maior ocorreu no LP (2,4 unidades de pH), cujo pH final foi 9,5.

Tabela 1. Variação dos valores de pH após a pirólise

	pH antes da pirólise	pH após pirólise	* Δ pH
Lodo de Esgoto	5,9 \pm 0,0	7,3 \pm 0,1	1,4
Lodo Primário	7,1 \pm 0,2	9,5 \pm 0,1	2,4
Bagaço de Cana	5,7 \pm 0,0	7,9 \pm 0,3	2,2
Lodo Secundário	7,3 \pm 0,0	8,0 \pm 0,1	0,7

*Diferença entre o pH final e inicial.

O aumento de pH após a pirólise é esperado e ele tende a ser mais acentuado para temperaturas mais elevadas (CHEN et al., 2011; DAI et al., 2017; WANG et al., 2015). Isso deve-se à perda de grupamentos ácidos, carboxílicos e fenólicos, bem como ao aumento do teor de cinzas e acúmulo de óxidos básicos (CHAN, XU, 2009; RONSSE et al., 2013). Durante a pirólise, cátions, a exemplo do Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺, são convertidos a óxidos e incorporados ao biocarvão na forma de cinzas, esses óxidos podem reagir com H⁺ e modificar o pH (NOVAK et al., 2009).

A natureza alcalina é reconhecida como um dos fatores que explicam a efetividade do biocarvão em imobilizar metais pesados (HOUBEN et al., 2013). Uma vez adicionado ao solo, a dissolução desses compostos promove um efeito neutralizante, elevando o pH. No entanto, em solos tropicais, esse efeito tende a ser reversível em longo prazo (HOUBEN et al., 2013). Diante disso, compreender o poder de neutralização dos biocarvões traz implicações práticas sobre o quanto esse material é capaz de resistir à alteração de pH do meio e assegurar a imobilização do metal.

Melo et al. (2016) avaliaram a adsorção e dessorção de Cd²⁺ e Pb²⁺ em solos intemperizados brasileiros após a adição de biocarvão. Os resultados apontaram um

aumento na capacidade de adsorção desses elementos, porém o processo foi reversível quando o pH do solo foi reduzido a 4,9, sugerindo que a redução do pH que ocorre naturalmente com o tempo, demande reaplicação periódica de biocarvão para assegurar a eficácia da imobilização.

Por outro lado, no trabalho de campo conduzido durante 5 anos por Cui et al. (2016), observou-se que o solo tratado com biocarvão, mesmo após esse período, apresentou pH acima daquele medido no tratamento controle e que o condicionador foi eficiente em reduzir a disponibilidade de Pb^{2+} e Cd^{2+} durante todo o período avaliado.

O rendimento (Tabela 2), razão entre a massa de biocarvão produzida em relação à massa de matéria prima pirolisada, foi menor para o LP e BC (21 e 26 %, respectivamente). Ao passo que o LE e o LS, cuja matriz possui maior teor de inorgânicos (Tabela 3 e 4), apresentaram rendimentos de 54 e 33 %, respectivamente. A degradação da celulose e da hemicelulose, constituintes do LP e do BC, que ocorre entre 315 a 400 °C e 280 a 500 °C, respectivamente (REHRAH et al., 2016), auxiliam no entendimento do menor rendimento apresentado pelo LP e BC.

A condutividade elétrica (CE) dos resíduos orgânicos foi variável (Tabela 2), sendo que o LE e o LS apresentaram os maiores valores: 1.690 e 888 $\mu S\ cm^{-1}$, respectivamente. Para o LP e o BC a CE foi 93 e 90 % menor que a do LE. Os maiores valores de CE verificados no LE e no LS são atribuídos à maior ocorrência de material inorgânico nesses resíduos (Tabela 3 e 4), inclui-se aqui nutrientes (Joseph et al., 2010) e metais pesados.

A pirólise reduziu a CE em todos os resíduos, exceto para o LP. Verificou-se decréscimo de 31, 30 e 72 % no LE, BC e LS, respectivamente. Enquanto que para o LP houve aumento de 171 %. Redução de CE após a pirólise de lodo de esgoto e de resíduo de suinocultura também foi reportada em trabalhos anteriores (CANTRELL et al., 2012; HOSSAIN et al., 2011), ao passo que, para a casca de arroz, houve incremento desse parâmetro (MILLA et al, 2013).

Os resíduos com maior teor de material inorgânico, LE e LS, apresentaram maiores teores de cinzas, 35,1 e 14,2 %, respectivamente. Os biossorventes LP e o BC apresentaram teor de cinzas igual a 1,5 e 4,7 %, respectivamente. Seguindo essa tendência, os biocarvões provenientes do LE e LS também apresentaram valores mais elevados que os biocarvões oriundos do BC e do LP.

Tabela 2. Resultados obtidos da caracterização dos resíduos orgânicos e biocarvões avaliados

Propriedades	Biossorventes							
	LE	BLE	LP	BLP	BC	BBC	LS	BLS
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) ⁽¹⁾	1.690	1.160	115	266	162	115	888	242
Rendimento (%) ⁽²⁾	-	54	-	21	-	26	-	33
Umidade (%) ⁽³⁾	8,0	2,5	9,8	3,1	8,3	3,9	10,0	3,6
Matéria Volátil (%) ⁽³⁾	64,09	41,82	99,77	96,20	96,2	86,54	85,3	60,60
Cinzas (%) ⁽³⁾	35,1	57,3	1,5	3,2	4,7	15,53	14,2	37,8
CTC ⁽⁴⁾ ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	13,74 $\pm 1,71$	9,56 \pm 0,03	6,73 \pm 0,82	7,18 \pm 0,89	10,86 \pm 0,87	7,98 \pm 0,97	12,93 \pm 1,87	8,69 \pm 0,96

⁽¹⁾ CE: condutividade elétrica (razão água amostra 1:10). ⁽²⁾ Razão entre a massa de biocarvão produzida após a pirólise e a massa de resíduo adiciona antes da pirólise. ⁽³⁾ Umidade, matéria volátil e teor de cinzas foram determinados de acordo com a metodologia da American Society for Testing and Materials D1762-84. ⁽⁴⁾ CTC: determinada de acordo com a metodologia proposta por Song e Guo (2012). LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário; NA: não determinado.

A composição e o teor de cinzas são dependentes da qualidade e quantidade de minerais presentes no material precursor, visto que a maioria dos minerais não se volatilizam na faixa de temperatura que a pirólise é conduzida (CAO, HARRIS, 2010; REHRAH et al., 2016). O teor de cinzas pode ser um indicativo da possibilidade do uso de dado material para finalidades agronômicas, uma vez que altos teores de cinzas podem ser indícios de ocorrência de nutrientes essenciais (KOŁODYŃSKA et al., 2017).

3.2. Nutrientes

Os teores de N reduziram 30 e 28 % após a pirólise para o LE e o LS, respectivamente (Tabela 3). O N faz parte da composição de moléculas orgânicas (TIAN et al., 2013) e sua perda por volatilização ocorre a partir de 200 °C (HOSSAIN et al., 2011), no entanto, para temperaturas acima de 600 °C, o N passa a compor a estrutura da piridina (BAGREEV et al., 2001). Embora seja esperada uma redução de N após pirólise, isso não se confirmou para o LP, que apresentou aumento de 5 vezes, e para o BC, cujo incremento no teor de N foi 17 %.

O teor de P aumentou 2,0; 6,0; 3,0; e 2,5 vezes após a pirólise para o LE, LP, BC e LS, respectivamente (Tabela 3). A concentração de P nos resíduos *in natura* variou entre 0,08 g kg⁻¹ no LP a 6,9 g kg⁻¹ no LE. O incremento do P em todos biocarvões indica a associação desse elemento à fração inorgânica (COUTINHO et al., 1997; HOSSAIN et

al., 2011), a exemplo do fosfato de cálcio que foi verificado por Bruun et al. (2017) em biocarvão produzido a partir de esterco.

Tabela 3. Composição química dos biossorventes. Os resultados representam a média (três repetições) acompanhada do desvio padrão

	Ca	K	Mg	Fe	Al	Mn	N	P
	mg kg ⁻¹						g kg ⁻¹	
LE	8.864 ± 96	5.500 ± 0	1.986 ± 27	26.481 ± 0	24.627 ± 2	52 ± 3	46 ± 1	6,9 ± 0,4
BLE	13.888 ± 130	11.550 ± 777	2.322 ± 72	45.603 ± 1	47.890 ± 3	167 ± 3	32 ± 0	16,2 ± 0,6
LP	2.284 ± 39	246 ± 12	622 ± 34	735 ± 4	799 ± 7	22 ± 1	0,37 ± 0,1	0,08 ± 0,01
BLP	2.796 ± 46	372 ± 30	666 ± 54	1.116 ± 7,3	1.468 ± 6	0	2 ± 1	0,48 ± 0,02
BC	2.822 ± 74	1.421 ± 50	868 ± 54	2.464 ± 78	1.793 ± 1	85 ± 1	5,00 ± 0,1	0,47 ± 0,05
BBC	2.509 ± 85	1.501 ± 41	1.440 ± 96	4.310 ± 3	4.948 ± 0	320 ± 7	6,0 ± 0,0	1,43 ± 0,07
LS	7.070 ± 102	3.213 ± 230	1.650 ± 87	8.337 ± 3	9.179 ± 2	115 ± 6	54 ± 2	5,9 ± 0,3
BLS	8.968 ± 116	7.032 ± 141	3.168 ± 145	24.231 ± 5	31.525 ± 2	349 ± 1	39 ± 0	14,8 ± 1,1

O teor de Fe, Mn e Al foram obtidos pelo método EPA 3051-A. O teor de Ca, K, Mg e P foram obtidos pela digestão nítrico-perclórica (TEDESCO, et al., 1995). O N foi determinado pelo método Kjeldahl. LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

Ao comparar o LP e LS, ambos provenientes do tratamento da indústria de papel e celulose, nota-se que o teor de P e N é 74 e 5 vezes maior, respectivamente, no LS. A elevada carga orgânica no efluente desse tipo de indústria, exige que P e N sejam adicionados para viabilizar o tratamento biológico por lodos ativados, em consequência, a concentração desses nutrientes é maior no LS.

O LE foi o resíduo com maior teor de K (5.500 mg kg⁻¹), enquanto que a menor concentração ocorreu no LP (246 mg kg⁻¹). A concentração de K nos biocarvões foi maior que a dos resíduos *in natura*. O K encontra-se associado à fração inorgânica, por isso, espera-se que ocorra aumento desse elemento no biocarvão, no entanto, é possível ter perda de K por volatilização em temperaturas entre 300 a 700 °C (Yuan et al., 2016).

O Ca e o Mg, nutrientes essenciais, se concentraram na massa de biocarvão pós pirólise. O LE foi o resíduo que apresentou maior teor desses elementos: 8.864 mg kg⁻¹ para Ca e 1.986 mg kg⁻¹ para Mg. Em contrapartida, os menores teores ocorreram no LP

(2.284 mg kg⁻¹ para Ca e 622 mg kg⁻¹ para Mg). O aumento de Ca após o tratamento térmico variou de 22 a 56 %, enquanto que para o Mg houve um acréscimo entre 6 % (para o LP) a 92 % (para o LS).

Assim como observado para o Ca e Mg, também houve concentração de Fe, Al e Mn após a pirólise (Tabela 3). Resultados similares foram relatados em trabalhos anteriores (CHEN et al., 2011; HASS et al., 2012). Esse aumento na concentração final é padrão e decorre da não volatilização desses elementos, ao passo que há gradual perda de O, H e C durante a pirólise (ZIELIŃSKA et al., 2015).

3.3. Metais pesados

Os teores de metais pesados para todos os biossorventes encontram-se abaixo do limite máximo exigido pela Resolução 375/2006 (CONAMA, 2006) (Tabela 4), que determina as exigências mínimas para que o lodo de esgoto e seus coprodutos possam ser empregados para fins agrícolas.

Tabela 4. Teor de metais pesados nos biossorventes

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹					
LE	6,7 ± 0,2	46,2 ± 1,9	253,4 ± 7,6	37,8 ± 0,3	3,3 ± 0,4	862,2 ± 27
BLE	11 ± 0	89,7 ± 6,0	465,7 ± 3,0	52,7 ± 0,7	37,1 ± 0,6	1.587,5 ± 0,4
LP	< LD ⁽¹⁾	3,7 ± 0,1	5,7 ± 0,4	9,2 ± 0,3	<LD**	<LD**
BLP	< LD	16,1 ± 0,5	18,6 ± 0,1	9,2 ± 0,4	<LD**	23,5 ± 1,6
BC	1,7 ± 0,1	14,4 ± 0,2	10,7 ± 0,4	11,3 ± 0,6	<LD**	6,4 ± 0,1
BBC	2,0 ± 0,15	28,3 ± 1,9	32,3 ± 2,7	34,1 ± 2,1	7,0 ± 0,3	39,6 ± 2,3
LS	4,0 ± 0,3	36,4 ± 0,8	24,5 ± 0,2	15,8 ± 1,1	1,3 ± 0,1	112,4 ± 2,6
BLS	5,7 ± 0,5	94,2 ± 3,3	47,8 ± 1,9	40,3 ± 0,7	4,9 ± 0,5	519,2 ± 3,6
C _{máx} ⁽²⁾	39	1.000	1.500	420	300	2.800

Os teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram obtidos após digestão ácida (EPA 3051-A). ⁽¹⁾ Abaixo do limite de detecção. ⁽²⁾ Concentração máxima permitida pela Resolução CONAMA 375/2006 para que o lodo de esgoto e seus derivados sejam aplicados no solo. LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

O LE foi o resíduo *in natura* que apresentou maior concentração de metais pesados em sua matriz, no entanto, ainda assim, os teores ficaram abaixo do limite máximo exigido pela Resolução 375/2006 (CONAMA, 2006). Por exemplo: o conteúdo de Cd foi seis vezes inferior ao estabelecido pela Resolução em questão, para o Cr foi 22 vezes

menor, para Cu foi seis vezes inferior, para Ni foi 11 vezes menor, para Pb foi 100 vezes inferior e para Zn três vezes menor.

Após a pirólise houve notório aumento no teor de metais pesados na matriz dos biocarvões (Tabela 4). Os biocarvões com maior teor de metais seguiram a mesma ordem dos resíduos *in natura*: BLE > BLS > BBC > BLP. O BLE foi o que apresentou maior concentração de metais após a pirólise, o aumento no teor de metais em relação à matéria-prima representou 78 % para o Ba, 64 % para o Cd, 94 % para o Cr, 84 % para o Cu, 53 % para o Ni, 11 vezes maior para o Pb e 84 % para o Zn.

Apesar desse incremento no teor de metais no BLE, esse coproduto do LE continuou atendendo às exigências do CONAMA 357 (4,5 vezes menor para Ba, 3,5 vezes menor para Cd, 11 vezes menor para Cr, 3,2 vezes menor para Cu, 7,96 vezes menor para Ni, 8 vezes menor para Pb e 1,76 vezes menor para Zn).

Essa mudança deve-se à influência que a temperatura exerce sobre a composição química e estrutural do biocarvão após o tratamento térmico (CHAN, XU, 2009; LU et al., 2013). Durante a combustão incompleta há perda de água, O, N e outros compostos, enquanto que os metais que não sofrem volatilização, tendem a se concentrar na biomassa após a pirólise (GAI et al., 2014; HOSSAIN et al., 2011).

A concentração de metais após a pirólise na massa do biocarvão é reportada na literatura, no entanto, é ponderado que esse aumento é acompanhado pela redução da disponibilidade dos mesmos quando comparado com a matéria-prima de origem (DEVI, SAROHA, 2014; HOSSAIN et al., 2011). Essas observações sugerem que o tratamento térmico se configura como uma forma de reduzir a ecotoxicidade de metais.

3.4. Composição elementar (C, H, N e O)

Houve aumento na concentração de C na biomassa após a pirólise (Tabela 5), sendo este aumento igual a 7, 77, 92 e 8 % para LE, LP, BC e LS, respectivamente. Acompanhado do aumento de C, ocorreu redução no teor de O e N no material pirolizado, decorrente da perda de água, hidrocarbonetos, vapor de alcatrão, H₂, CO, CO₂ e de grupos amino (GAI et al., 2014; HOSSAIN et al., 2011).

A razão H/C apresentada pelos resíduos orgânicos reduziu após a pirólise. Essa alteração deve-se à redução de estruturas alifáticas e aumento de compostos aromáticos (UCHIMIYA et al., 2011), conferindo maior estabilidade aos biocarvões frente a biodegradação microbiana (PENG et al., 2016). Exceto para o BLE, cujo valor de H/C

foi 0,72, todos os demais biocarvões apresentaram razão H/C menor que 0,5, indicando forte carbonização e alta aromaticidade (TAN et al., 2014).

Tabela 5. Resultados da análise elementar (C, H, N e O) dos resíduos orgânicos e biocarvões estudados

Parâmetros	Materiais							
	LE	BLE	LP	BLP	BC	BBC	LS	BLS
C (%) ⁽¹⁾	25,7 ± 0,06	27,5 ± 0,17	42,8 ± 0,17	75,7 ± 2,58	43,7 ± 0,74	83,9 ± 1,57	43,6 ± 0,13	47,3 ± 1,35
H (%) ⁽²⁾	4,47 ± 0,11	1,64 ± 0,03	6,7 ± 0,02	2,7 ± 0,01	6,1 ± 0,01	2,28 ± 0,07	6,5 ± 0,07	1,7 ± 0,02
N (%) ⁽³⁾	3,27 ± 0,04	3,37 ± 0,02	0,03 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,45 ± 0,03	0,07 ± 0,03	5,1 ± 0,01	4,53 ± 0,07
Cinzas (%)	35,1	57,3	1,5	3,2	4,7	15,53	14,2	37,8
O (%)	31,46 ± 0,07	10,19 ± 0,07	48,97 ± 0,06	5,93 ± 0,86	45,05 ± 0,21	10,55 ± 0,55	30,6 ± 0,07	8,67 ± 0,48
H/C ⁽⁴⁾	2,08	0,72	1,87	0,43	1,67	0,32	1,79	0,43
C/N ⁽⁵⁾	9,16	9,52	1.664,41	630,83	113,29	1.398,33	9,97	12,18
O/C ⁽⁶⁾	0,92	0,28	0,86	0,06	0,77	0,09	0,53	0,14
(O+N)/C ⁽⁷⁾	1,02	0,38	0,86	0,06	0,78	0,10	0,63	0,22

^{(1), (2), (3)} determinados por via seca no analisador elementar Perkin-Elmer 2400 Series II CHNS/O. ⁽⁴⁾ H/C, razão atômica entre H e C. ⁽⁵⁾ C/N, razão atômica entre C e N. ⁽⁶⁾ O/C, razão atômica entre O e C. ⁽⁷⁾ (O + N)/C, razão atômica entre a soma de O mais N em relação ao C. LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

Comparando-se os resíduos *in natura com* seus respectivos biocarvões, nota-se redução da razão O/C. A razão O/C fornece informações acerca da estabilidade do biocarvão (SPOKAS, 2010) e a ocorrência de valores de O/C menores que 0,2, tais como os observados para os biocarvões, exceto para o BLE, está associada a biocarvões com meia vida superior a mil anos (ABDEL-FATTAH et al., 2015). Isto ratifica que a conversão em biocarvão é uma forma de garantir um longo período de residência para esses materiais no solo. Além disso, constitui forma complementar de sequestro de carbono.

A razão (O+N)/C decresceu 63, 93, 87 e 65 % para o LE, LP, BC e LS, respectivamente. Quanto menor for a relação (O+N)/C, maior é a hidrofobicidade e menor a ocorrência de grupos polarizados na superfície do biocarvão (DING et al., 2014). Grupos funcionais hidroxílicos, carboxílicos, éteres, amino e carbonilas são responsáveis por reter contaminantes presentes em solução (AHMED et al., 2016). Portanto, a redução de N e O, elementos constituintes desses grupamentos, pode trazer consequências diretas

na eficiência do biocarvão em reter contaminantes inorgânicos, além de contribuir para a redução de CTC.

De fato, os maiores valores de CTC (Figura 1) correspondem aos resíduos que apresentaram maior razão (O+N)/C, ou seja, o LE (13,74 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) e o LS (12,93 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$), bem como seus respectivos biocarvões (9,56 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ para o BLE e 8,69 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ para o BLS). Cabe salientar que, embora o LP e o BC tenham apresentado relação (O+N)/C maior que o Lodo Secundário, sua CTC foi menor, o que pode ser atribuído à granulometria mais grosseira desse material.

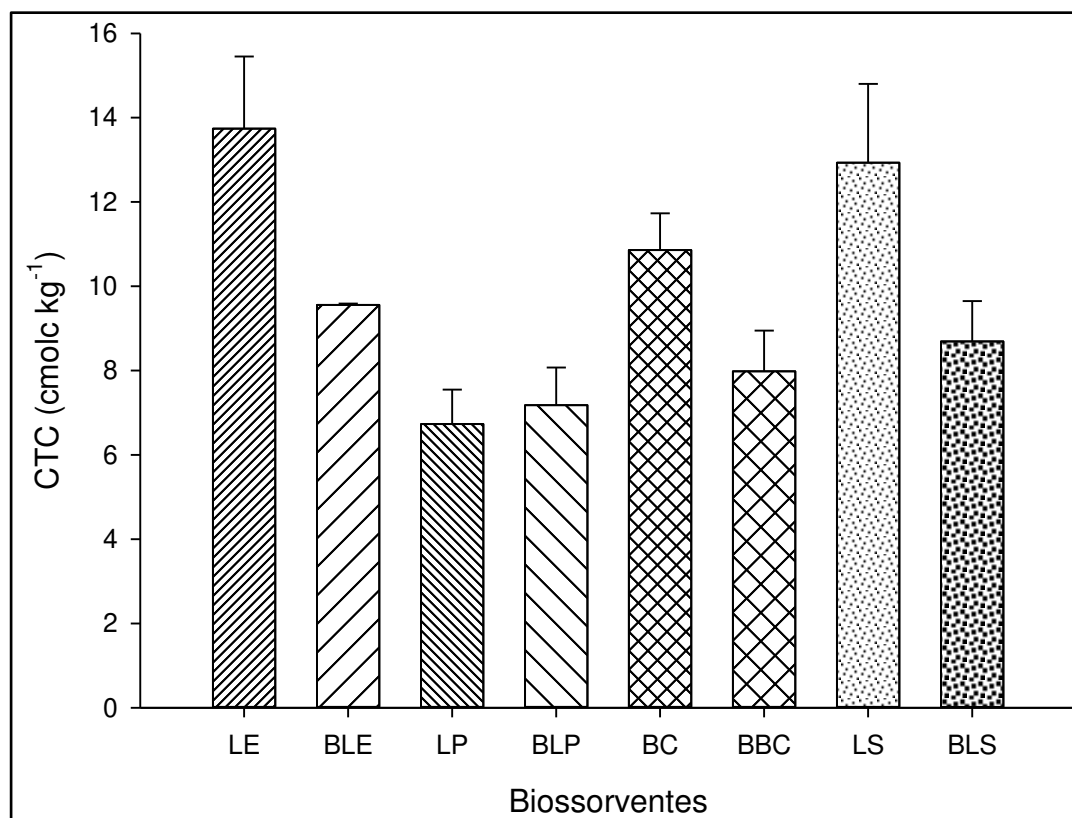


Figura 1. Capacidade de troca catiônica (CTC) apresentada pelos biossorventes. A CTC foi determinada pelo método proposto por Song e Guo (2012). As barras verticais sobre as colunas indicam o desvio padrão ($n = 3$). LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

Embora a elevada CTC seja uma característica almejada para auxiliar na imobilização de metais pesados, sua redução após a pirólise não chega a ser um impedimento para empregar o biocarvão como condicionador, visto que, uma vez exposto à atmosfera com oxigênio, inicia-se um processo de reoxidação dos grupos funcionais de superfície, que colabora para o incremento gradual da CTC e consequente aumento na retenção de cátions (AHMED et al., 2016; GLASER et al., 2002).

As diferenças morfológicas na superfície dos biossorventes foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em duas magnificações diferentes (Figura 2). As feições variaram bastante entre si, reflexo da diferença da composição entre os materiais estudados e do tratamento térmico empregado. Houve tendência de redução do tamanho das partículas após a pirólise, acompanhada do aumento de rugosidade e porosidade. Durante a pirólise há uma tendência do carbono amorfo se transformar em cristalino (MENG et al., 2013), o número de microporos aumentar devido à perda de componentes alifáticos e voláteis e, como resultado, o produto final apresentar maior superfície específica e volume de poros (KEILUWEIT et al., 2010).

No lodo de esgoto *in natura* observa-se a ocorrência de poros com diâmetro aproximado de 1 μm (Figura 2). Por outro lado, na imagem do seu biocarvão percebe-se aumento substancial da rugosidade na superfície (Figura 2). Esse aumento na rugosidade tem impacto direto na superfície específica, que inicialmente era 6,35 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e foi para 31,55 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ após a pirólise (Figura 3). No BLE, não foi possível observar a presença de poros. Zielińska et al. (2015) ao avaliar a superfície de biocarvões provenientes do lodo de esgoto pirolizados a 500, 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$, constataram que a presença de poros só pôde ser observada para os biocarvões produzidos a 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$.

O Lodo Primário apresentou fibras longas de celulose, com espessura média de 10 μm , lisas e homogêneas (Figura 2). No entanto, após a decomposição térmica, o material perde seu caráter fibroso e passou a ter formato granular, com a superfície rugosa e irregular (Figura 2). A superfície específica apresentada pelo BLP após a pirólise foi de 37,09 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Figura 3).

A morfologia do Bagaço de Cana é composta por fibras com corpos maciços e sem ocorrência de poros (Figura 2). Porém, após a pirólise, sua configuração passa a apresentar estrutura tubular e com diâmetro de aproximadamente 10 μm (Figura 2). Esse tipo de feição é decorrente de estruturas tubulares presentes em plantas e da presença de lignina no material de origem, que colabora para obtenção de um biocarvão com maior porosidade (FELLETT et al., 2014; PUGA et al., 2015).

Na imagem obtida para o LS, há ocorrência de fibras de celulose (Figura 2), porém em quantidade reduzida e com a morfologia comprometida pelo processo de tratamento biológico (Lodos Ativados). Ao ser convertido a biocarvão, ocorre a destruição dessas fibras remanescentes e o material produzido assume formato de grãos, cujas superfícies são mais aplainadas (Figura 2). A superfície predominantemente plana e sem a presença de poros pode explicar a menor superfície específica deste biocarvão (11,38 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ - Figura 3) quando comparado aos demais (Figura 2).

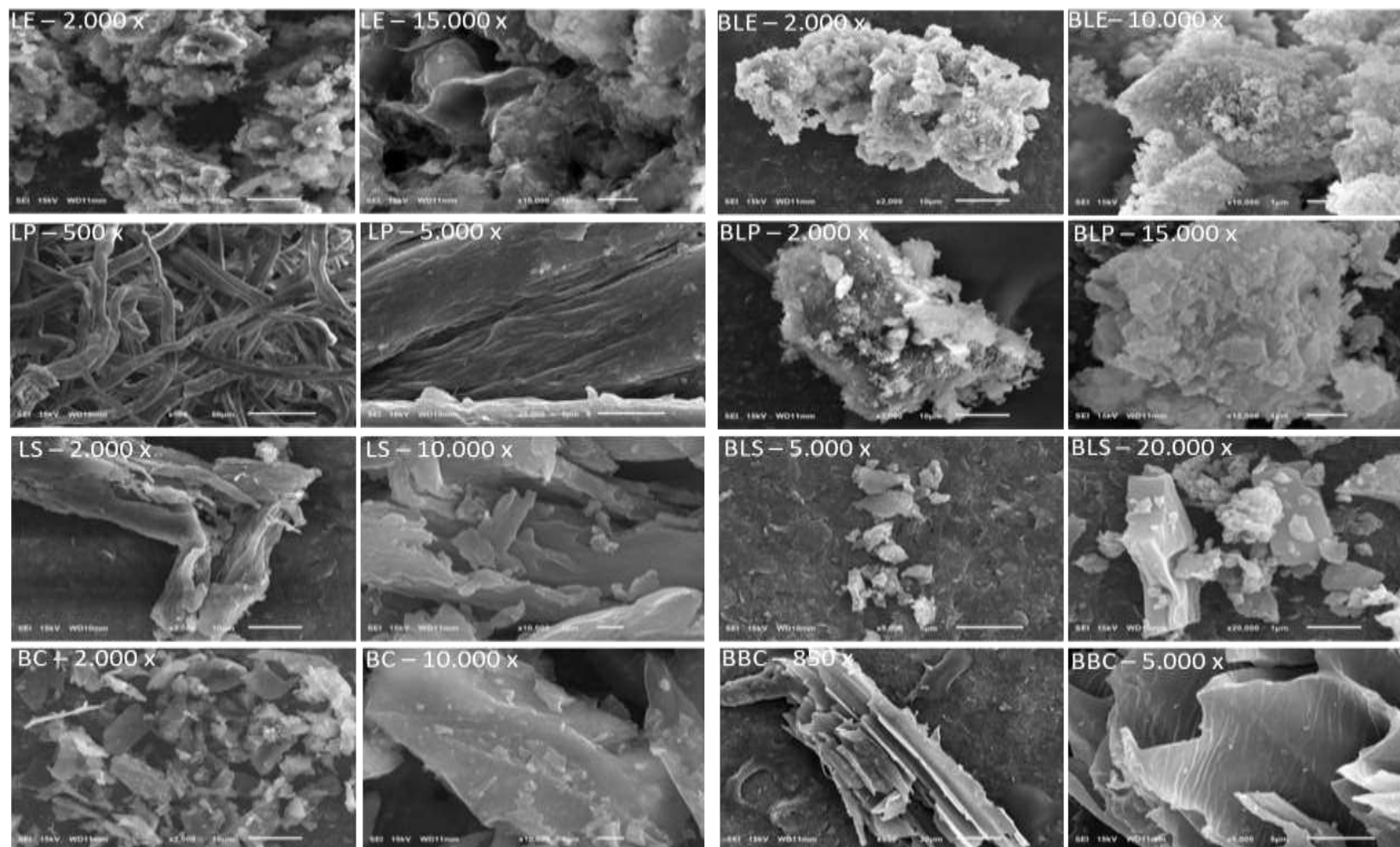


Figura 2. Micrografias obtidas pela MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) com seus respectivos valores de magnificação. LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

Embora se tenha observado aumento na superfície específica da ordem de seis vezes (Figura 3) quando se compara os biocarvões com os seus materiais precursores, esse aumento está aquém do esperado. A pirólise realizada em elevada temperatura é capaz de aumentar a superfície específica na ordem de centenas de vezes (BEESLEY, MARMIROLI, 2011; BEESLEY et al., 2010). Van Zwieten et al. (2010) obtiveram superfície específica de $114,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ no biocarvão de lodo de papel e celulose pirolizado à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que o resíduo bruto apresentou superfície específica de $2,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para o presente trabalho, os valores observados para o LS e seu biocarvão foram de 2,4 e $11,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

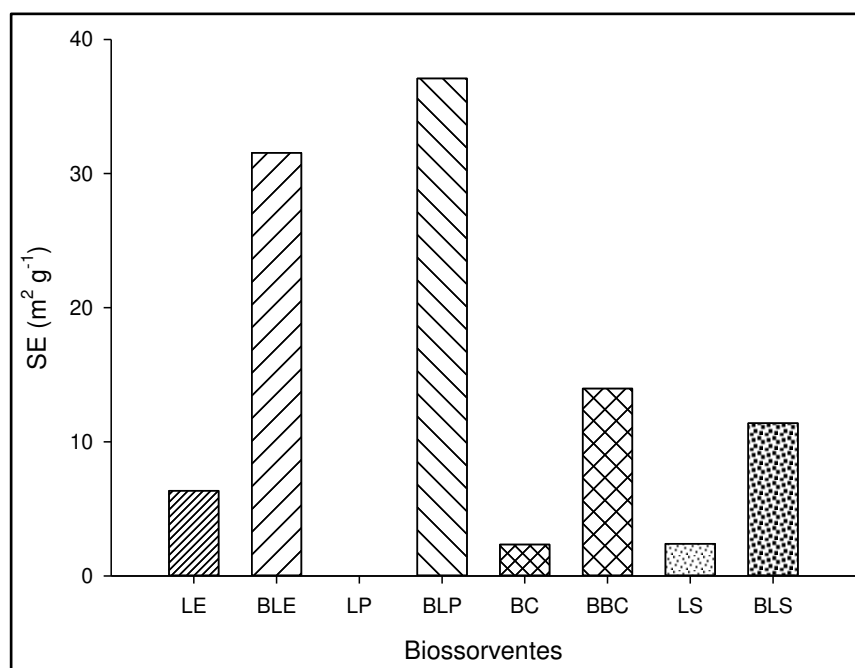


Figura 3. Área de superfície específica obtida para os biossorventes pelo método B.E.T. de Brunauer et al. (1938). LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário (a ASE não foi determinada para esse resíduo); BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

Essa discrepância entre o resultado esperado e o obtido deve-se, possivelmente, à limitação do método empregado para determinação da superfície específica. Embora o método BET seja comumente utilizado, ele pode ser impreciso para materiais que tenham poros menores que $1,5 \text{ nm}$, visto que a difusão do N_2 é cineticamente limitada em baixas temperaturas. (YAO et al., 2011). Para contornar essa situação, a substituição de N_2 pelo CO_2 pode ser uma alternativa. Inyang et al. (2012) empregaram ambos os métodos para determinar a superfície específica de biocarvões e, ao utilizar CO_2 , a superfície específica medida foi de $555,2$ e $128,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que os valores obtidos com o N foram $161,2$ e $48,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (subestimação de 71 e 62 %).

3.5. Ensaios de adsorção

Isotermas de sorção são cruciais para otimizar o emprego de adsorventes e descrever, quantitativamente, como os solutos interagem com eles. No presente trabalho empregou-se o modelo de Langmuir para descrever a sorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em oito biossorventes. No geral, bons ajustes foram obtidos para todos os materiais ($R^2 > 0,75$) (Figuras 4, 5 e 6). Apenas a sorção de Zn no BC, que apresentou isoterma linear do tipo C (GILES, SMITH, 1974), não se ajustou ao modelo de Langmuir. Ainda, dado o baixo valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,59$), o modelo de Langmuir não descreveu adequadamente a sorção de Cd no BLS.

Em todos os biocarvões, quando se utilizou Cd^{2+} e Pb^{2+} como adsorbato, houve formação de Isotermas do Tipo H (Figuras 4 e 5), que remete a sistemas onde a afinidade entre adsorvente e adsorbato é elevada. Esses resultados estão de acordo com os valores de energia de ligação (K) obtidos para Cd^{2+} e Pb^{2+} pelo modelo de Langmuir, onde os biocarvões apresentaram valores de K maiores que os dos resíduos *in natura*. Por exemplo, a energia de ligação do LS, quando se utilizou Cd^{2+} , saiu de $0,029 \text{ L mg}^{-1}$ e foi para $0,431 \text{ L mg}^{-1}$ após a pirólise (aumento de 15 vezes); o LE, que teve o menor aumento da energia de ligação para o Cd^{2+} , apresentou um incremento de 17 %.

Para o Zn^{2+} , com exceção do BC, todos os biossorventes (*in natura* e biocarvões) apresentaram isoterma de adsorção do tipo L (Figura 6), assim como os resíduos *in natura* para a sorção Cd^{2+} e Pb^{2+} . Esse tipo de isoterma se caracteriza pelo rápido aumento da sorção com o aumento da concentração dos metais em solução, até que ocorra a saturação dos sítios e a inclinação reduza. Isoterma do tipo L é característica de adsorventes com elevada quantidade de microporos (GILES, SMITH, 1974; TEIXEIRA et al., 2001). Os menores valores de energia de ligação foram observados para esse tipo de isoterma (Figuras 4, 5 e 6).

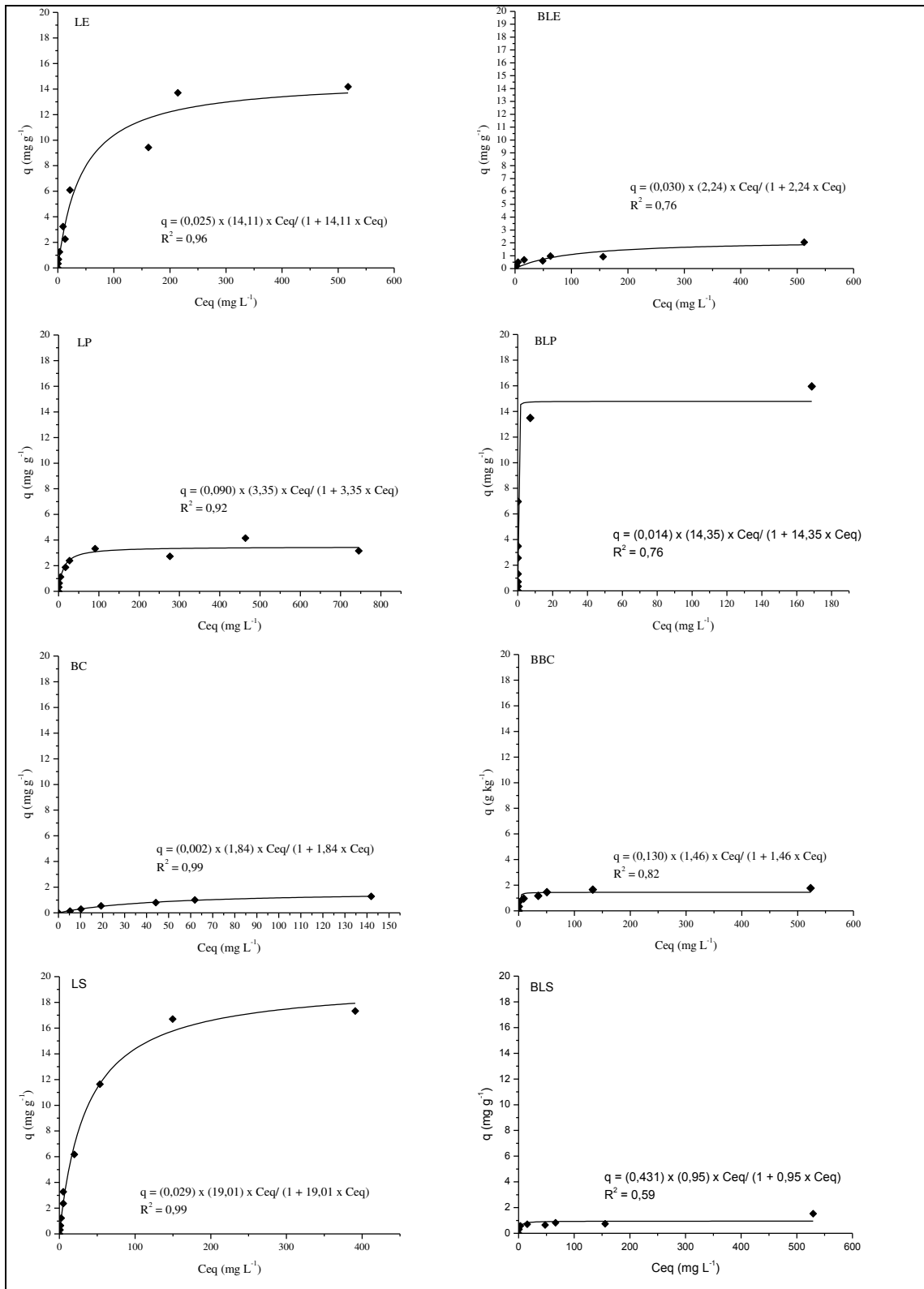


Figura 4. Isotermas de Langmuir e seus respectivos parâmetros obtidos para Cd²⁺. Equação de Langmuir: $q = k b C_{eq} / (1 + b C_{eq})$, em que: q = quantidade de metal adsorvido (mg g⁻¹); C_{eq} = concentração do metal na solução de equilíbrio (mg L⁻¹); b a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); k a constante relacionada com a energia de ligação do metal no solo (L mg⁻¹). LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

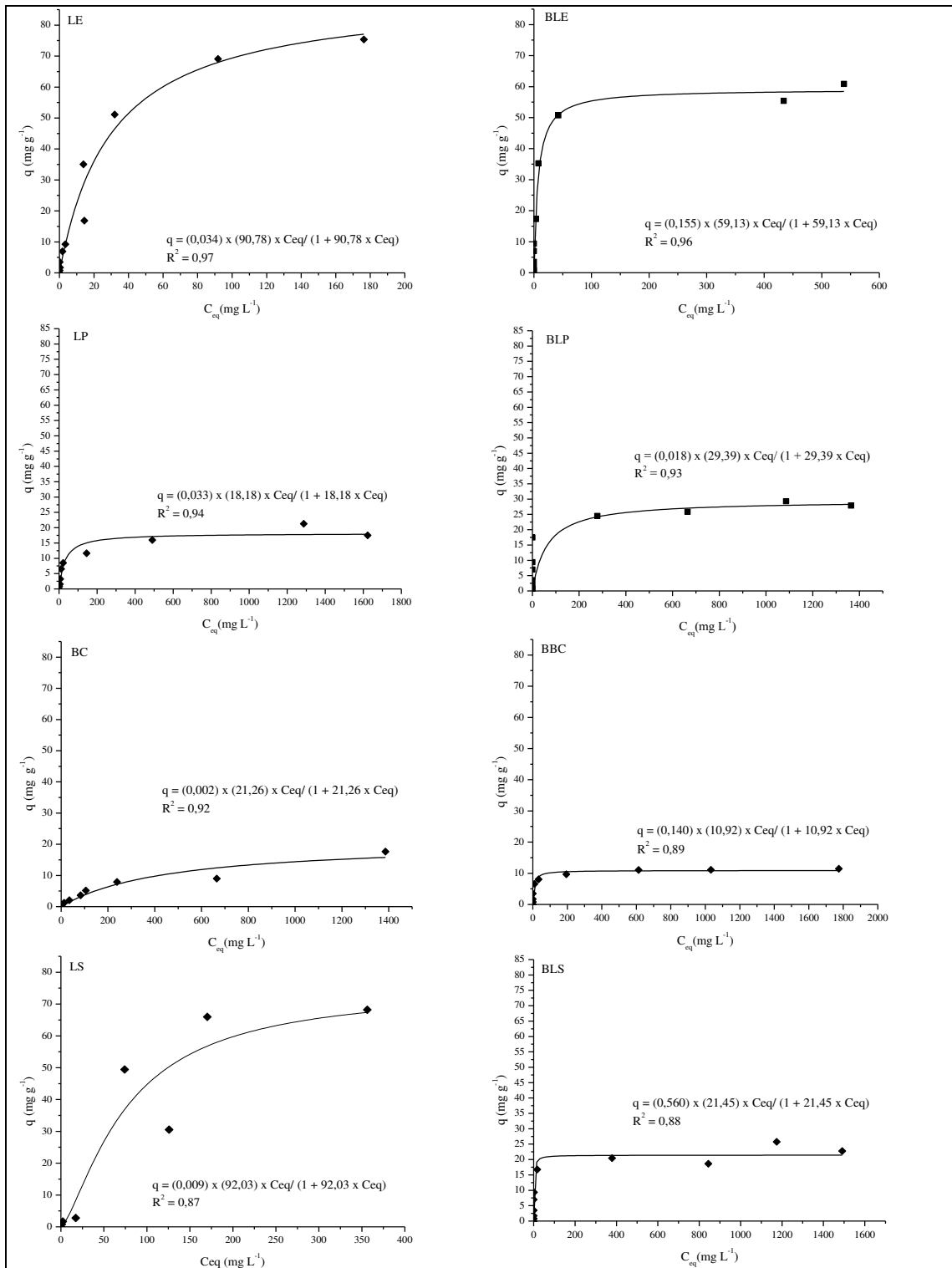


Figura 5. Isotermas de Langmuir e seus respectivos parâmetros obtidos para Pb^{2+} . Equação de Langmuir: $q = k b C_e / (1 + b C_e)$, em que: q = quantidade de metal adsorvido ($mg\ g^{-1}$); C_e = concentração do metal na solução de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$); b a capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$); k a constante relacionada com a energia de ligação do metal no solo ($L\ mg^{-1}$). LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

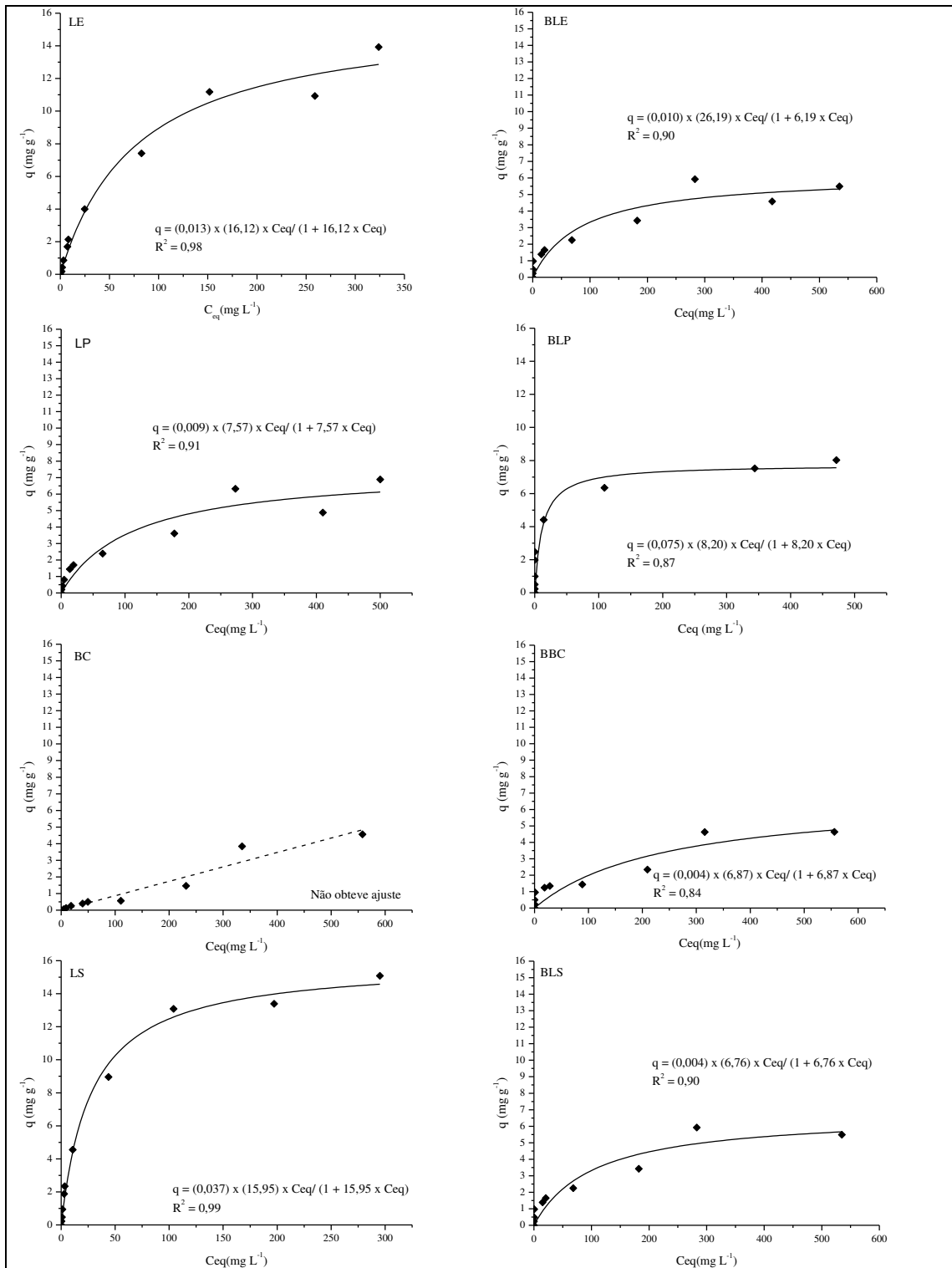


Figura 6. Isotermas de Langmuir e seus respectivos parâmetros obtidos para Zn^{2+} . Equação de Langmuir: $q = k b Ce/(1 + bCeq)$, em que: q = quantidade de metal adsorvido ($mg g^{-1}$); Ceq = concentração do metal na solução de equilíbrio ($mg L^{-1}$); b a capacidade máxima de adsorção ($mg g^{-1}$); k a constante relacionada com a energia de ligação do metal no solo ($L mg^{-1}$). LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

A capacidade máxima de adsorção (b) variou de 10,92 a 92,03 mg g⁻¹ para Pb²⁺; de 0,95 a 19,01 mg g⁻¹ para Cd²⁺ e de 6,19 a 16,12 mg g⁻¹ para Zn²⁺ (Figuras 4, 5 e 6). Os elevados valores de b encontrados neste trabalho chamam a atenção, no entanto, trabalhos anteriores apresentaram resultados semelhantes. Por exemplo, Paranavithana et al. (2016) obtiveram capacidade de máxima de adsorção de 13,45 mg g⁻¹ para Pb²⁺ e 3,46 mg g⁻¹ para Cd²⁺ quando utilizaram o biocarvão da casca de côco pirolizado a 500 °C; Li et al. (2016) encontraram capacidade máxima de adsorção de 36,90 mg g⁻¹ para Cd em um biocarvão produzido a 500 °C; Kołodyńska et al. (2012) encontram capacidade máxima de adsorção para biocarvão produzido a partir de dejetos suínos no valor de 62,13 mg g⁻¹ para Zn²⁺, 107,08 mg g⁻¹ para Cd²⁺ e 175,44 mg g⁻¹ para Pb²⁺; Zhou e Haynes (2012) obtiveram capacidade máxima de adsorção para resíduos orgânicos municipais no valor de 43,61 mg g⁻¹ para Cd²⁺, 141,58 mg g⁻¹ para Pb²⁺ e 29,56 mg g⁻¹ para Zn²⁺.

O parâmetro K da equação de Langmuir refere-se à afinidade do adsorbato aos sítios ligantes do adsorbente, permitindo comparar a afinidade que os bioadsorventes possuem com os metais (CHEN et al., 2011). No presente trabalho, o Pb²⁺ foi o metal que apresentou maiores valores de K, atingindo 0,560 L mg⁻¹ para o BLS. O Cd²⁺ apresentou valores de K intermediários (0,002 L mg⁻¹ para o BC a 0,431 para o BLS). Em contrapartida, o Zn²⁺ foi o elemento que, devido aos baixos valores de energia de ligação, teve menor afinidade pelos bioadsorventes (o máximo valor de K foi 0,075 L mg⁻¹ para o BBC).

O Pb²⁺ além de apresentar maiores valores de K, também foi sorvido em maior quantidade. Esses resultados seguem o comportamento relatado por outros autores (PARK et al., 2016; TAGLIAFERRO et al., 2011). De acordo com Appel e Ma (2002), o Pb²⁺ é preferencialmente sorvido por três razões: (1) ele possui menor raio hidratado (Pb²⁺ = 0,401 nm, Cd²⁺ = 0,426 nm e Zn²⁺ = 0,430 nm) e, portanto, maior atração coulômbica; (2) o Pb, por estar próximo de ser ácido forte de Lewis, possui maior afinidade por grupos funcionais presentes na matéria orgânica, tal como grupamentos carboxílicos e fenólicos, que são bases fortes de Lewis, ao passo que o mesmo não ocorre com o Cd²⁺, que é um ácido fraco de Lewis (HOUBEN et al., 2013); (3) ele é o elemento mais eletronegativo (2,10; 1,69 e 1,65 para Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente) e com menor constante de hidrólise (7,8; 11,7 e 9,6 para Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente).

Além de b variar entre os metais, ele também variou significativamente para um mesmo metal quando bioadsorventes diferentes foram testados (Figura 7). A ordem decrescente para esse parâmetro entre os bioadsorventes avaliados para remover Cd²⁺ foi: LS > BLP > LE > LP > BLE > BC > BBC e BLS. Para o Pb²⁺ a ordem foi a seguinte: LS

> LE > BLE > BLP > BLS > BC > LP > BBC. O Zn^{2+} foi adsorvido em maior quantidade na seguinte ordem: LE > LS > BLP > BC > BBC > BLS > BLE.

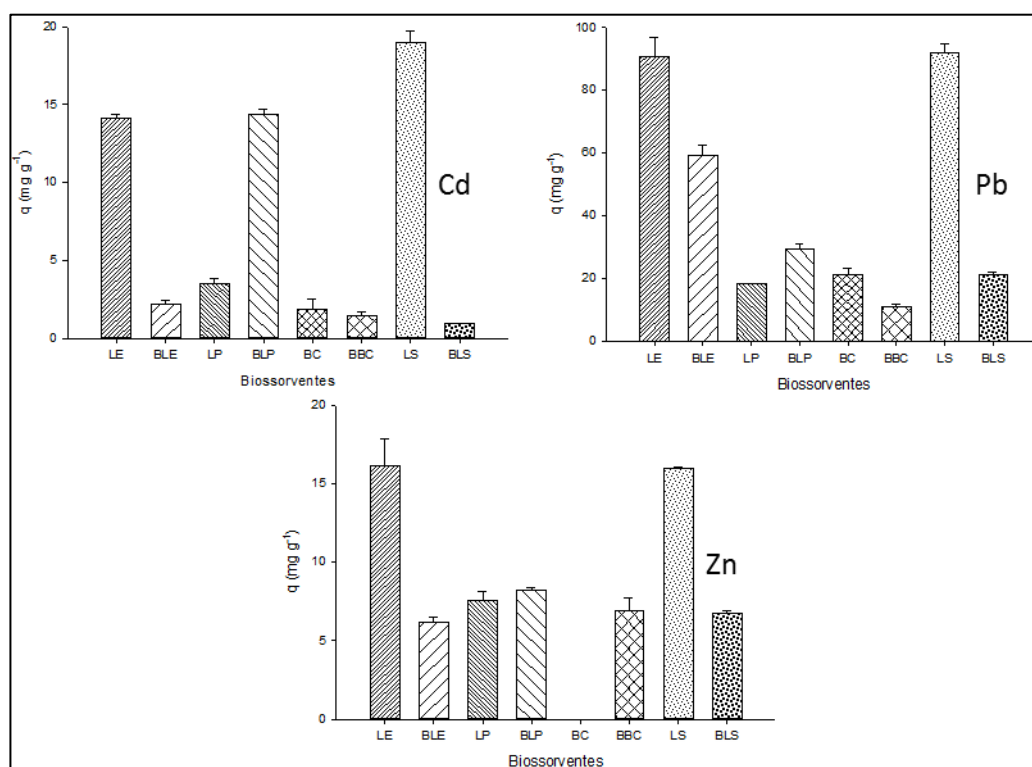


Figura 7. Capacidade máxima de sorção para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

Dentre os biossorbentes (resíduos e biocarvões) avaliados, o LE e LS foram os mais eficazes em remover Cd, Pb e Zn da solução (Figura 7). Quando se avalia isoladamente os biocarvões, constata-se que o BLE e o BLP se sobressaíram na remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} . Para a remoção de Zn^{2+} , as eficiências entre os biocarvões foram semelhantes (em torno de $6,60 \text{ mg g}^{-1}$), embora o BLP tenha apresentado maior capacidade de sorção ($8,20 \text{ mg g}^{-1}$).

Ao associar as capacidades máximas de sorção com as energias de ligação obtidas pelo modelo de Langmuir, observa-se que os biossorbentes com maiores valores de b, foram os que representaram menores valores de K (Figuras 7 e 8). Embora o Cd^{2+} e o Pb^{2+} tenham sido sorvidos em menor quantidade pelos biocarvões, esta interação é, possivelmente, mais estável para esses biossorbentes, visto que os valores de energia de ligação dos biocarvões foram maiores que os dos resíduos *in natura* (Figura 8). Em contrapartida, a energia de ligação apresentada pelo Zn^{2+} foi baixa para todos os biossorbentes.

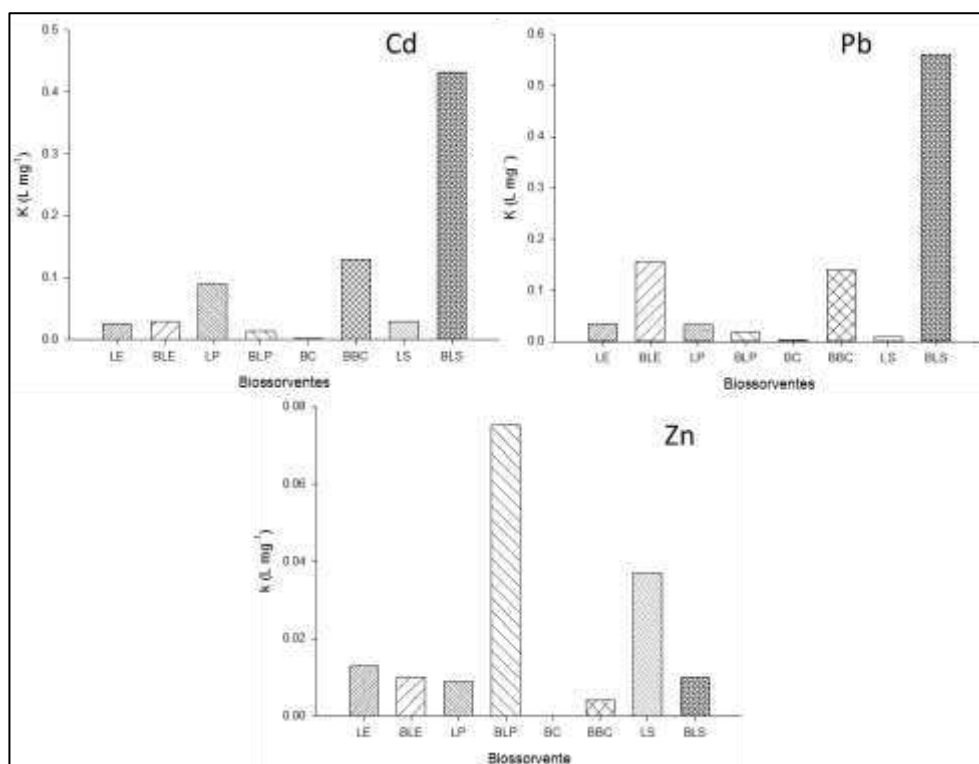


Figura 8. Energia de ligação obtida pelo modelo de Langmuir para Cd, Pb e Zn nos diferentes biossorventes avaliados. LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

A pirólise reduziu a capacidade máxima de adsorção de todos os resíduos, exceto o LP (Figura 7). Essa redução pode ser atribuída à perda de grupos funcionais de superfície que fazem ligações com os cátions em solução e à menor CTC dos biocarvões. O comportamento inverso do LP em relação aos demais resíduos orgânicos, ocorreu possivelmente devido ao aumento de material amorfo, superfície específica, pH (Tabela 1) e alcalinidade (Tabela 6).

Muitos são os processos que agem simultaneamente na remoção de íons da solução por biossorventes. Estudos apontam que a formação de complexo de esfera interna com grupos carboxil e hidroxil (KOŁODYŃSKA et al, 2012) e a adsorção não específica (MELO et al., 2016; TAN et al., 2014) são alguns desses mecanismos. No entanto, a precipitação na forma de carbonato e fosfato tem sido considerada fator responsável pelos altos valores de b apresentados por biossorventes, especialmente aqueles ricos nesses ânions, a exemplo do lodo de esgoto e dejetos suínos (CAO et al., 2009; KOŁODYŃSKA et al, 2012; PELLERA e GIDARAKOS, 2015). Embora a precipitação atue na remoção de íons da solução juntamente com a adsorção propriamente

dita, ainda assim é possível obter bons ajustes pelo modelo de Langmuir (INYANG et al., 2011).

Neste trabalho, a especiação realizada no programa Visual Minteq ratificou que a precipitação foi um dos mecanismos que atuaram no processo. Parâmetros como pH e concentração de metais na solução ao final do ensaio, juntamente com a alcalinidade e os teores de cloreto, fosfato e sulfato liberados pelos biossorbentes (Tabela 6) foram inseridos no Visual Minteq. Interações baseadas nas constantes de equilíbrio químico das espécies envolvidas, apontaram a precipitação na forma de fosfato, sulfato e carbonato em todos os biossorbentes avaliados (Tabela 7). O BLP, cujo o pH atingiu 8,69 ao final do ensaio de sorção, propiciou condições para a precipitação de Cd^{2+} e Zn^{2+} na forma de hidróxidos; para o BBC, que teve pH final de 7,74, houve precipitação apenas de Zn^{2+} como hidróxido.

Tabela 6. Composição das soluções de cada biossorbente ao final do ensaio de adsorção

Biossorbente	Cloreto ⁽¹⁾	Sulfato ⁽¹⁾	Fosfato ⁽¹⁾	Alcalinidade ⁽²⁾	pH
	----- mg L ⁻¹ -----				
LE	6,38 ± 1,38	457,5 ± 22,45	14,17 ± 0,92	77,78 ± 1,92	4,17 – 7,19
LP	6,50 ± 0,50	6,50 ± 0,78	0	0	5,56 – 6,73
BC	22,51 ± 3,07	10,31 ± 1,18	5,65 ± 0,06	0	4,07 – 4,84
LS	48,66 ± 7,08	26,77 ± 4,14	94,27 ± 0,445	291,67 ± 16,49	5,45 – 7,08
BLE	5,00 ± 1,00	729,9 ± 42,0	2,31 ± 0,50	10,00 ± 0	5,87 – 6,81
BLP	8,05 ± 1,58	10,13 ± 1,92	0	185,00 ± 2,3	6,04 – 8,69
BBC	8,77 ± 1,15	3,87 ± 0,28	0	20,00 ± 00	5,42 – 7,74
BLS	26,40 ± 1,99	18,73 ± 1,76	3,51 ± 0,13	26,70 ± 00	5,77 – 7,11

⁽¹⁾ Determinado por cromatografia. ⁽²⁾ Determinada pelo método APHA 2320 B (APHA, 2005). LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

Os biossorbentes mais eficientes (LE, LS, BLE, BLS e BLP) foram justamente aqueles com maior pH e que liberaram as maiores concentrações de fosfato, sulfato e alcalinidade (Tabela 6). A liberação desses ânions é gradual (CAO et al., 2011) e eles são consumidos progressivamente pelos cátions devido à precipitação (INYANG et al., 2012), levando à concomitante redução do pH. Devido a afinidade do Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} por esses ânions, esses metais, quando em baixas concentrações, podem ser completamente removidos da solução. No entanto, quando o teor desses elementos é elevado, eles consomem toda alcalinidade e fosfato e, a partir de então, a isoterma atinge

seu platô (INYANG et al., 2012), ou processos mais lentos de sorção passam a prevalecer e a isoterma tem sua inclinação reduzida.

Esse processo foi observado no presente trabalho. A redução de eficiência acompanhou a diminuição do pH (Figura 9) na medida em que a concentração de metal aumentou, suportando a hipótese de remoção por precipitação. Esse padrão foi observado em todos os biossorventes, no entanto, plotou-se apenas os dados do LE e BC, o primeiro com pH mais alcalino e o outro abaixo da neutralidade.

Tabela 7. Espécies precipitadas ao final do ensaio de adsorção para cada biossorvente

		Carbonato	Fosfato	Sulfato	Hidróxido
LE	Cd	✓	✓	-	-
	Pb	✓	✓	✓	✓
	Zn	✓	✓	-	-
BLE	Cd	✓	-	-	-
	Pb	✓	✓	✓	✓
	Zn	-	✓	-	-
LP	Cd	-	-	-	-
	Pb	✓	✓	✓	✓
	Zn	-	-	-	-
BLP	Cd	✓	-	✓	✓
	Pb	✓	-	✓	✓
	Zn	✓	-	-	✓
BC	Cd	-	-	-	-
	Pb	✓	✓	✓	-
	Zn	-	✓	-	-
BBC	Cd	✓	-	✓	-
	Pb	✓	-	✓	✓
	Zn	✓	-	✓	✓
LS	Cd	✓	✓	✓	-
	Pb	✓	✓	✓	✓
	Zn	✓	✓	-	-
BLS	Cd	✓	✓	-	-
	Pb	✓	✓	✓	✓
	Zn	✓	✓	-	-

LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário.

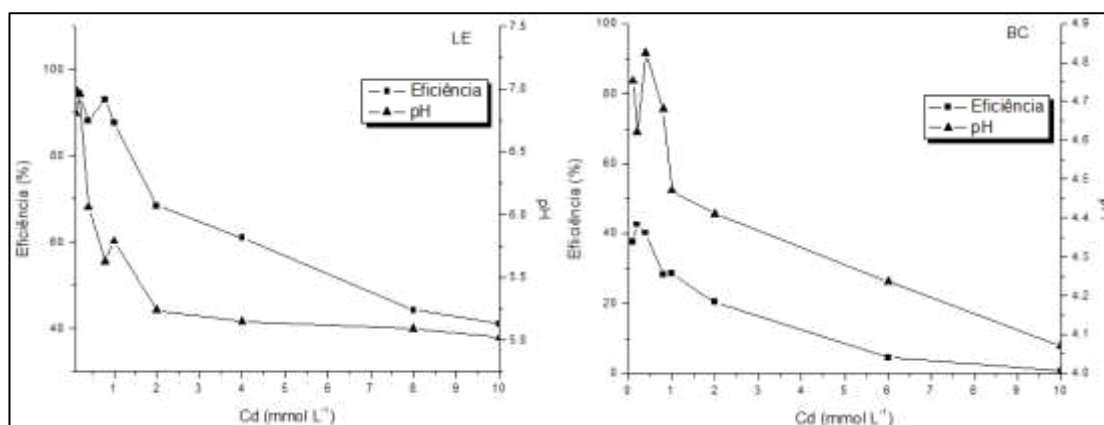


Figura 9. Variação do pH e da eficiência de remoção de Cd para cada ponto da isoterma obtida para LE e BC.

Nota-se que o BC, cujo pH estava abaixo da neutralidade (entre 4,07 a 4,75), teve menor eficiência (0,6 a 37,5%) quando comparado com o LE, que apresentou pH entre 5,02 a 7,19 e teve eficiência entre 41 a 97 %. No primeiro caso, onde se tem baixa alcalinidade e teor de fosfato em solução, a eficiência de remoção é significativamente menor, possivelmente devido à falta de condições propícias para precipitação. Para o LE, as eficiências de remoção reduzem na medida que a concentração de metal aumenta e o pH reduz, fenômeno associado ao consumo de alcalinidade e precipitação do metal. Para o LE, no intervalo de 0,1 a 1 mmol, o pH manteve-se entre 5,79 a 7,19 e manifestou eficiência de remoção de metais entre 97 a 87 %. No entanto, a partir da concentração de 2 mmol L⁻¹, cujo pH foi para 5,24, a eficiência reduziu para 68 %.

A precipitação de cátions na forma de carbonato, sulfato e fosfato traz implicações que precisam ser ponderadas, sobretudo para solos tropicais que possuem pH na faixa de 5,0 a 5,5, já que a estabilidade desses componentes em meio ácido-neutro pode ser limitada.

O CdCO₃, por exemplo, se torna estável apenas em pH alcalino (LAMBERT et al., 1997) e sua solubilização ocorre na faixa de 3,8 a 4,9 (KÖNIGSBERGER et al., 1991). O Cd₃(PO₄)₂ pode estar presente em forma estável desde que haja alta atividade de fosfato no meio (LAMBERT et al., 1997).

A piromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl), uma das possíveis espécies de Pb formada durante os ensaios de adsorção, é reconhecida por ser a mais estável em solos com condições de ácidas a neutras. Por outro lado, o PbCO₃ é pouco estável (LAMBERT et al., 1997).

Para o Zn, a espécie mais estável de ocorrência em solos é o ZnCO₃, ao passo que a piromorfita de zinco (Zn₅(PO₄)₃OH) é estável apenas em condições alcalinas (LAMBERT et al., 1997).

Diante do exposto, há a possibilidade de que os cátions imobilizados no solo em decorrência da adição desses materiais, não apresentem estabilidade em condições tropicais e, como consequência, a mobilização ocorra em curto prazo. Assim, embora os resultados apontem a viabilidade de empregar esses materiais como condicionadores, estudos em campo, conduzidos por um período de tempo maior, devem ser realizados para assegurar sua eficácia e, se for o caso, estabelecer intervalos de intervenção para manutenção.

4. CONCLUSÃO

As principais alterações promovidas pela pirólise nos resíduos foi o aumento da superfície específica, elevação do pH, redução da CTC e maior estabilidade frente a degradação microbiana. Com exceção da redução da CTC, as alterações foram positivas quando se objetiva aplicar esses materiais como condicionadores em solos contendo metais pesados, visto que o aumento da superfície específica incrementa a área para adsorção, a elevação do pH possibilita a imobilização de metais via adsorção e precipitação e a maior estabilidade garante longevidade ao material.

O Lodo de Esgoto e o Lodo Secundário de Papel e Celulose apresentaram maior capacidade de adsorção para Cd, Pb e Zn, no entanto, a energia de ligação entre os metais e esses resíduos foi baixa, denotando baixa estabilidade. Além disso, esses materiais são biodegradados com maior facilidade, favorecendo a liberação precoce dos elementos neles associados. Por outro lado, o BLE, BLS e BLP, apesar da menor capacidade de adsorção, apresentaram maior energia de ligação com os metais e, adicionalmente, o pH desses bioissorventes são mais alcalinos e o tempo de residência no solo é maior, reduzindo assim, a necessidade de reaplicação desses materiais e garantindo a longevidade da interação metal-bioissorvente.

A precipitação de metais na forma de fosfatos, carbonatos e sulfatos é um dos mecanismos que contribuíram para a redução dos metais da solução, no entanto, alguns desses compostos não apresentam estabilidade na faixa de pH de solos tropicais, portanto, essa imobilização pode não ser eficiente em longo prazo. Assim, cria-se a necessidade de que estudos realizados em campo, sob condições reais e por longo período a fim de avaliar com mais precisão a eficiência desses materiais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-FATTAH, T.; MAHMOUD, M. E.; AHMED, S. B.; HUFF, M.D.; LEE, L.W.; KUMAR, S. Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v.22, p.103-109, 2015.

AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W.; CHEN, M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.214, p.836-851, 2016.

ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K.J. MINTEQA2/PRODEF2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. United States Environmental Protection Agency Report No. EPA/600/3-9//02/. U.S.Govt. Printing Office, 1991.

ANAWAR, H.M.; AKTER, F.; SOLAIMAN, Z. M.; STREZOV, V. Biochar: An Emerging Panacea for Remediation of Soil Contaminants from Mining, Industry and Sewage Wastes. **Pedosphere**, v.25, n.5, p.654-665. 2015.

ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C.D.; ASHWORTH, D.J. Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. **Chemosphere**, v.68, n.3, p.489-494, 2007.

APHA (American Public Health Association). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington. APHA/WEF/AWWA, 2005.

APPEL, C.; MA, L. Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.581-589, 2002.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J.; LOCKE, D.C. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. **Carbon**, [s.l.], v.39, n.13, p.1971-1979, 2001.

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

BEESELEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J.L. 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**, v.158, n.6, p.2282-2287, 2010.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v.60, n.2, p.309-319, 1938.

BEESELEY, L.; INNEH, O. S.; NORTON, G.J.; MORENO-JIMENEZ, E.; PARDO, T.; CLEMENTE, R.; DAWSON, J.J.C. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 195-202, 2014.

BRUUN, Sander et al. The effect of different pyrolysis temperatures on the speciation and availability in soil of P in biochar produced from the solid fraction of manure. **Chemosphere**, [s.l.], v. 169, p.377-386, 2017.

- CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.101, n.14, p.5222-5228, 2010.
- CAN, N.; ÖMÜR, B.C.; ALTINDAL, A. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s.l.], v.237, p.953-961, 2016.
- CANTRELL, K.B.; HUNT, P.G.; UCHIMIYA, M.; NOVAK, J.M.; RO, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.107, p.419-428, 2012.
- CHAN, K.Y.; XU, Z. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann, Johannes, Joseph, Stephen (Eds.), **Biochar for Environmental Management Science and Technology**. Earthscan Publishing, UK, 2009.
- CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; McBRIDE, M.B.; HAY, A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.102, n.19, p.8877-8884, 2011.
- COUTINHO, J.; ARROBAS, M.; RODRIGUES, O. Effect of composted sewage sludge amendment on soil nitrogen and phosphorus availability. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s.l.], v. 28, n.19-20, p.1845-1857, 1997.
- CUI, L.; PAN, G.; LI, L.; BIAN, R.; LIU, X.; YAN, J.; QUAN, G.; DING, C.; CHEN, T.; LIU, Y.; LIU, Y.; YIN, C.; WEI, C.; YANG, Y.; HUSSAIN, Q. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment. **Ecological Engineering**, [s.l.], v.93, p.1-8, 2016.
- DAI, Z.; ZHANG, X.; TANG, C.; MUHAMMAD, N.; WU, J.; BROOKES, P.C.; XU, J. Potential role of biochars in decreasing soil acidification - A critical review. **Science of the Total Environment**, [s.l.], p.1-10, 2017.
- DEVI, P.; SAROHA, Anil K. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.162, p.308-315, 2014.
- DING, W.; DONG, X.; IME[<] I. M.; GAO, B.; MA, L. Q. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, [s.l.], v. 105, p. 68-74, 2014.
- DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; LI, Z.; TAN, X.; HUANG, X.; ZENG, G.; ZHOU, Y.; ZHENG, B.; CAI, X. Competitive removal of Cd(ii) and Pb(ii) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism. **Royal Society of Chemistry (RSC)** [s.l.], v.6, n.7, p.5223-5232, 2016.
- FELLET, G.; MARMIROLI, M.; MARCHIOL, L. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v.468-469, p.598-608, 2014.
- FINŽGAR, N.; KOS, B.; LELTAN, D. Bioavailability and mobility of Pb after soil treatment with different remediation methods. **Plant Soil and Environment**, v.52, n.1, p.25-34, 2006.

- GAI, Xi.; WANG, H.; LIU, J.; ZHAI, L.; LIU, S.; REN, T.; LIU, H. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. **PLOS ONE**, v.9, n.12, p.1-19, 2014.
- GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I. **Theoretical J. Colloid Interface Sci.**, 47, p.755-765, 1974.
- GLASER B.; LEHMANN J.; ZECH W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biology and Fertility of Soils* v.35, n.4, p.219-230, 2002.
- HASS, A.; GONZALEZ, J.M.; LIMA, I.M.; GODWIN, H.W.; HALVORSON, J.J.; BOYER, D.G. Chicken Manure Biochar as Liming and Nutrient Source for Acid Appalachian Soil. **Journal of Environment Quality**, [s.l.], v.41, n.4, p.1096-1106, 2012.
- HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. **Chemosphere**, [s.l.], v.92, n.11, p.1450-1457, 2013.
- HOSSAIN, M.K; STREZOV, V.; CHAN, K.Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P.F.M.; Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.1, p.223-228, 2011.
- INYANG, M.; GAO, B.; YAO, I.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A. R.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.110, p.50-56, 2012.
- JINDO, K.; MIZUMOTO, H.; SAWADA, Y.; SANCHEZ-MONEDERO, M.A.; SONOKI, T. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v.11, n. 23, p.6613-6621, 2014.
- JOSEPH, S.D.; CAMPS-ARBESTAINB, K.M; LINA, Y.; MUNROEA, P.; CHIAA, C.H.; HOOKC, J.; VAN ZWIETEND, L.; KIMBERD, S.; COWIEE, A.; SINGHF, B.P.; LEHMANNG, J.; FOIDLH, N.; SMERNIKI, R.J.; AMONETTEJ, J.E. AMONETTEJ. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, v.48, p.501–515, 2010.
- JU, X.; BOWDEN, M.; BROWN, E.E.; ZHANG, X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v.123, p.476-481, 2015.
- KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v.44, n.4, p.1247-1253, 2010.
- KOMÁREK, M.; VANĚK, A.; ETTLER, V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. **Environmental Pollution**, v.172, p.9-22, 2013.
- KÖNIGSBERGER, E.; HAUSNER, R.; GAMSJÄGER, H. Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. V: The system $CdCO_3$ - $CaCO_3$ - CO_2 - H_2O . **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol.55, p.3505-3514, 1991.
- KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of Sorption and Desorption Studies of Heavy Metal Ions From Biochar and Commercial Active Carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], p.353-363, 2017.

KOŁODYŃSKA, D.; WNĘTRZAK, R.; LEAHY, J.J.; HAYES, M.H.B.; KWAPIŃSKI, W.; HUBICKI, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v.197, p.295-305, 2012.

LAMBERT, M.; PIERZYŃSKI, G.; ERICKSON, L.; SCHNOOR, J. Remediation of lead-, zinc- and cadmium-contaminated soils. Issues *In Environmental Science and Technology*, Royal Society of Chemistry (RSC), [s.l.], p.91-102, 1997.

LI, F.; SHEN, K.; LONG, X.; WEN, J.; XIE, X.; ZENG, X.; LIANG, Y.; WEI, Y.; LIN, Z.; HUANG, W.; ZHONG, R. Preparation and Characterization of Biochars from Eichornia crassipes for Cadmium Removal in Aqueous Solutions. **PLOS ONE**, v.2, p.1-13, 2016.

LU, H.; ZHANG, W.; WANG, S.; ZHUANG, L.; YANG, Y.; QIU, R. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s.l.], v.102, p.137-143, 2013.

MA, Y.; LIU, W.; ZHANG, N.; LI, W.; JIANG, H.; SHENG, G. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.169, p.403-408, 2014.

MELO, L.C.A.; PUGA, A.P.; COSCIONE, A.R.; BEESLEY, L.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar. **Journal of Soils and Sediments**, [s.l.], v.16, n.1, p.226-234, 2016.

MÉNDEZ, A.; GÓMEZ, A.; PAZ-FERREIRO, J.; GASCÓ, G. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. **Chemosphere**, v.89, n.11, p.1354-1359, 2012.

MENG, J.; WANG, L.; LIU, X.; WU, J.; BROOKES, P.C.; XU, J. Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.142, p.641-646, 2013.

MILLA, O. V.; RIVERA, E. B.; HUANG, J. W.; CHIEN, C. C.; WANG, Y. M. Agronomic properties and characterization of rice husk and wood biochars and their effect on the growth of water spinach in a field test. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.13, n.2, p.251-266, 2013.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, [s.l.], v.27, p.31-36, 1962.

NAVARRO, A. Effect of Sludge Amendment on Remediation of Metal Contaminated Soils. **Minerals**, v.2, n.4, p.473-492, 2012.

NOVAK, J.M.; BUSSCHER, W.J.; LAIRD, D.L.; AHMEDNA, M.; WATTS, D.W.; NIANDOU, A.S. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. **Soil Science**, [s.l.], v.174, n.2, p.105-112, 2009.

PARANAVITHANA, G.N.; KAWAMOTO, K.; INOUE, Y.; SAITO, T.; VITHANAGE, M.; KALPAGE, C.S.; HERATH, G.B.B. Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ onto coconut shell biochar and biochar-mixed soil. **Environmental Earth Sciences**, n.75, p.484-496, 2016.

PARK, J.H.; CHOPPALA, G.K.; BOLAN, N.S.; CHUNG, J.W.; CHUASAVATHI, T. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. **Plant Soil**, v.348, n.1-2, p.439-451, 2011.

PARK, J.H.; CHOPPALA, G.H.; LEE, S.J.; BOLAN, N.; CHUNG, J.W.; EDRAKI, M. Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soil, **Water Air Soil Pollution**, 224, 1711, 2013.

PARK, J.H.; LAMB, D.; PANEERSELVAM, P.; CHOPPALA, G.; BOLAN, N.; CHUNG, J.W. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, n.2-3, p.549-574. 2011.

PARK, J.; OK, Y.S.; KIN, S.; CHO, J.; HEO, J.; DELAUNE, R.D.; SEO, D. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, [s.l.], v.142, p.77-83, 2016.

PELLERA, F.; GIDARAKOS, E. Effect of dried olive pomace – derived biochar on the mobility of cadmium and nickel in soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v.3, n.2, p.1163-1176, 2015.

PENG, P.; LANG, Y.; WANG, X. Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms. **Ecological Engineering**, [s.l.], v.90, p.225-233, 2016.

PUGA, A.P.; ABREU, C.A.; MELO, L.C.A.; BEESLEY, L. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. **Journal of Environmental Management**, v.159, p.86-93. 2015.

REHRAH, D.; BANSODE, R.R.; HASSAN, O.; AHMEDNA, M. Physico-chemical characterization of biochars from solid municipal waste for use in soil amendment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s.l.], v.118, p.42-53, 2016.

RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N.; SIMÃO, J.P. B. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, n.2, p.495-507. 2001.

RONSE, F.; HECKE, S.V.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **Gcb Bioenergy**, [s.l.], v.5, n.2, p.104-115, 2013.

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

SODRÉ, F.F.; LENZI E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p.324- 330, 2001.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s.l.], v.94, p.138-145, 2012.

SPOKAS, K. A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O. **Carbon Management**, [s.l.], v.1, n.2, p.289-303, 2010.

SUN, J.; LIAN, F.; LIU, J.; ZHU, H.; SONG, Z. Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd (II) removal potential. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.106, p.226-231, 2014.

TAGLIAFERRO, G.; PEREIRA, P.H.F.; RODRIGUES, L.A.; da SILVA, M.L.C.P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, [s.l.], v.34, n.1, p.101-105, 2011.

TAN, C.; YAXIN, Z.; HONGTAO, W.; WENJING, L.; ZEYU, Z.; YUANCHENG, Z.; LULU, R. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, **Bioresource Technology**, v.164, p.47-54, 2014.

TAN, C.; ZHOU, Z.; HAN, R.; MENG, R.; WANG, H.; LU, W. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v.134, p.286-293, 2015.

TANG, J.; ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.116, n.6, p.653-659, 2013.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS-Departamento de Solos, 174 p. Boletim Técnico, 5, 1995.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, [s.l.], v.24, n.6, p.808-818, 2001.

TIAN, Y.; ZHANG, W.; ZUO, W.; CHEN, L.; CUI, Y. N.; TAN, T. Nitrogen Conversion in Relation to NH₃ and HCN during Microwave Pyrolysis of Sewage Sludge. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], p.271-275, 2013

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L.H.; KLASSON, K.T.; FORTIER, C.A.; LIMA, I.M. "Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil," **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V.59. N.6. P.2501-2510, 2011.

USEPA, Method 3051a: Microwave Assisted Acid Dissolution of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, U.S. Gov. Print Office, Washington, 1997.

VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; CHAN, K. Y.; DOWNIE, A.; RUST, J.; JOSEPH, S.; COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant and Soil**, [s.l.], v.327, n.1-2, p.235-246, 2010.

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

YUAN, H.; LU, T.; WANG, Y.; CHEN, Y.; LEI, T. Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients. **Geoderma**, [s.l.], v.267, p.17-23, 2016.

WANG, X.; ZHOU, W.; LIANG, G.; SONG, D.; ZHANG, X. Characteristics of maize biochar with different pyrolysis temperatures and its effects on organic carbon, nitrogen and enzymatic activities after addition to fluvo-aquic soil. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v.538, p.137-144, 2015

VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils. **Chemosphere**, v.119, p.190-198, 2015.

ZIELIŃSKA, A.; OLESZCZUK, P.; CHARMAS, B.; SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, J.; PASIECZNA-PATKOWSKA, S. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s.l.], v.112, p.201-213, 2015.

ZHOU, Y.; HAYNES, R.J.A comparison of organic wastes as bioadsorbents of heavy metal cations in aqueous solution and their capacity for desorption and regeneration. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v.66, n.4, p.1137-1148, 2012.

CAPÍTULO 3

EFEITO DA ADIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS E BIOCARVÕES NA MOBILIDADE E BIODISPONIBILIDADE DE Cd^{2+} , Pb^{2+} E Zn^{2+} EM UM SOLO COM TEORES NATURALMENTE ANÔMALOS DESSES ELEMENTOS

RESUMO

O uso de resíduos orgânicos e seus co-produtos como condicionadores para atenuar a contaminação de metais no solo, é uma alternativa sustentável para o reaproveitamento desses materiais. Neste trabalho buscou-se avaliar a efetividade do lodo de esgoto, lodo secundário do tratamento de efluente da indústria de papel e celulose e seus respectivos biocarvões, produzidos a 550 °C, em reduzir a mobilidade e a biodisponibilidade de Cd, Pb e Zn em solo com teores naturalmente elevados desses elementos. Para isso, executou-se experimento em casa de vegetação, em esquema fatorial 4 x 6, sendo quatro condicionadores e seis doses (0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 % m/m), com três repetições. Para avaliar a biodisponibilidade, utilizou-se a espécie *Canavalia ensiformes* L. (feijão-de-porco). A concentração de metais em amostras da solução do solo foi monitorada ao longo do experimento. Ao final do cultivo foi determinado o teor dos metais na parte aérea das plantas e realizado o fracionamento dos metais em amostras do solo via extração sequencial. Os resíduos *in natura* e o biocarvão do lodo de esgoto aumentaram significativamente a mobilidade e biodisponibilidade de metais. Por outro lado, a conversão do lodo secundário em biocarvão reduziu significativamente as concentrações de Cd, Zn e Pb na fração solúvel e trocável do solo, além de ter diminuído a absorção destes elementos pela planta e aumentado a produção de massa vegetal. O melhor desempenho apresentado pelo biocarvão do lodo secundário deve-se ao seu elevado pH e presença de calcita, que possivelmente contribuiu para adsorção e precipitação dos metais. Apesar do melhor desempenho desse condicionador, o feijão-de-porco apresentou sintomas severos de toxicidade, indicando que, embora esse biocarvão tenha potencial de atenuar a contaminação por metais, ele deve ser utilizado em locais cuja contaminação seja de leve a moderada.

PALAVRAS-CHAVE: resíduos orgânicos, metais pesados, biocarvão, imobilização.

ABSTRACT

The use of organic wastes and their co-products as amendments in soils contaminated with heavy metals is a sustainable alternative to reuse these materials. This work aimed to evaluate the effectiveness of sewage sludge, secondary sludge from pulp and paper mill industry and their respective biochars (pyrolyzed at 550 °C) in reducing the mobility and bioavailability of Cd, Pb and Zn in a soil with naturally high contents of these elements. A greenhouse experiment was carried out in a 4 x 6 factorial scheme, four amendments and six doses (0.0; 1.0; 2.5; 5.0; 7.5; and 10 % w/w), with three replicates. To evaluate the bioavailability, the species *Canavalia ensiformes* L. (pork bean) was used. The concentration of metals present in the soil solution was monitored throughout the experiment. At the end of the experiment, the content of the metals in the above-ground part of the plants was determined and the fractionation of the metals in soil samples was carried out by means of sequential extraction. The raw organic wastes and the biochar from sewage sludge significantly increased the mobility and bioavailability of metals. On the other hand, the conversion of the secondary sludge into biochar, significantly reduced the contents of Cd, Zn and Pb in the soluble and exchangeable fraction of the soil, besides reducing the absorption of these elements by the plant and increasing the production of vegetal mass. The best results obtained by this biochar are due to its high pH and presence of calcite, which possibly contributed to the adsorption and precipitation of the metals. Despite the better performance of this biochar, the pork bean presented severe symptoms of toxicity, indicating that although this biochar has potential to attenuate the contamination by metals, it is more suitable for lightly to moderately contaminated soils.

Keywords: Organic wastes, heavy metals, biochar, immobilization.

1. INTRODUÇÃO

Concentrações elevadas de metais pesados no solo têm sido reportadas ao redor do globo, sendo decorrentes tanto de processos naturais (LIU et al., 2013; QUEZADA-HINOJOSA et al., 2015) como desencadeadas por atividades antrópicas (ZHANG et al., 2015). Solos com elevados teores de metais pesados possuem limitação para o estabelecimento de vegetação, representam risco de segurança alimentar, são fontes de dispersão de contaminantes no meio ambiente e trazem riscos aos seres vivos.

Muitas são as técnicas utilizadas para remediação de solos, incluindo a remoção da camada contaminada e disposição em aterro, aplicação de condicionadores, lavagem, vitrificação, fitorremediação, entre outros (WUANA e OKIEIMEN, 2011). Dentre essas, a aplicação *in situ* de condicionadores químicos ou orgânicos é a mais indicada devido a fatores econômicos e por preservar a estrutura do solo, sendo, portanto, menos destrutiva (ABAD-VALLE et al., 2016; VENEGAS et al., 2015).

O solo pode reduzir a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados naturalmente à medida que os retém por adsorção, precipitação e por reações de complexação (HICKMAN e REID, 2008; KIIKKILÄ et al., 2001). No entanto, estes processos de atenuação natural podem ser maximizados pela adição de resíduos orgânicos e biocarvão (BOLAN, DURAISAMY, 2003; PÉREZ-DE-MORA et al., 2005).

Tanto os resíduos orgânicos quanto os biocarvões possuem características que propiciam a retenção de metais, tal como elevada CTC, contêm grupos carboxílicos, fenólicos e álcoois que podem complexar metais e, quando adicionados ao solo, podem aumentar o pH e promover a precipitação desses cátions (TANG et al., 2013). Além disso, o biocarvão possui elevada área de superfície específica e porosidade, fato que aumenta a área disponível de interação com o metal e pode favorecer a adsorção (ANAWAR et al., 2015). Por fim, o uso de condicionadores orgânicos traz efeitos positivos secundários como incremento da CTC, melhora agregação do solo, reduz a erosão e compactação, aumento da retenção de água e fornecimento de nutrientes (BERNAL et al., 2007; PARDO et al., 2011; WHALEN et al., 2003).

Resultados positivos têm sido reportados ao usar biocarvões e resíduos orgânicos para imobilizar Cd, Zn e Pb (MIERZWA-HERSZTEK, GONDEK, 2016; PUGA et al., 2015; VENEGAS et al., 2016). O aumento do pH, que favorece o processo de precipitação e a adsorção em componentes do solo, bem como a precipitação com carbonatos e fosfatos são apontados como os principais responsáveis pela eficácia desses materiais em reduzir a mobilidade desses metais (IGALAVITHANA et al., 2017; TANG et al., 2013).

Por outro lado, resultados não desejáveis, como a mobilização, também têm sido relatados quando se utiliza diferentes compostos orgânicos em áreas contaminadas com metais pesados (VAN HERWIJNEN et al., 2007). Resíduos ricos em carbono orgânico dissolvido podem mobilizar metais ao formar complexos solúveis com esses cátions (VENEGAS et al., 2016). Além de fatores associados à variação na composição química do condicionador orgânico utilizado, as características físico-químicas e mineralógicas

do solo que o recebe, bem como o comportamento biogeoquímico dos metais pesados envolvidos também determinarão o destino do contaminante (BERNAL et al., 2007).

Apesar desses comportamentos antagônicos, poucos estudos comparativos têm sido realizados (HATTAB et al., 2015). Além disso, estudos que avaliam a eficácia de condicionadores geralmente são conduzidos em solos com baixos níveis de contaminação, sendo a maioria solos agrícolas ou artificialmente contaminados (ABAD-VALLE et al., 2016). O efeito desses condicionadores em solos com teores naturalmente elevados é pouco explorado e precisa ser melhor compreendido para que abordagens de remediação nessas áreas sejam bem planejadas (LIU et al, 2016).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a mobilidade e a biodisponibilidade de Cd, Pb e Zn em um solo com concentrações naturalmente elevadas destes elementos, após receber como condicionadores o lodo de esgoto, lodo secundário do tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose e seus respectivos biocarvões.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Local de coleta e caracterização do solo

O solo utilizado no presente trabalho foi coletado na cidade de Vazante, noroeste de Minas Gerais, tida como a mais importante área de exploração de Zn do Brasil, e contém teores semi-totais (EPA 3051-A) naturalmente elevados de Cd, Pb e Zn (2.666; 3.201 e 37.167 mg kg⁻¹ de Cd, Pb e Zn, respectivamente). O solo foi amostrado na profundidade de 0,00-0,20 m, e trata-se de um Cambissolo háplico de textura franco-siltosa (21 % de areia, 56 % de silte e 23 % de argila).

Esta área encontra-se em uma região associada a sequências argilo-dolomíticas da Formação Vazante, sobre a Faixa Móvel Brasília. No passado, a Faixa Móvel Brasília sofreu influência das colisões entre os crátons São Francisco e Amazônico, episódios que criaram condições para que fluídos hidrotermais, ricos em metais, formassem corpos mineralizados (DARDENNE, 1979), propiciando a ocorrência de metais como Cd e Pb associados ao minério de zinco nessa região (SLEZAK et al., 2014).

O material coletado foi seco ao ar, destorroado, peneirado (2 mm), homogeneizado e caracterizado química e fisicamente. Foram determinados os seguintes parâmetros: pH em água e em KCl (1:2,5 amostra:solução), condutividade elétrica (relação solo solução de 1:10); C (Walkley-Black) e N (Kjeldahl); P, Na, K, Fe, Zn, Mn, Cu, Cd e Pb (extraídos com Mehlich-1); Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ (extraídos com KCl 1 mol L⁻¹).

Amostras da fração areia, silte e argila foram submetidas à difratometria de Raios-X para a caracterização mineralógica.

A digestão semi-total (EPA 3051-A) foi realizada para determinar os teores de Cd, Pb e Zn, e a quantificação desses metais foi realizada em espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES.

2.2. Condicionadores orgânicos

Os condicionadores orgânicos utilizados neste trabalho foram: Lodo de Esgoto (LE), Lodo Secundário do tratamento de efluente da indústria de papel e celulose (LS), Biocarvão do Lodo de Esgoto (BLE) e Biocarvão do Lodo Secundário do tratamento de papel e celulose (BLS).

O LE foi coletado em uma estação de tratamento do município de Viçosa-MG, composta por um reator UASB (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) e um Biofiltro Aerado Submerso (BAS).

O LS é oriundo da CENIBRA (Celulose Nipo-Brasileira S/A), situada no município de Belo Oriente-MG, trata-se do lodo produzido durante o tratamento biológico por lodos ativados e que foi submetido ao desaguamento por prensa. O efluente tratado nessa unidade é proveniente do processo produtivo ($\approx 90\%$) e das instalações sanitárias da indústria ($\approx 10\%$).

A conversão dos resíduos em biocarvão seguiu a metodologia utilizada por Hossain et al. (2011) e Park et al. (2011) e foi realizada em mufla adaptada com seis câmaras, cuja finalidade é reduzir a concentração de oxigênio no ambiente de pirólise. Os resíduos foram secos a temperatura ambiente, peneirados em malha de 2 mm, homogeneizados e, em seguida, transferidos para os cilindros e encaminhados para a mufla. A pirólise foi realizada com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi mantida por 1,5 h.

A caracterização química dos condicionadores consistiu na determinação do teor total de C, H e N por via seca (analisador elementar Perkin-Elmer 2400 Series II CHNS/O); teor de N orgânico pelo método Kjeldahl; pH em água (relação amostra:água de 1:10); condutividade elétrica (relação amostra:água de 1:10) e os teores de P, K, Na, Ca e Mg após digestão nítrico-perclórica (TEDESCO et al., 1995). A dosagem de P foi realizada pelo método colorimétrico de Murphy e Riley; K e Na por espectrometria de emissão de chama; e Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi obtida pelo método proposto por Song e Guo (2012). Teor de

cinzas foi determinado de acordo com a metodologia da American Society for Testing and Materials D1762-84.

Os teores semi-totais de Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn foram determinados após digestão ácida, segundo método EPA 3051-A, e a quantificação desses metais foi realizada em espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES

2.3. Experimento em casa de vegetação

O experimento foi montado em esquema fatorial 4×6 (quatro condicionadores e seis doses), em um delineamento em blocos casualizados, com três repetições, totalizando 144 unidades experimentais. As doses de condicionadores aplicadas foram 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 % (m/m). A espécie *Canavalia ensiformes* L. (feijão-de-porco), devido seu potencial em tolerar metais pesados (ANDRADE et al., 2009), foi utilizada para avaliar a biodisponibilidade dos metais.

O solo e os condicionadores foram secos ao ar, peneirados em malha de 2 mm e homogeneizados. Uma massa de 2 kg (incluindo o solo com as respectivas doses do condicionador) foi transferida para sacola plástica, homogeneizada e mantida na umidade correspondente a 70 % da capacidade de campo por três semanas. Esse período de incubação foi baseado no trabalho realizado por Houben et al. (2013), que verificaram que o pH da mistura solo + biocarvão estabilizou a partir do 18° dia e a tendência de imobilizar metais se manteve constante a partir do 25° dia.

Após o período de incubação, subamostras de 100 g foram retiradas, secas ao ar e passadas em malha de 2 mm para posterior análise, onde foram determinados o pH, condutividade elétrica, fósforo disponível, matéria orgânica, nitrogênio total, Ca, Mg e K, seguindo a mesma metodologia aplicada anteriormente para caracterização do solo.

O restante do material foi transferido para vasos de 2 dm³ e um prato plástico foi colocado sob cada vaso para evitar perdas por lixiviação. Cada unidade experimental recebeu 10 sementes de feijão-de-porco. No décimo dia após a germinação, foi realizado o desbaste, sendo mantidos três plantas em casa vaso, e efetuou-se adubação com NPK e micronutrientes. O experimento foi conduzido por 60 dias.

2.4. Teores de Cd, Zn e Pb na solução do solo

Durante a condução do experimento foram realizadas coletas da solução do solo por meio de amostradores tipo Rhizon (Eijkelkamp Agrisearch Equipment, The Netherlands). Os rhizons foram inseridos no solo com inclinação de 45° em um orifício na posição central do vaso, conforme recomendação do fabricante. Uma seringa de 100 mL foi conectada ao rhizon para que, através do vácuo produzido pelo seu êmbolo, a solução do solo fosse succionada. Foram realizadas quatro amostragens nos 1°, 7°, 30° e 60° dia. No extrato obtido foram determinados os teores de Cd, Zn e Pb por espectrofotometria de absorção atômica (Agilent Technologies 200 Series AA).

2.5. Avaliação da biomassa vegetal

A parte aérea das plantas foi cortada 1 cm acima do solo após 60 dias de cultivo. Em seguida, as plantas foram cuidadosamente lavadas com água deionizada (KARAMI et al., 2011), colocadas em sacos de papel e secas até peso constante em estufa a 72 °C. Amostras do material vegetal aéreo foram submetidas a digestão com ácido nítrico e perclórico (TEDESCO et al., 1995) para determinação dos teores de Cd, Pb e Zn, quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (Agilent Technologies 200 Series AA).

2.6. Fracionamento químico de Cd, Pb e Zn

O fracionamento de Cd, Pb e Zn foi realizado por meio de extração sequencial em amostras de solo coletadas após o término do experimento. Utilizou-se a metodologia proposta por Tessier et al. (1979), com modificações para atender o contexto do solo em estudo.

Dado o elevado conteúdo de metais, optou-se por acrescentar a extração da fração solúvel (água como extrator). Conforme citado Borges Júnior et al (2008), apesar do baixo conteúdo de óxidos de Fe amorfos presente nos solos de Vazante, essa fração é um importante sumidouro de metais e, portanto, optou-se por acrescentar a etapa 4 da extração sequencial, que corresponde à extração de metais pesados associados aos óxidos de Fe amorfos. Por fim, por questão de segurança, optou-se por utilizar HNO₃ concentrado para determinar os metais associados à fração residual. Os reagentes e as condições operacionais empregadas estão apresentadas na tabela 1.

A massa de solo utilizada foi de 1 g e as extrações foram realizadas em triplicata. Após cada extração, o sobrenadante foi separado por centrifugação a 10.000 rpm por 30 min, filtrado e acidificado. Entre as extrações, a amostra recebeu 8 mL de água deionizada, foi agitada manualmente, centrifugada e teve o sobrenadante descartado para remover resíduos do processo anterior. As concentrações de Cd, Pb e Zn foram aferidas nos extratos por ICP-OES.

Tabela 1. Procedimento utilizado para a extração sequencial

Fração	Reagente	Tempo de contato
Solúvel	20 mL de Água Deionizada	30 min a 25 °C
Trocável	8 ml 1 mol L ⁻¹ MgCl ₂ (pH = 7)	1 h a 25 °C
Carbonato	8 ml 1 mol L ⁻¹ Acetato de Sódio (pH = 5 - Ácido Acético)	5 h a 25 °C
Óxido de Fe amorfo	20 mL Oxalato de Amônio 0,2 mol L ⁻¹ com Ácido Oxálico 0,2 mol L ⁻¹ , pH 3	2 h a 25 °C em ambiente escuro
Óxido de Fe cristalino	20 ml 0,04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl em 25 % v/v Ácido Acético (pH ≈ 2)	6 h no banho maria a 95 °C
	3 ml 0,02 mol L ⁻¹ HNO ₃ + 10 ml 30 % v/v H ₂ O ₂ (pH ≈ 2 ajustado com HNO ₃)	2 h a 85 ± 2 °C
Matéria Orgânica	10 ml 30 % v/v H ₂ O ₂ (pH 2 ajustado com HNO ₃)	3 h a 85 ± 2 °C
	5 ml 3,2 mol L ⁻¹ NH ₄ OAc em 20 % (v/v) HNO ₃	30 min a 25 °C
Residual	20 mL HNO ₃	16 h 100 °C no bloco digestor

2.7. Análises estatísticas

Os dados obtidos foram submetidos a análise estatística descritiva e análise de variância, sendo os condicionadores comparados pelo teste de Tukey a 5 % de significância. O efeito de dose foi analisado por meio de análise de regressão, a 5 % de significância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do solo e dos condicionadores

Baseado nas propriedades físico-químicas apresentadas pelo solo de estudo (Tabela 2), tem-se que ele possui acidez fraca, Ca e Mg trocável e CTC médios, teor de P disponível muito bom e baixo teor de K disponível (RIBEIRO et al., 1999).

Tabela 2. Caracterização química e mineralógica do solo de estudo

Parâmetro	Valor
pH(H ₂ O)	6,12 ± 0,08
pH(KCl)	3,49 ± 0,34
^a CE (μS cm ⁻¹)	389,40 ± 2,83
^b CTC (cmol _c kg ⁻¹)	2,42 ± 0,08
^c MO (dag kg ⁻¹)	4,41 ± 0,28
P (mg dm ⁻³)	75,20 ± 6,69
N (dag kg ⁻¹)	0,29 ± 0,01
K (mg dm ⁻³)	23,20 ± 0,58
Na (mg dm ⁻³)	0 ± 0
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,74 ± 0,06
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,62 ± 0,02
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0 ± 0
Mineralogia	Quartzo, Hematita, Goethita, Dolomita, Muscovita, Willemita, Smithsonita

pH(H₂O) e pH(KCl) na proporção de 1:2,5 (solo:solução). P, Na e K extraídos com Mehlich-1. Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ extraídos com KCl 1 mol L⁻¹. N - determinado pelo método Kjeldhal. ^a Condutividade elétrica; ^b Capacidade de troca catiônica; ^c Matéria orgânica (obtida ao multiplicar o conteúdo de carbono orgânico determinado pelo método Walkley-Black pelo fator de 1,724). Valores = média ± desvio padrão (n = 3).

As concentrações semi-totais dos metais Cd, Pb e Zn no solo são naturalmente elevadas (Tabela 3). O teor de Cd excede os Valores de Investigação (VI) estabelecidos pela Resolução CONAMA 420 para fins Agrícola e Industrial em 888 e 133 vezes, respectivamente; o Pb está presente em concentração 18 vezes maior que o VI para uso agrícola e 3,5 vezes maior que o estabelecido para uso industrial, ao passo que a concentração de Zn supera em 83 e 16 vezes esses VI para usos agrícola e residencial, respectivamente.

Tabela 3. Teores de metais no solo e os valores de referência de qualidade, de prevenção e investigação estabelecidos por órgãos ambientais

Metal pesado	Teor no solo ⁽¹⁾	VRQ ^a	VP ^b	VI ^c (mg kg ⁻¹)		
				Agrícola	Residencial	Industrial
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹			
Cd	2.666 ± 74	< 0,4	1,3	3	8	20
Pb	3.201 ± 106	19,5	72	180	300	900
Zn	37.167 ± 720	46,5	300	450	1.000	2.000

⁽¹⁾ Teor semi-total determinado pelo método EPA 3051-A. ^a Valor de Referência de Qualidade para os solos de Minas Gerais pela COPAM 166/2011. ^b Valores de Prevenção estabelecidos pela Resolução CONAMA 420. ^c Valores de Investigação estabelecidos pela Resolução CONAMA 420.

Burack et al. (2013) estudaram a ocorrência de Pb e Zn nos solos da região de Vazante e verificaram que, embora os Cambissolos em afloramentos dolomíticos ocupem pequenas áreas nessa região, eles são importantes fontes de disseminação de metais para o ambiente circundante. Nessas áreas com teores de metais pesados naturalmente elevados, a Resolução CONAMA 420 determina que o poder público competente adote ações para assegurar a proteção dos recursos naturais e seres vivos.

A caracterização dos condicionadores utilizados (Tabela 4) aponta a natureza alcalina do BLE, LS e BLS, ambos com pH acima de 7,0, sendo que o BLS apresentou pH de 8,0. O único com pH menor a 7,0 é o LE (pH = 5,9). O elevado pH faz com que esses materiais possam imobilizar metais via precipitação e favorecer a adsorção de metais pesados em componentes do solo (TANG et al., 2013). Além disso, o alto conteúdo de cinzas é indicativo de um possível efeito neutralizante a curto prazo (PUGA et al., 2015). A CTC apresentada pelo LE, BLE, LS e BLS é 5,7; 4,0; 5,3 e 3,6 vezes superior à do solo, respectivamente, portanto a aplicação desses materiais possivelmente aumente os sítios de carga negativa nesse solo.

Os teores de metais pesados presentes nos condicionadores encontram-se abaixo do limite máximo exigido pela Resolução CONAMA 375, que determina as exigências para que o lodo de esgoto e seus coprodutos possam ser empregados para fins agrícolas. Portanto, a concentração de metais não representa impedimento para a utilização desses condicionadores.

3.2. Alteração das características do solo pela adição dos condicionadores

No que diz respeito ao pH, o BLS, no geral, foi o que imprimiu os maiores valores de pH no solo (entre 6,61 a 7,31), diferindo significativamente dos demais ($p < 0,05$); ao passo que o LE e seu biocarvão apresentou os menores (5,61 a 6,84).

A conversão do LE em biocarvão não assegurou que resíduo pirolisado incrementasse o pH solo quando comparado com o resíduo *in natura*. Isto pode ser observado nos resultados obtidos (Tabela 5) em que, para a maioria das doses, não houve diferença significativa quando se utilizou LE e BLE. Por outro lado, os tratamentos que receberam BLS tiveram, para a maioria das doses, pH significativamente maior ($p < 0,05$) que o do seu material precursor. O predomínio de maiores valores de pH para os tratamentos com BLS, possivelmente deve-se ao maior pH desse material, bem como à presença de calcita em sua composição.

Tabela 4. Caracterização química dos condicionadores Lode de Esgoto (LE), Biocarvão de Lodo de Esgoto (BLE), Lodo Secundário da indústria de celulose e papel (LS) e Biocarvão de Lodo Secundário da indústria de celulose e papel

	LE	BLE	LS	BLS
pH	5,90 ± 0,05	7,30 ± 0,06	7,30 ± 0,04	8,00 ± 0,06
^a CE (μS cm ⁻¹)	1.690 ± 118	1.160 ± 98	888 ± 52	242 ± 11
^b CTC (cmol _c kg ⁻¹)	13,74 ± 1,71	9,56 ± 0,03	12,93 ± 1,87	8,69 ± 0,96
Ca (mg kg ⁻¹)	8.864 ± 96	13.888 ± 130	7.070 ± 102	8.968 ± 116
Cinzas (%)	35,1 ± 1,4	57,3 ± 1,9	14,2 ± 0,8	37,8 ± 2,1
C (%)	25,70 ± 0,06	27,5 ± 0,17	43,6 ± 0,13	47,3 ± 1,35
H (%)	4,47 ± 0,11	1,64 ± 0,03	6,5 ± 0,07	1,7 ± 0,02
N (%)	3,27 ± 0,04	3,37 ± 0,02	5,10 ± 0,01	4,53 ± 0,07
O (%)	31,46 ± 0,07	10,19 ± 0,07	30,6 ± 0,07	8,67 ± 0,48
K (mg kg ⁻¹)	5.500 ± 0	11.550 ± 777	3.213 ± 230	7.032 ± 141
Mg (mg kg ⁻¹)	1.986 ± 27	2.322 ± 72	1.650 ± 87	3.168 ± 145
Na (mg kg ⁻¹)	1.065 ± 85	1.331 ± 43	3.968,2 ± 142	4.721 ± 165
N _t (g kg ⁻¹)	46,0 ± 0,6	32,0 ± 0,4	54,0 ± 2,2	39,0 ± 0,3
P (g kg ⁻¹)	6,90 ± 0,43	16,20 ± 0,61	5,90 ± 0,27	14,80 ± 1,12
Al (mg kg ⁻¹)	24.627 ± 1	47.890 ± 3	9.179 ± 2	31.525 ± 2
Fe (mg kg ⁻¹)	26.481 ± 1	45.603 ± 2	8.337 ± 3	24.231 ± 5
Mn (mg kg ⁻¹)	52,0 ± 2,8	167,0 ± 3,4	115,0 ± 6,1	349,0 ± 0,5
Ba (mg kg ⁻¹)	161,0 ± 2,2	286,0 ± 0,7	42,0 ± 1,0	118,0 ± 3,5
Cd (mg kg ⁻¹)	6,7 ± 0,2	11,00 ± 0,05	4,0 ± 0,3	5,7 ± 0,5
Cr (mg kg ⁻¹)	46,2 ± 1,9	89,7 ± 6,0	36,4 ± 0,8	94,2 ± 3,3
Cu (mg kg ⁻¹)	253,4 ± 7,6	465,7 ± 3,0	24,5 ± 0,2	47,8 ± 1,9
Ni (mg kg ⁻¹)	37,8 ± 0,3	52,7 ± 0,7	15,8 ± 1,1	40,3 ± 0,7
Pb (mg kg ⁻¹)	3,3 ± 0,4	37,1 ± 0,6	1,3 ± 0,1	4,9 ± 0,5
Zn (mg kg ⁻¹)	862,2 ± 27	1.587,5 ± 0,4	112,4 ± 2,6	519,2 ± 3,6

Ca, K, Mg e P foram obtidos pela digestão nítrico-perclórica (TEDESCO et al., 1995). N foi determinado pelo método Kjeldahl. Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn Fe, Mn e Al foram obtidos pelo método EPA 3051-A. Teor de cinzas foi determinado de acordo com a metodologia da American Society for Testing and Materials D1762-84. C, N e H foram determinados via seca por analisador elementar. ^a Condutividade elétrica (razão água amostra 1:10). ^b Capacidade de troca catiônica (CTC): determinada de acordo com a metodologia proposta por Song e Guo (2012). ^c Matéria orgânica. Valor = média ± desvio padrão (n = 3). LE: lodo de esgoto; LP: lodo primário; BC: bagaço de cana-de-açúcar; LS: lodo secundário; BLE: biocarvão lodo de esgoto; BLP: biocarvão lodo primário; BBC: biocarvão bagaço de cana; BLS: biocarvão lodo secundário

Se compararmos com o pH do solo sem tratamento (Tabela 2), houve redução desse parâmetro após a adição do LE (0,01 a 1,24 unidades de pH), LS (0,13 e 0,74) e BLE (0,18 a 1,35), enquanto que o BLS promoveu aumento (0,19 a 0,45). No entanto, ao avaliar o efeito de dose por regressão, as variações no pH não foram significativas para

nenhum condicionador ($p > 0,05$). Al-Wabel et al. (2015) e Zhang et al. (2017) também não obtiveram efeito de dose ao aplicar 3,0 % e 2,5 % de biocarvão no solo.

A redução de pH após a aplicação de LE no solo, pode ser ocasionada pela nitrificação que ocorre nesse material, bem como devido ao aumento de CO_2 advindo do incremento da atividade microbiana (KIRKHAM, 2006).

O LS, embora apresente pH alcalino em decorrência dos aditivos químicos utilizados na indústria de papel e celulose (CAMBERATO et al., 2006), não promoveu incremento de pH no solo. Efeito semelhante ocorreu com o BLE que, apesar da natureza alcalina, também reduziu o pH.

Outros autores também reportaram redução do pH ao empregar esses resíduos. Yue et al. (2017), ao aplicar doses entre 1 a 50 % de biocarvão de lodo de esgoto (500 °C; pH de 8,7), constataram redução entre 0,1 a 0,77 unidades pH. De acordo com esses autores, solos com pH próximo à neutralidade, tal como o do presente estudo, podem mascarar o potencial de calagem do biocarvão, contrastando com resultados obtidos em solos ácidos. Séré et al. (2010), relatou redução de 0,2 unidades de pH ao introduzir lodo secundário (50 % v/v) em um solo carbonático, por outro lado, aumento de 2,3 unidades de pH foi encontrada por Nunes et al. (2008) ao aplicar 4 % (m/m) de LS em solo cujo pH inicial era 5,10.

Assim como o pH, ao avaliar a mesma dose, o teor de MO apresentou diferença significativa ($p < 0,05$ pelo teste de Tukey) a depender do condicionador aplicado (Tabela 5). Ao avaliar o efeito de dose por regressão, os condicionadores proporcionaram aumento linear significativo de MO, sendo que os maiores aumentos foram ocasionados pelo BLS, que dobrou o teor de MO para a dose mais elevada se comparado com o solo sem condicionador ($4,41 \text{ dag kg}^{-1}$), seguido pelo BLE (aumento de 21 a 83 %), LS (de 24 a 55 %) e LE (8 a 38 %).

A CE também variou significativamente a depender do condicionador em todas as doses (Tabela 5). Também foi verificado que o incremento progressivo das doses aplicadas, proporcionou aumento significativo (análise de regressão) da CE que seguiu comportamento linear para todos os condicionadores. Os resíduos *in natura* imprimiram maior CE ao solo. A dose de 10 % de LE e LS aumentou em 3,54 e 3,32 vezes a CE, enquanto que, para essa mesma dose, o incremento gerado pelo BLE e BLS foi 2,48 e 1,53 vezes, respectivamente.

Tabela 5. Alterações nas características do solo decorrentes da adição dos condicionadores nas diferentes doses avaliadas

Dose	Cond. ⁽¹⁾	MO	pH(H ₂ O)	CE	CTC	P	N _{total}	Ca	Mg	K
		dag kg ⁻¹		μS cm ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	mg dm ⁻³	dag kg ⁻¹	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³
1,0 %	LE	4,21 b	6,42 b	514,4 b	4,48 a	66,0 b	0,282 a	663 a	137 ab	23,67 a
	BLE	4,74 b	6,74 ab	444,4 c	4,60 a	74,4 ab	0,290 a	681 a	163 ab	34,00 a
	LS	4,87 b	6,70 ab	619,1a	4,75 a	70,8 ab	0,267 a	657 a	146 a	33,33 a
	BLS	6,65 a	7,04 a	414,4 c	4,39 a	82,4 a	0,288 a	623 a	126 b	31,00 a
2,5 %	LE	4,25 c	6,84 b	651,1 a	5,36 a	72,1 b	0,267 a	802 a	156 a	28,00 bc
	BLE	5,35 b	5,72 c	563,6 b	5,26 a	102,5 a	0,285 a	814 a	137 ab	23,33 c
	LS	5,04 b	6,11 c	571,9 b	4,88 ab	71,2 b	0,284 a	669 b	142 ab	39,67 ab
	BLS	7,13 a	7,04 a	502,6 c	4,27 b	93,68 a	0,319 a	535 c	132 b	49,67 a
5,0 %	LE	4,34 c	5,61 b	875,6 a	5,64 a	81,2 c	0,255 a	822 a	163 a	46,07 b
	BLE	6,39 b	5,50 b	704,3 c	5,50 ab	123,6 a	0,316 a	876 a	122 b	35,00 b
	LS	5,69 b	6,37 a	777,3 b	4,86 bc	121,6ab	0,324 a	555 b	126 b	95,33 a
	BLS	7,30 a	6,61 a	499,6 d	4,72 c	107,5 b	0,236 a	555 b	111 b	102,33 a
7,5 %	LE	4,56 d	6,69 b	998,1 a	7,07 a	119,2 c	0,249 a	1.022 a	173 a	54,67 c
	BLE	6,52 b	6,77 b	681,4 c	6,62 a	166,1 a	0,285 a	1.068 a	133 b	47,33 c
	LS	5,58 c	6,72 b	900,1 b	5,03 b	139,7 b	0,242 a	617 b	139 b	133,67 a
	BLS	8,13 a	7,31 a	472,7 d	4,85 b	128,7bc	0,250 a	559 b	109 c	118,00 b
10,0 %	LE	5,39 c	6,63 b	1254,0a	7,61 a	131,0 c	0,256 a	1.164 a	182 a	60,67 b
	BLE	7,17 b	6,65 b	878,7 c	6,75 b	175,0 b	0,262 a	1.174 a	118 b	48,67 b
	LS	6,08 c	6,65 b	1173 b	5,53 c	205,1 a	0,230 a	527 b	121 b	133,0 a
	BLS	8,26 a	7,30 a	542,1 d	5,00 c	185,8 b	0,301 a	561 b	106 b	129,67 a

⁽¹⁾ Condicionador. Para a mesma dose, números seguidos pela mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de significância.

A redução da CE nos tratamentos com biocarvão é resultado das alterações que a pirólise promove na estrutura e composição química da matéria-prima ao gerar esse produto (CHAN et al., 2009). A formação de sais insolúveis e/ou minerais podem causar a redução de íons solúveis em materiais pirolisados na faixa de temperatura entre 400 a 600° C (YANG et al., 2015), além disso, o elevado pH do biocarvão pode restringir a liberação de íons em solução (LIU et al., 2014).

Ao avaliar a CTC, nota-se que, para a menor dose (1,0 %), não houve diferença entre os tratamentos aplicados ($p > 0,05$, teste de Tukey), no entanto, a partir da dose de 2,5 % passa a ocorrer diferença significativa quando se utiliza diferentes condicionadores (Tabela 5). Os maiores valores de CTC ocorreram, via de regra, quando se utilizou LE (4,48 a 7,61 cmol_c kg⁻¹) e BLE (4,60 a 6,75 cmol_c kg⁻¹), ao passo que o LS (4,75 a 5,53 cmol_c kg⁻¹) e o BLS (4,39 a 5,0 cmol_c kg⁻¹) apresentaram valores menores. Esse resultado é coerente com as características dos condicionadores utilizados, visto que as matérias

primas possuem maior CTC (Tabela 4). A redução de CTC durante a pirólise é ocasionada pela volatilização de grupos oxigenados de superfície (MELO et al., 2013).

Em termos nutricionais, a adição dos diferentes condicionadores não proporcionou alteração significativa no teor de N (Tabela 5). Por outro lado, os teores de P, K, Ca e Mg variaram significativamente, de acordo com o condicionador, nas doses avaliadas ($p < 0,05$; teste de Tukey) (Tabela 5). No geral, houve aumento significativo desses nutrientes com o aumento da dose, sendo este aumento descrito pelo modelo linear (análise de regressão).

3.3. Redistribuição dos metais no solo após a adição dos condicionadores

O efeito dos condicionadores na redistribuição de Cd, Pb e Zn no solo foi avaliado por extração sequencial nas frações solúvel, trocável, associados a carbonatos, a óxidos de ferro amorfos, óxidos de ferro cristalinos, matéria orgânica e residual.

Embora a presença de óxidos de ferro amorfos seja pouca representativa em solos tropicais, optou-se por incluir essa fração devido aos resultados obtidos por Borges Junior et al. (2008), que constataram que, apesar de sua pouca quantidade, eles eram um importante sumidouro de Zn para os solos da região de Vazante.

A taxa de recuperação (calculada pelo somatório de metal presente em todas as frações, dividido pelo teor semi-total - EPA 3051-A) foi de 57 % para Zn, 91 % para Pb e 89 % para Cd.

A baixa taxa de recuperação do Zn pode estar associada à utilização de ácido nítrico concentrado na digestão da fração residual. Esse reagente não é eficaz em disponibilizar a totalidade de metais pesados presente na fração residual, que inclui aqueles presentes nos minerais silicatados (QUEZADA-HINOJOSA et al., 2015). De posse dessa informação e sabendo que a willemita (silicato de Zn) é um dos constituintes desse solo (Tabela 2), é possível que o ácido nítrico tenha sido ineficiente em solubilizar a willemita e, portanto, subestimou o Zn na fração residual.

A distribuição dos metais no solo (Figura 1) indica alto risco de mobilidade e toxicidade do Cd e Zn, visto que o primeiro apresenta 0,54 % ($12,14 \text{ mg kg}^{-1}$) na fração solúvel e 26,25 % ($593,62 \text{ mg kg}^{-1}$) associado à fase trocável. Já o Zn apresenta 0,19 % ($40,03 \text{ mg kg}^{-1}$) na fração solúvel e 2,1 % ($431,95 \text{ mg kg}^{-1}$) na fração trocável.

Embora apenas $12,14 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd esteja na forma solúvel, esse valor é quatro vezes maior que o Valor de Investigação para uso agrícola e está 50 % acima do Valor de Investigação para uso residencial.

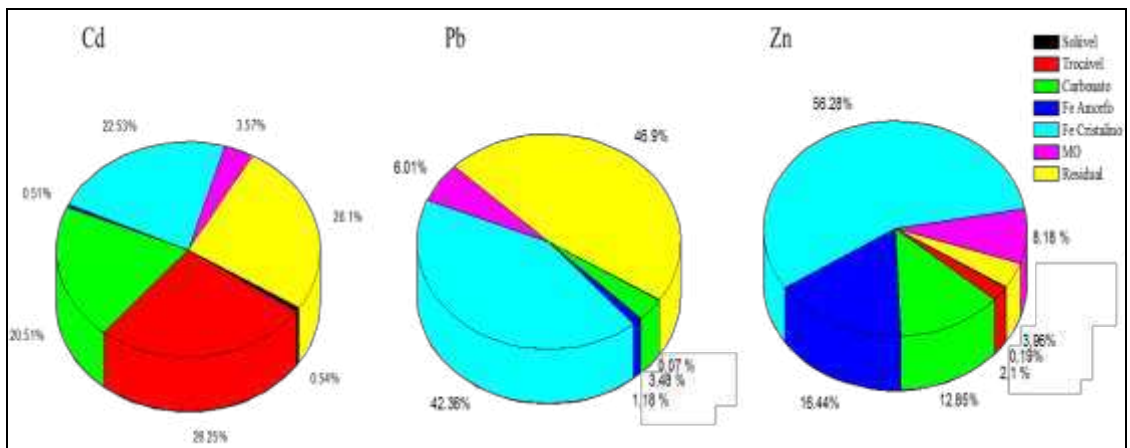


Figura 1. Distribuição do Cd, Pb e Zn nas frações solúvel, trocável, carbonato, óxidos amorfos, óxidos cristalinos, matéria orgânica (MO) e residual do solo de estudo.

O Pb, diferentemente do Cd e do Zn, não está presente na fração solúvel e apenas 0,07 % ($2,13 \text{ mg kg}^{-1}$) encontra-se na fase trocável (Figura 1), o que demonstra baixo risco de lixiviação e mobilidade. Essa distribuição está de acordo com pesquisas anteriores, confirmando que este elemento tende a apresentar baixa mobilidade (ALLOWAY, 1995; VANĚK et al., 2005), estando frequentemente complexado à matéria orgânica e quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados (MCBRIDE, 1994).

A adição dos condicionadores em práticas de imobilização *in situ* visa reduzir a presença de metais nas frações mais móveis e bioacessíveis (FANG et al., 2016). Nesse sentido, os resultados do fracionamento apontaram que apenas o BLS foi eficaz em reduzir a concentração de Cd, Pb e Zn nas frações trocável e solúvel, sendo este efeito maior nas doses mais elevadas (Figura 2, 3 e 4), ao passo que os demais condicionadores aumentaram a disponibilidade desses metais.

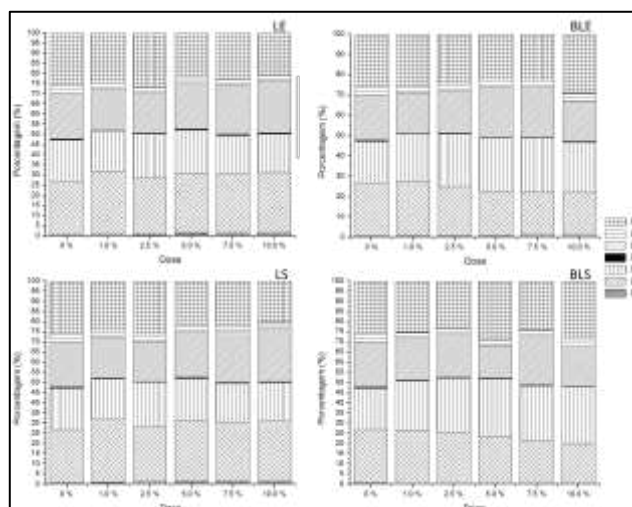


Figura 2. Fracionamento químico do Cd após a adição de doses crescentes de diferentes condicionadores. Onde: F1: Solúvel; F2: Trocável; F3: Carbonatos; F4: Ferro Amorfo; F5: Ferro Cristalino; F6: Matéria Orgânica; F7: Residual.

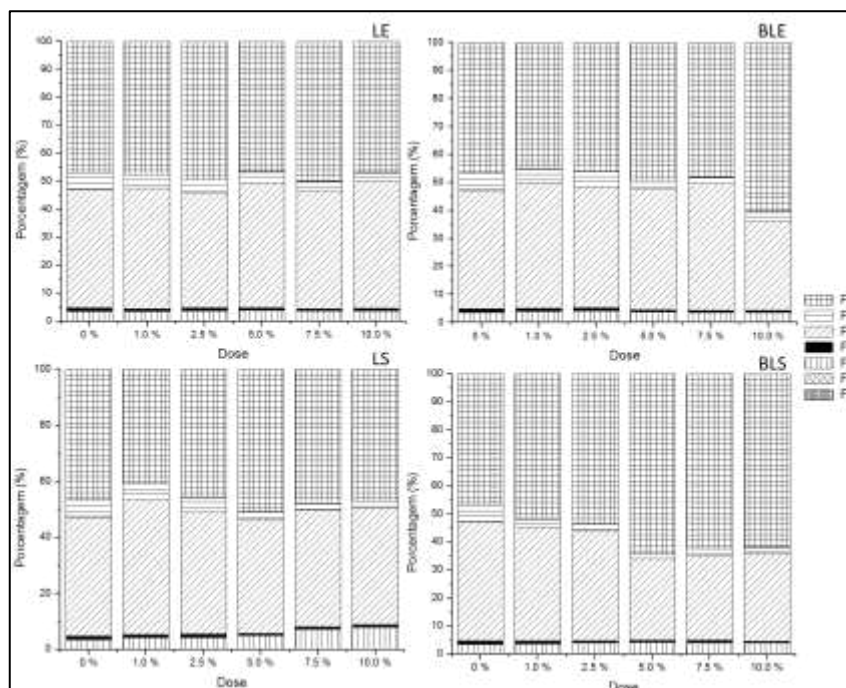


Figura 3. Fracionamento químico do Pb após a adição de doses crescentes de diferentes condicionadores. Onde: F1: Solúvel; F2: Trocável; F3: Carbonatos; F4: Ferro Amorfo; F5: Ferro Cristalino; F6: Matéria Orgânica; F7: Residual.

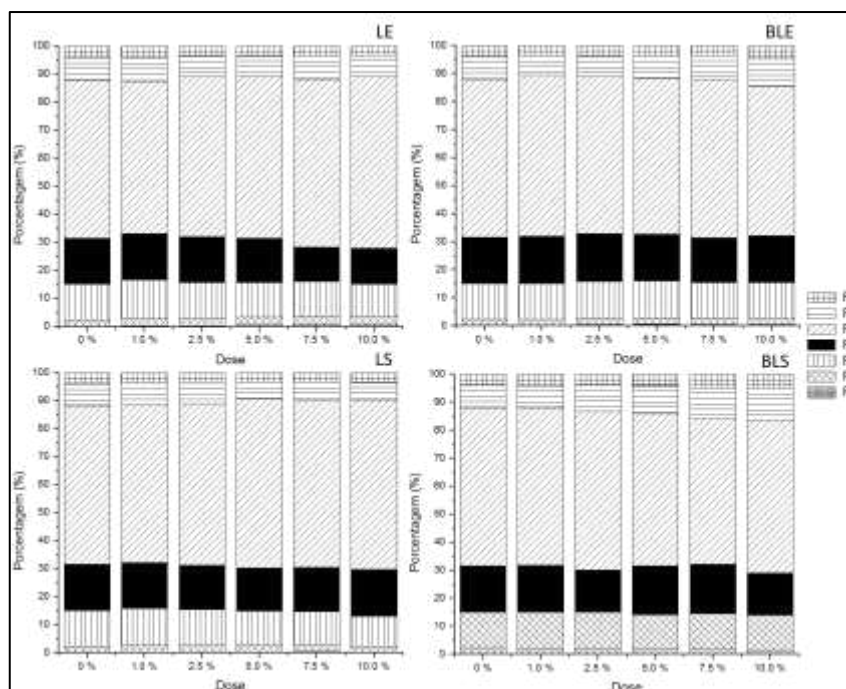


Figura 4. Fracionamento químico do Zn após a adição de doses crescentes de diferentes condicionadores. Onde: F1: Solúvel; F2: Trocável; F3: Carbonatos; F4: Ferro Amorfo; F5: Ferro Cristalino; F6: Matéria Orgânica; F7: Residual.

Esse resultado contradiz o observado no Capítulo 2, onde os ensaios de sorção indicaram que todos os condicionadores possuíam potencial de sorver Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , sendo que o LS e o LE seriam os mais eficientes. Essa contradição enfatiza a importância

de se realizar estudos mais assertivos antes de afirmar a eficácia de um potencial condicionador em reter contaminantes em um sistema heterogêneo como o solo.

A dose de 10 % de BLS reduziu em 84 % a presença de Cd solúvel e em 39 % o Cd trocável, ao passo que aumentou em 11 % o Cd associado a carbonatos. Para o Zn, a redução foi de 77 % na fração solúvel e de 27 % na fração trocável, enquanto que houve uma concentração nas frações mais estáveis: associadas aos óxidos de ferro amorfos (8 %) e à matéria orgânica (40 %). A dose de 10 % de BLS também reduziu em 30 % o Pb trocável, em 42 % o presente junto aos óxidos de Fe amorfos, em 27 % o associado aos óxidos cristalinos e em 58 % o associado à MO, ao passo que houve incremento de 11 % no Pb associado a carbonatos e de 31 % no presente na fração residual, a mais estável.

Uma das hipóteses deste trabalho é que a adição de resíduos orgânicos aumente a associação de metais pesados à MO e, assim, reduza a mobilidade e biodisponibilidade dos mesmos. Contudo, foi verificado que, após a adição do BLS, apenas o Zn aumentou sua associação à MO, não ocorrendo o mesmo para Cd e Pb. Comportamento semelhante foi observado por Puga et al. (2016) ao constatar que a adição do biocarvão do bagaço de cana (dose de 3,0 %) não alterou a associação de Cd, Zn e Pb à MO.

Embora o BLS tenha sido o menos eficiente em aumentar a CTC do solo (Tabela 5), ele foi o que mais imobilizou metais, indicando que a redução da disponibilidade está relacionada a outros fatores que vão além da CTC. Possivelmente a maior alcalinidade do BLS (pH = 8,0) tenha contribuído para a precipitação dos metais e favorecido a remoção desses metais das fases trocáveis e solúveis adsorção. Adicionalmente, a presença de calcita na matriz do BLS pode ter propiciado a coprecipitação dos metais com CaCO_3 (PELLERA; GIDARAKOS, 2015), justificando o aumento de Cd e Pb associados a carbonatos. Nesse sentido, há indícios que outros componentes do BLS (pH e presença de carbonatos) foram mais decisivos na imobilização desses metais que o aumento do teor de MO e CTC. Na verdade, efeitos indiretos advindos de propriedades manifestadas pela composição dos condicionadores podem ser determinantes na imobilização de metais. A precipitação de metais pesados com ânions que compõem os condicionadores (OH^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} e CO_3^{2-}) contribui para isso (NAWAB et al., 2016) e é apontada como um dos mecanismos mais importantes na redução da mobilidade de metais pesados quando se utiliza biocarvão e carvão ativado (OK et al., 2010).

O BLE, diferentemente do BLS, aumentou em 2,36 vezes o Cd solúvel e reduziu em 21 % o presente na fase trocável quando se utilizou a dose de 10 % (m/m). Essa mesma dose aumentou em quatro vezes o Zn solúvel e em 13 % o trocável. Biocarvões distintos

podem causar efeitos divergentes na mobilidade e biodisponibilidade de contaminantes inorgânicos, o que pode ser atribuído a influência do biocarvão no pH do solo e na composição da MO, culminando em alteração na distribuição dos cátions metálicos (BEESLEY et al., 2010).

O LS aumentou a mobilidade do Zn e Pb, porém reduziu a do Cd. A maior dose de LS aumentou em 65 % o teor de Zn na fase solúvel e em 8 % na fase trocável. O Pb apresentou aumento de 2,9 vezes na fase trocável, enquanto que o Cd solúvel e trocável decresceu 35 % e 58 %, respectivamente.

O LE aumentou a concentração de Cd, Zn e Pb nas fases móveis do solo e esse efeito foi maior com o aumento das doses. A dose de 10 %, por exemplo, aumentou em quase três vezes o Cd na fase solúvel e em 13 % na fração trocável. Essa mesma dose aumentou em 4,7 vezes o Zn solúvel e em 54 % o trocável. Para o Pb, o acréscimo foi de 19 % na fase trocável, enquanto que a fase solúvel se manteve inalterada.

As causas do aumento da disponibilidade de metais quando se utilizou esses condicionadores *in natura* são o possível incremento do carbono orgânico dissolvido e o pH.

Tal como já fora mencionado, os tratamentos com BLS apresentaram pH significativamente maior em relação aos demais condicionadores (Tabela 5). O pH desempenha papel importante na adsorção de metais no solo, visto que ele controla as cargas dependentes de pH, acelera a liberação de metais nas frações menos estáveis (trocável e associado a carbonatos), além de limitar a formação de carbonatos (LIU et al., 2016).

O elevado conteúdo de carbono orgânico dissolvido também pode mobilizar metais pesados via formação de complexos solúveis com o metal na solução do solo (VENEGAS et al., 2016). Embora não se tenha monitorado o carbono orgânico dissolvido neste trabalho, estudos prévios apontam que solos que recebem resíduos orgânicos podem gerar altas concentrações de matéria orgânica dissolvida que, ao formar complexos solúveis com íons livre, favorece a lixiviação (BERNAL et al., 2007). Esse efeito é mais evidente em resíduos frescos (KARAMI et al., 2011; ANAWAR et al., 2015), tal como o LE e o LS, porém, para o biocarvão, isso pode ser mais discreto, conforme reportado por Jones et al. (2012) e Karami et al. (2011), sugerindo que o carbono desse produto pirolizado seja mais estável e menos solúvel.

Hattab et al. (2016) constataram que a adição de 120 t/ha (≈ 6 % m/m) de lodo de esgoto a uma profundidade de 20 cm, dobrou Zn solúvel. Esses autores encontraram correlação positiva entre a concentração de Zn solúvel e o carbono orgânico dissolvido (r

= 0,76). Houben et al. (2012) também observou que a adição de dejetos bovinos aumentou o carbono orgânico dissolvido na solução do solo e, conseqüentemente, o Pb solúvel ficou 16 vezes maior. Aumento de 30 vezes na concentração de Cu solúvel ao se utilizar resíduos de jardim compostado também foi atribuído ao incremento de carbono orgânico no trabalho realizado por Beesley et al. (2010).

Ao avaliar a especiação de Cd, Zn, Pb e Cu na solução do solo após a adição de material compostado e biocarvão, Beesley et al. (2014) verificaram que a adição do material compostado aumentou a associação dos metais com complexos orgânicos, ao passo que esse efeito foi negligenciado para o biocarvão. Esses autores concluíram que, ao empregar o biocarvão, a retenção de metais tende a ser mais efetiva.

Essa diversidade de comportamentos na biodisponibilidade de metais pesados ao utilizar material orgânico de fontes distintas, exige que a propensão de formação de complexos solúveis seja considerada na escolha do condicionador para conter a dispersão desses contaminantes no ambiente, haja vista que os complexos organometálicos são pouco reativos com a fase sólida do solo e, portanto, tornam-se mais susceptíveis de lixiviação (LIU et al., 2007; NOWACK et al., 2006).

3.4. Efeito dos condicionadores no teor de metais pesados na solução do solo

A solução do solo não apresentou Pb detectável em todas as doses dos diferentes condicionadores. Esse resultado está em concordância com o obtido pela extração sequencial, onde o Pb não foi detectado na forma solúvel e foi encontrado em baixa concentração na fase trocável, ratificando o baixo risco de mobilidade/disponibilidade.

Por outro lado, as concentrações de Cd e Zn na solução do solo variaram significativamente com as doses dos condicionadores utilizados (Figura 5 e 6). Houve aumento progressivo nas concentrações de metais ao longo do experimento. No entanto, as concentrações no 30° e 60° dia foram semelhantes, indicando uma possível estabilização na mobilidade dos metais a partir do primeiro mês.

O aumento de metais na solução do solo com o decorrer do experimento também foi constatado por Beesley et al. (2014) ao utilizar biocarvão e material orgânico compostado para imobilizar As, Cu, Cd e Zn. Por outro lado, Puga et al. (2015) reportaram redução contínua após aplicar biocarvão de bagaço-de-cana. Uma possível causa para esse aumento pode ter sido o curto período de incubação, que foi de 21 dias no presente trabalho. O tempo de incubação foi igualmente curto no trabalho realizado por Beesley et al. (2014), que teve a solução coletada na primeira e na quarta semana após

a adição do composto orgânico e biocarvão (dose de 10 % m/m). Já Puga et al. (2015) incubaram o solo por 120 dias e realizaram o plantio após esse período, coletando a solução do solo no 10°, 20° e 30° dia após as plantas emergirem, o que pode ter colaborado para a estabilização da mistura solo-condicionador.

As concentrações de Cd e Zn solúvel aumentaram significativamente em função das doses para os condicionadores LE e BLE, nos diferentes tempos avaliados (Figuras 5 e 6). Isto indica que os condicionadores induziram maior mobilidade desses metais, resultados que ratificam os encontrados pela extração sequencial.

Ao final do experimento, a dose de 1 % de LE apresentou concentração de Cd e Zn solúvel iguais a 46,55 mg L⁻¹ e 183,7 mg L⁻¹, enquanto que, para a dose de 10 %, esses valores subiram para 64,94 mg L⁻¹ (aumento de 39 %) e 217,85 mg L⁻¹ (aumento de 19 %), respectivamente. A dose de 1,0 % de BLE apresentou concentração de 21,29 mg L⁻¹ para Cd e de 146,05 mg L⁻¹ para Zn no fim do experimento, enquanto que a dose de 10 % elevou o Cd para 24,64 mg L⁻¹ (aumento de 15 %) e o Zn para 220,39 mg L⁻¹ (aumento de 51 %).

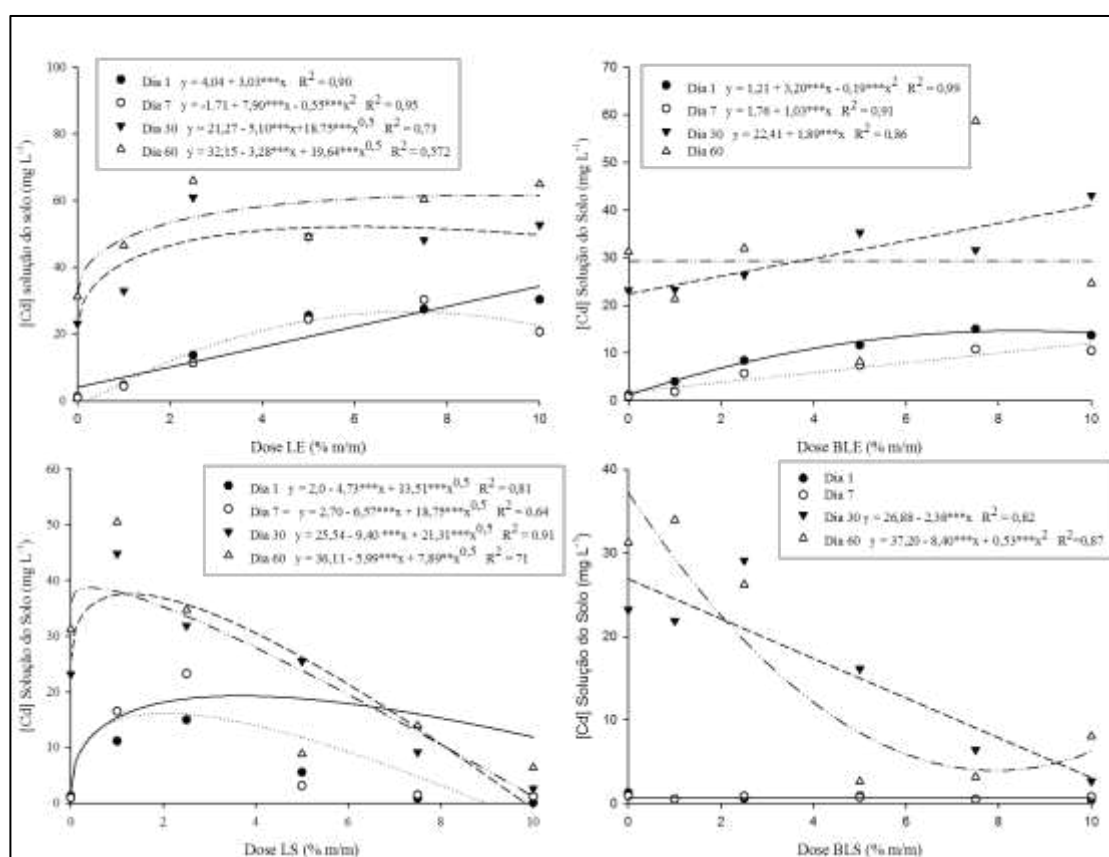


Figura 5. Concentração de cádmio na solução do solo em função das doses de lodo de esgoto (LE), biocarvão de lodo de esgoto (BLE), lodo secundário de tratamento de papel e celulose (LS), biocarvão de lodo secundário de tratamento de papel e celulose (BLS). *, **, ***: significativo a 5, 1 e 0,1 %, pelo teste t.

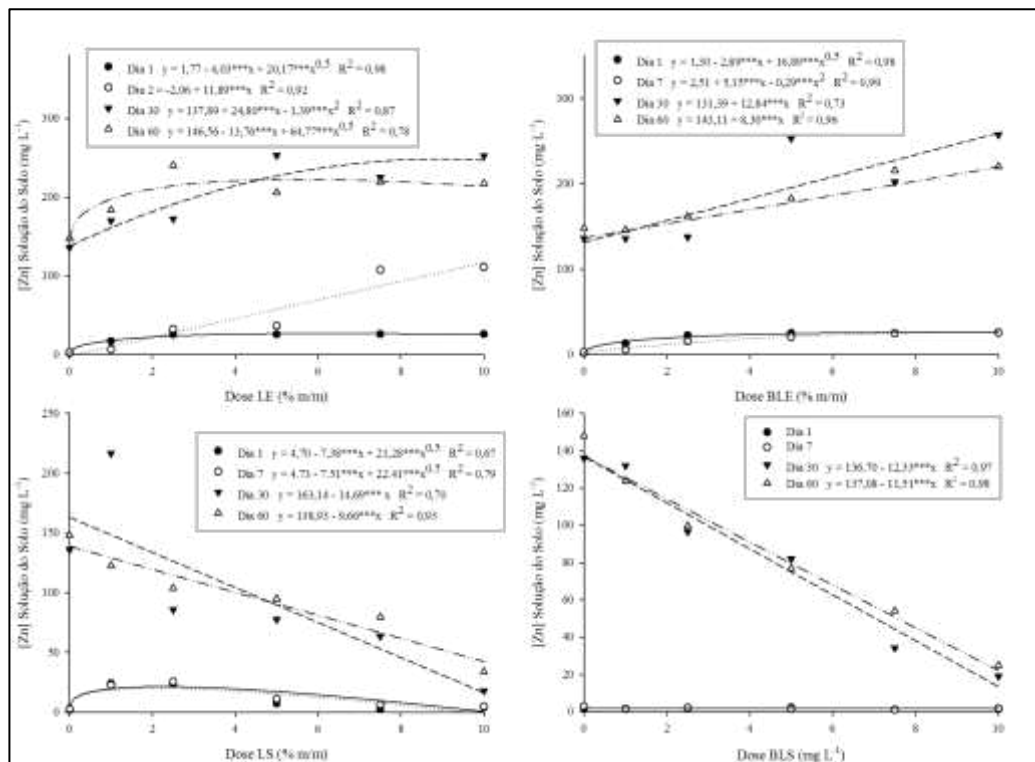


Figura 6. Concentração de zinco na solução do solo em função das doses de lodo de esgoto (LE), biocarvão de lodo de esgoto (BLE), lodo secundário de tratamento de papel e celulose (LS), biocarvão de lodo secundário de tratamento de papel e celulose (BLS). *, **, ***: significativo a 5, 1 e 0,1 %, pelo teste t.

Hattab et al. (2015) também constataram que a concentração de Zn na solução do solo dobrou após receber aproximadamente 10 % (m/m) de lodo de esgoto. Os autores atribuíram esse comportamento ao incremento de COD e COT proporcionado pela adição do LE.

Diferentemente dos resultados obtidos para o LE e BLE, o LS e o BLS imobilizaram Cd e Zn, sendo que o decréscimo foi inversamente proporcional à dose. Apesar de nas primeiras coletas o LS ter aumentado a mobilidade dos metais em solução, ao término do experimento, verificou-se que a dose de 1 % de LS apresentou concentração de Cd e Zn igual a 51,51 e 122,53 mg L⁻¹, enquanto que para a dose de 10 % esses valores reduziram para 6,33 e 33,87 mg L⁻¹. O BLS foi mais eficaz em reduzir esses íons em solução, sendo que, para a dose de 1 %, a concentração de Cd foi de 33,96 mg L⁻¹ e a de Zn foi 123,74 mg L⁻¹, enquanto que a dose de 10 % intensificou essa redução para 5,17 mg L⁻¹ para Cd e 24,88 mg L⁻¹ para Zn.

De modo geral os resultados do efeito da adição dos condicionadores sob a concentração de metais na solução do solo corroboram com aqueles obtidos pela extração sequencial. Exceção apenas para o LS, em que os resultados da análise da solução do solo

apontam que houve redução do Zn na solução do solo, enquanto que os dados da extração sequencial apontaram aumento desse metal na fase móvel.

3.5. Efeito dos condicionadores no desenvolvimento do feijão-de-porco

A implementação de vegetação em áreas contaminadas reduz a disseminação dos contaminantes e o risco de inalação via ação eólica. Todavia, uma das limitações para estabelecimento de cobertura nessas áreas é a fitotoxicidade advinda das elevadas concentrações de metais (BEESLEY et al., 2014). Nesse sentido, o efeito dos condicionadores em reduzir a fitodisponibilidade e, por conseguinte, facilitar o desenvolvimento das plantas, foi avaliado mediante quantificação da massa seca produzida e presença de metais na parte aérea.

O feijão-de-porco apresentou clorose intensa, amarelamento e sinais de senescência ocasionados pela toxicidade dos metais (Figura 7). Além dos danos na parte aérea, também foi verificada coloração escura nas raízes, baixa produtividade de massa seca e ausência de nodulação radicular, ambos sintomas adversos decorrentes da presença de metais (PHAENARK et al., 2009). Pelos sintomas visuais de toxicidade observados pode-se inferir que os condicionadores não foram capazes de reduzir a disponibilidade dos metais a ponto de favorecer o estabelecimento da espécie avaliada.



Figura 7. Folhas do feijão-de-porco com sinais de clorose ocasionada pela fitotoxicidade.

O feijão-de-porco tem sido utilizado em solos contaminados com metais pesados e resultados melhores foram reportados em áreas com teores menores que os do presente trabalho.

Por exemplo, Gabos et al. (2009) avaliaram a capacidade de fitoextração do feijão-de-porco em um solo artificialmente contaminado com 1.800 mg kg^{-1} de Pb e que recebeu EDTA para facilitar a fitoextração desse metal. Apesar da concentração de Pb na parte aérea ter variado entre 320 e 463 mg kg^{-1} , nenhum sintoma de toxicidade foi observado

por esses autores. Por outro lado, escurecimento e retardo no desenvolvimento das raízes foram relatados.

Puga et al. (2015) utilizaram essa espécie em um solo contaminado ($4,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd; 2.324 mg kg^{-1} de Pb e 1.065 mg kg^{-1} de Zn) que recebeu doses crescentes de biocarvão (1,5; 3,0 e 5,0 %) e observaram ausência de sinais de toxicidade. Esses autores também reportaram que, ao contrário do tratamento testemunha, os que receberam biocarvão, desenvolveram nódulos na raiz, sugerindo que esse condicionador criou condições favoráveis para que bactérias fixadoras de nitrogênio se associassem simbioticamente com o feijão-de-porco.

Os teores de metais (Cd e Zn) na parte aérea aumentaram significativamente, exceto para o Pb, quando se utilizou os resíduos *in natura* e o BLE (Figuras 8 e 9). A concentração de Pb na parte aérea foi inferior ao limite de detecção do aparelho para todos os tratamentos. Isso era esperado, visto que esse elemento estava ausente na forma solúvel e em baixa concentração na fase trocável ($\approx 2 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 10). O Pb, por formar complexos estáveis com a MO do solo e ser altamente imóvel, possui fitoextração limitada, o que evita sua translocação para o tecido vegetal (ANAWAR et al., 2015; GROBELAK et al., 2016).

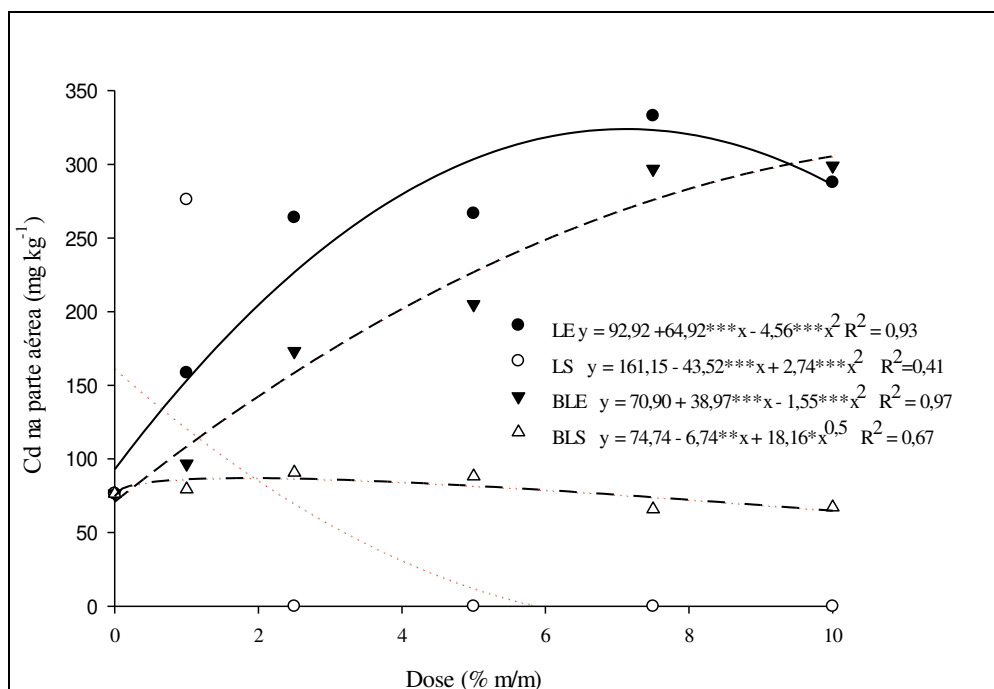


Figura 8. Teor de cádmio na parte aérea do feijão-de-porco. LE: Lodo de esgoto; LS: Lodo Secundário; BLE: Biocarvão lodo de esgoto; BLS: Biocarvão lodo secundário.

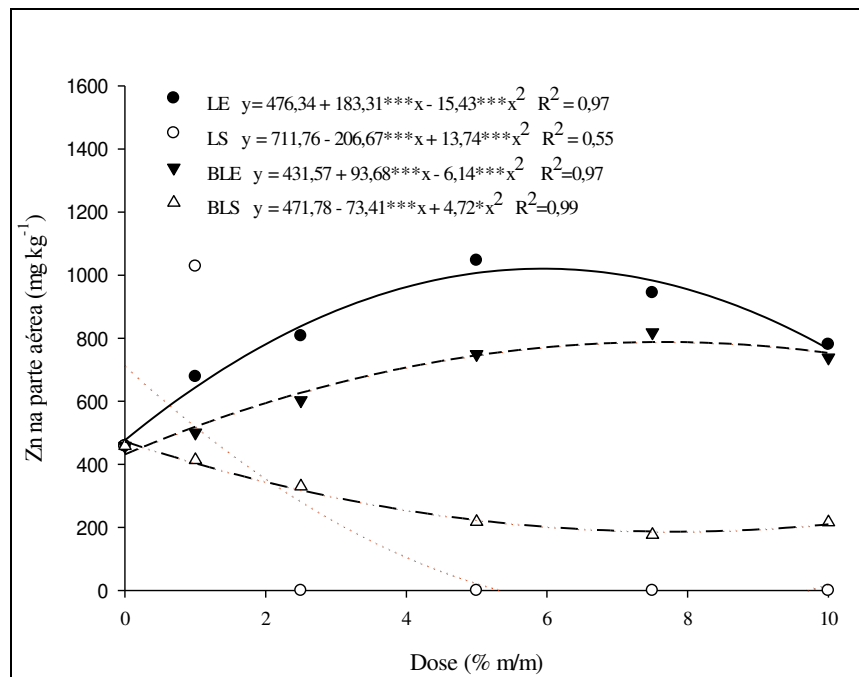


Figura 9. Teor de zinco na parte aérea do feijão-de-porco. LE: Lodo de esgoto; LS: Lodo Secundário; BLE: Biocarvão lodo de esgoto; BLS: Biocarvão lodo secundário.

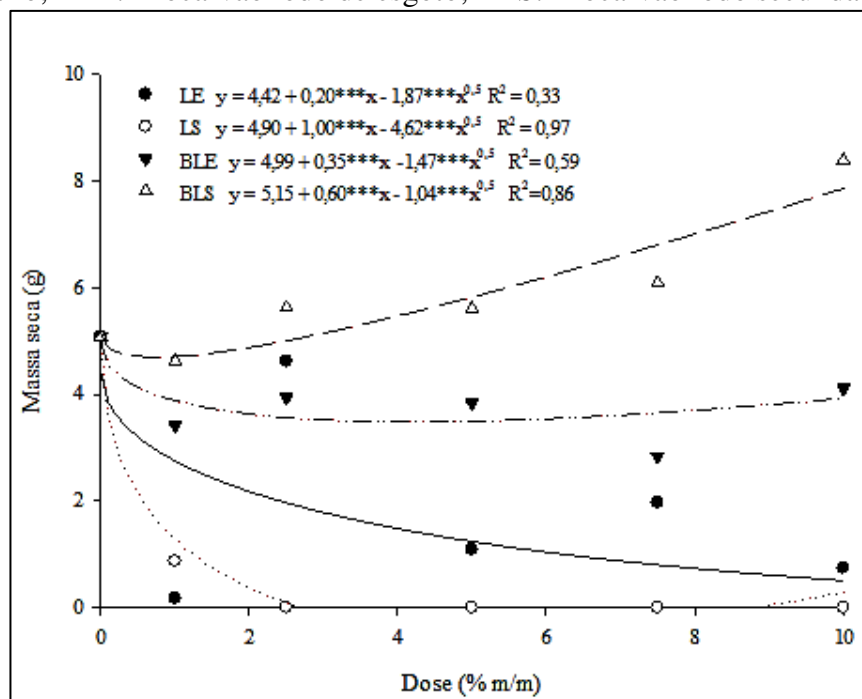


Figura 10. Massa seca aérea do feijão-de-porco colhida no final do experimento. LE: Lodo de esgoto; LS: Lodo Secundário; BLE: Biocarvão lodo de esgoto; BLS: Biocarvão lodo secundário.

Os resultados estão coerentes com os da extração sequencial e da concentração de metais na solução do solo. Tal como já fora discutido, os resíduos *in natura* e o BLE, além de não serem eficientes em imobilizar, aumentaram a disponibilidade de metais nas fases mais móveis (solúvel e trocável). Portanto, o aumento de metais no tecido vegetal é

consequência direta do aumento de disponibilidade ocasionada pelos LE, LS e BLE, e, em decorrência disso, houve redução significativa da massa seca produzida (Figura 10).

A massa seca (parte aérea) do feijão-de-porco coletada ao final do experimento, na dose zero, foi igual a 5,08 g/vaso e apresentou teor de Cd e Zn igual a 76 e 458 mg kg⁻¹, respectivamente. Os tratamentos com LE aumentaram o teor de Cd na parte aérea em 107 %, 245 %, 250 %, 335 % e 276 % para as doses de 1,0 %; 2,5 %; 5,0 %; 7,5 % e 10 %, respectivamente. A magnitude desses aumentos para o Zn foi de 48 %, 76 %, 128 %, 106 % e 70 %. O incremento de metais no tecido vegetal foi acompanhado pela redução de massa seca produzida, que chegou a 0,74 g (redução de 85 %) para a dose de 10 % de LE.

Comportamento similar foi observado para o BLE, porém a extensão do aumento de metais na parte aérea e da redução da massa seca foi menor. Se comparado à dose zero, cujo teor de Cd na parte aérea foi 76 mg kg⁻¹, as doses de BLE, em ordem crescente, propiciaram incremento de 26 %, 126 %, 168 %, 288 % e 291 %. O Zn, cuja concentração foi de 458 mg kg⁻¹ na dose zero, apresentou aumento de 9 %, 31 %, 63 %, 79 % e 61 %. A redução na massa seca produzida pelo feijão-de-porco nos tratamentos com BLE variou entre 44 e 19 %.

Embora o biocarvão seja comumente apontado como sendo capaz de reduzir a disponibilidade de metais (REES et al., 2015), o mesmo não foi observado para o BLE. Resultado similar foi encontrado por Fellet et al. (2014), que, ao aplicar 3,0 % de biocarvão produzido a partir de madeira, teve a concentração de Cd, Pb e Zn na parte aérea acrescida em 60 %, 341 % e 22 %, respectivamente. Esses mesmos autores relataram redução desses metais no tecido vegetal quando biocarvões provenientes de resíduos de jardinagem e de dejetos bovinos foram utilizados, demonstrando que a natureza e composição dos biocarvões determinam comportamentos distintos.

O BLS, único condicionador que reduziu significativamente a disponibilidade de metais no solo, aumentou em 65 % a produção de massa seca aérea do feijão-de-porco quando se utilizou a maior dose (10 %) e, esta mesma dose, reduziu os teores de Cd e Zn em 12 % (de 76 mg kg⁻¹ para 67 mg kg⁻¹) e 53 % (de 459 mg kg⁻¹ para 216 mg kg⁻¹), respectivamente.

O biocarvão apresenta limitações para adsorver contaminantes em grandes concentrações (AHMED et al., 2016), assim, técnicas de imobilização *in situ* são mais indicadas para locais cuja contaminação seja de leve a moderada (FANG et al., 2016). De fato, o uso de biocarvão em solos com contaminação moderada pode trazer efeitos positivos, tal como relatado por Břendová et al. (2016). Esses autores aplicaram 5 %

(m/m) de biocarvão oriundo de madeira (500 °C) em um solo artificialmente contaminado com 5 mg kg⁻¹ de Cd, 1.000 mg kg⁻¹ de Pb e 400 mg kg⁻¹ de Zn. Os resultados apontaram aumento de 359 % na massa seca da parte aérea do espinafre (*Spinacia oleracea* L.) e de 121 % para a mostarda da Índia (*Sinapis alba* L), ao passo que houve redução média de 20 % de Cd e de 28 % de Zn no tecido vegetal da parte aérea de ambas as plantas. No presente trabalho os benefícios do uso dos diferentes condicionadores não foram claramente verificados, possivelmente pelos elevados teores naturais dos metais presentes no solo.

Rees et al. (2015) avaliaram o efeito do biocarvão produzido a partir de coníferas e pirolizado a 450 °C (doses 0; 0,5 e 5 %) no estabelecimento da gramínea *Lolium perenne* L., tida como não hiperacumuladora, em um solo ácido contendo 17,6 mg kg⁻¹ de Cd, 1.120 mg kg⁻¹ de Pb e 3.170 mg kg⁻¹ de Zn. Os resultados também foram positivos e observou-se aumento significativo da massa seca produzida com o incremento das doses aplicadas (≈ 3,75 vezes para a maior dose). O aumento do rendimento de massa seca foi acompanhado da redução de metais na parte aérea (≈ 66 % para Cd; ≈ 64 % para Pb e ≈ 60 % para Zn).

Puga et al. (2015) também obtiveram êxito ao utilizar biocarvão em um solo contendo 4,5 mg kg⁻¹ de Cd, 2.324 mg kg⁻¹ de Pb e 1.065 mg kg⁻¹ de Zn. Esses autores obtiveram incremento de 33 % na massa seca de feijão-de-porco (15,3 g para 20,3 g) quando se aplicou 5 % (m/m) de biocarvão de bagaço-de-cana. Também foi reportado redução de metais na parte aérea de 18 % para o Cd (de 2,7 para 2,2 mg kg⁻¹), 48 % para o Pb (15,7 para 8,2 mg kg⁻¹) e 17 % para o Zn (31,7 para 26,4 mg kg⁻¹).

Ao comparar os resultados do melhor tratamento do presente trabalho (BLS, dose de 10 %) com os obtidos por Puga et al. (2015), verifica-se baixa produção de massa seca do feijão-de-porco (59 % menor) e excessiva concentração de Cd (trinta vezes maior) e Zn (oito vezes maior) na parte aérea. As elevadas concentrações desses elementos no solo, somado ao fato deles estarem presentes em grande quantidade na fase móvel/disponível, contribuiriam para esse acúmulo excessivo no tecido vegetal.

Fato interessante foram os benefícios da conversão do LS em biocarvão. O LS foi o condicionador que teve pior desempenho, visto que a partir da dose de 2,5 % não houve crescimento do feijão-de-porco. Além do aumento na disponibilidade de metais (conforme verificado pela extração sequencial), há indícios de que o LS *in natura* também tenha promovido encrustamento da superfície (Figura 11) decorrente de um possível comprometimento das propriedades físicas do solo devido ao elevado teor de Na desse resíduo (Tabela 4).

Ao aplicar doses (0 a 4 % m/m) de lodo secundário de celulose contendo teor de Na igual a 6,00 g kg⁻¹, Nunes et al. (2008) relataram aumento significativo de Na no solo. Esses autores também afirmaram que todos os tratamentos apresentaram mais de 5 % do complexo de troca ocupado por esse elemento, condição favorável a ocorrência de efeitos deletérios ao solo.

Solos que recebem resíduos ricos em Na, têm suas propriedades físicas comprometidas e passam a apresentar redução de condutividade hidráulica, empobrecimento da estrutura e encrustamento da superfície (SOLAMAIN, ANAWAR, 2015). Portanto, supostamente, o impedimento físico passou a ser outra limitação para o estabelecimento da cobertura vegetal nos tratamentos que receberam esse resíduo.



Figura 11. Indício de encrustamento na superfície do solo nos tratamentos que receberam Lodo Secundário.

De acordo com Evanylo et al. (2004), a aplicação de lodo secundário de celulose no solo deve ser feita com cautela, visto que pode criar condições desfavoráveis para o estabelecimento da vegetação, tal como o aumento de Na solúvel, salinidade e imobilização de N devido à elevada razão C/N. Contudo, esses efeitos podem ser minimizados ao reduzir a taxa de aplicação e retardar o plantio após a aplicação do lodo (RASHID et al., 2006).

Apesar do teor de Na do BLS ser superior que o do LS (Tabela 4), a dispersão não foi observada nos tratamentos que receberam biocarvão. Após a pirólise, há concentração de cátions na matriz do biocarvão, contudo, a disponibilidade dos mesmos é reduzida quando comparada aos resíduos *in natura* (YANG et al., 2015; LIU et al., 2014). Zhang et al. (2015) reportaram que a pirólise realizada a 500 °C no lodo de esgoto, reduziu em 88 % de sódio solúvel.

Os dados de condutividade elétrica (CE) (Figura 13), comumente utilizada para avaliar a salinidade (YANG et al., 2015), sustentam essa hipótese de que há redução de disponibilidade de íons após a pirólise. Embora tanto os resíduos quanto os biocarvões tenham gerado aumento significativo da CE com o aumento da dose dos condicionadores, o incremento produzido pelos biocarvões foi menor que o gerado pelas suas matérias primas precursoras.

A dose mais elevada de LE aumentou em 3,5 vezes a CE se comparada ao tratamento controle, enquanto que a mesma dose de BLE aumentou em 2,5 vezes esse parâmetro. Se essa mesma comparação for realizada para o LS e seu biocarvão, a magnitude desse acréscimo em relação ao tratamento controle é de 3,3 e 1,5 vezes, respectivamente.

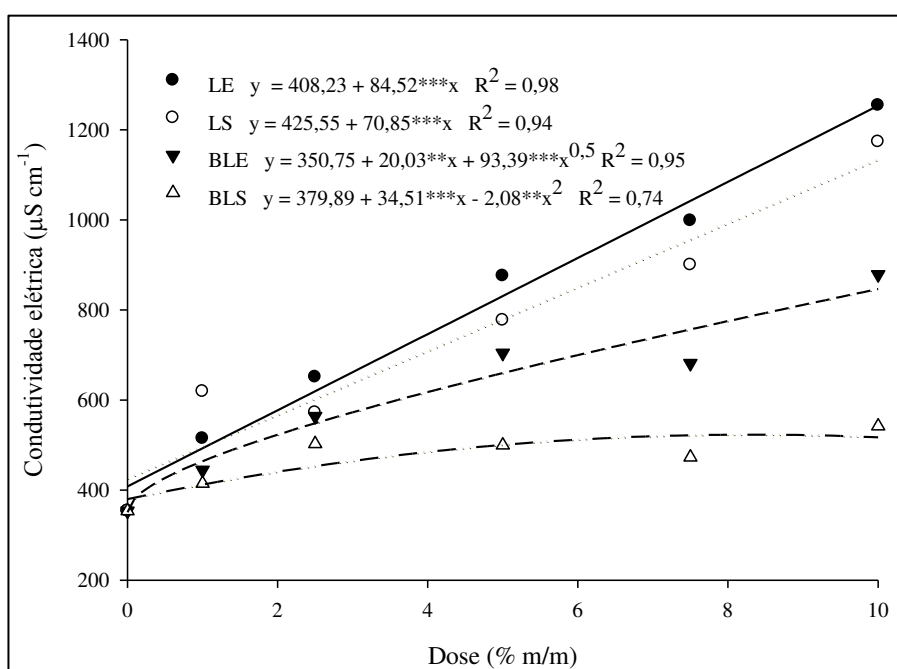


Figura 13. Condutividade elétrica apresentada pelos tratamentos que receberam as doses de 0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 % de LE (Lodo de esgoto), BLE (Biocarvão de Lodo de Esgoto), LS (Lodo Secundário) e BLS (Biocarvão de Lodo Secundário).

A redução na disponibilidade de íons é resultado das alterações que a pirólise promove na estrutura e composição química da matéria prima ao gerar o biocarvão (CHAN et al., 2009). A formação de sais insolúveis e/ou minerais podem causar a redução de íons solúveis em materiais pirolizados na faixa de temperatura entre 400 a 600° C (YANG et al., 2015), além disso, o elevado pH do biocarvão pode contribuir para restringir a liberação de íons em solução (LIU et al., 2014).

Assim, a liberação lenta de íons pelo biocarvão, somada à alta mobilidade do Na, que facilita a sua lixiviação, podem contribuir para que, na medida que este cátion seja

disponibilizado e a sua lixiviação ocorra, a compactação seja negligenciada. Contudo, estudos que sustentem essa hipótese precisam ser realizados.

4. CONCLUSÃO

A utilização de resíduos orgânicos (lodo de esgoto e lodo secundário) e biocarvões de diferentes fontes afetaram de forma distinta a distribuição de metais pesados na fase sólida do solo.

A aplicação do lodo de esgoto e do seu biocarvão aumentou a concentração de Cd, Pb e Zn nas frações mais móveis (trocável e solúvel) e na solução do solo. Como consequência, houve aumento de acúmulo de Cd e Zn no tecido vegetal e redução de biomassa.

Os tratamentos com lodo secundário foram os que apresentaram menor produção de biomassa vegetal, sendo que, a partir da dose de 2,5 % (m/m), o feijão-de-porco não se desenvolveu. Isso deve-se ao fato de que esse resíduo, além de aumentar a presença de metais disponíveis, promoveu dispersão do solo devido ao seu elevado teor de Na. Contudo, ao ser pirolizado, o LS deixou de promover dispersão e foi o único capaz de reduzir a disponibilidade de metais e aumentar a biomassa vegetal produzida. Portanto, a pirólise parece ser uma alternativa que viabilize o emprego do lodo secundário como condicionador.

Apesar dos melhores resultados obtidos pelo BLS, sua utilização não foi suficiente para permitir o estabelecimento do feijão-de-porco sem que o mesmo apresentasse sinais de toxicidade decorrente da presença de metais pesados no solo. Essas observações permitem concluir que, para solos altamente contaminados, tal como o empregado nesse estudo, o BLS não é eficaz. Porém, esse material parece ser promissor para conter a disponibilidade de metais em solos com contaminação de leve a moderada.

Ainda, deve-se pontuar que a imobilização dos metais pesados quando se utilizou o BLS se deu, sobretudo, por meio da transferência de metais das frações solúvel e trocável para a associada a carbonatos. No entanto, a liberação de metais pesados associados a essa fração ocorre facilmente com a redução de pH, sugerindo que a imobilização seja temporária, principalmente em solos tropicais. Portanto, monitoramento periódico deve ser realizado para assegurar a eficácia do procedimento. Além disso, experimentos em campo por um período maior precisam ser realizados para que conclusões mais assertivas sejam postuladas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD-VALLE, P.; ÁLVAREZ-AYUSO, E.; MURCIEGO, A.; PELLITERO, E. Assessment of the use of sepiolite amendment to restore heavy metal polluted mine soil. **Geoderma**, [s.l.], v.280, p.57-66, 2016.

AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W.; CHEN, M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.214, p.836-851, 2016.

AL-WABEL, M.; Usman, A.R.A.; EL-NAGGAR, A.H.; ALY, A.A.; IBRAHIM, H.M.; ELMAGHRABY, S.; AL-OMRAN, A. Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants. **Saudi Journal of Biological Sciences**, [s.l.], v.22, n.4, p.503-511, 2015.

ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils**, second ed., Blackie Academic & Professional, London, NY, 1995.

ANAWAR, H.M.; AKTER, F.; SOLAIMAN, Z.M.; STREZOV, V. Biochar: An Emerging Panacea for Remediation of Soil Contaminants from Mining, Industry and Sewage Wastes. **Pedosphere**, [s.l.], v.25, n.5, p.654-665, 2015.

ANDRADE, M.G. de; MELO, V. de F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P. de; REISSMANN, C.B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I - Fitoextração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, n.6, p.1879-1888. 2009.

BEESELEY, L.; INNEH, O.S.; NORTON, G.J.; MORENO-JIMENEZ, E.; PARDO, T.; CLEMENTE, R.; DAWSON, J.J.C. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. **Environmental Pollution**, [s.l.], v.186, p.195-202, 2014.

BEESELEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J.L. 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**. Liverpool, p.2282-2287. 2010.

BERNAL, M.P.; CLEMENTE, R.; WALKER, D.J. The role of organic amendments in the bioremediation of heavy metal-polluted soils. In: Gore, R.W. (Ed.), *Environmental Research at the Leading Edge*. **Nova Science Publishers Inc**, New York, p.1-57. 2007.

BOLAN, N.S.; DURASAMY, V.P. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies, **Australian Journal of Soil Research**, v.41, p.533-555. 2003.

BORGES JÚNIOR, M.; DE MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.G.R.; DUSSIN, T.M.; AMIM JÚNIOR, J. Distribuição e formas de ocorrência de Zinco em solos no município de Vazante - MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.2183-2194, 2008.

- BŘENDOVÁ, K.; ZEMANOVÁ, V.; PAVLÍKOVÁ, D.; TLUSTOŠ, P. Utilization of biochar and activated carbon to reduce Cd, Pb and Zn phytoavailability and phytotoxicity for plants. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v.181, p.637-645, 2016.
- BURAK, D.; OORT, F.V.; BECQUER, T.; FOY, E.; FONTES, M.P.F. Unravelling zinc and lead distributions in dolomitic and metapelitic soils of the Brazilian Central Plateau: insight from physical fractionation, optical microscopy and X-ray microfluorescence. **European Journal of Soil Science**, [s.l.], v.64, n.1, p.131-144, 2013.
- CAMBERATO, J.J.; GAGNON, B.; ANGERS, D.A.; CHANTIGNY, M.H.; PAN, W.L. Pulp and paper mill by-products as soil amendments and plant nutrient sources. **Canadian Journal of Soil Science**, [s.l.], v.86, n.4, p.641-653, 2006.
- CHAN K. Y.; XU, Z. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann J, Joseph S, editors. **Biochar for Environmental Management Science and Technology**. Earthscan, London, p.67-84, 2009.
- DARDENNE, M.A. Les minéralisations de plomb, zinc, fluor du Protérozoïque Supérieur du Brésil Central. Tese de Doutorado. Université Paris Vi. 251p. 1979.
- EVANYLO, G.K.; DANIELS, W.L.; NAGLE, S. Suitability of fresh and aged paper mill sludge as soil amendments. **Journal of Residuals Science & Technology**, v.1, n.1, p.27-34, 2004.
- FANG, S.; TSANG, D.C.W.; ZHOU, F.; ZHANG, W.; QIU, R. Stabilization of cationic and anionic metal species in contaminated soils using sludge-derived biochar. **Chemosphere**, [s.l.], v.149, p.263-271, 2016.
- FELLET, G.; MARMIROLI, M.; MARCHIOL, L. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v.468-469, p.598-608, 2014.
- GABOS, M. B.; de ABREU, C. A.; COSCIONE, A. R. EDTA assisted phytoremediation of a Pb contaminated soil: metal leaching and uptake by jack beans. **Scientia Agricola**. (Piracicaba, Braz.), v.66, n.4, p.506-514, 2009.
- GROBELAK, A.; PLACEK, A.; GROSSER, A.; SINGH, B. R.; ALMAS, A.R.; NAPORA, A.; KACPRZAK, M. Effects of single sewage sludge application on soil phytoremediation. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], p.1-9, 2016.
- HATTAB, N.; MOTELICA-HEINO, M.; FAURE, O.; BOUCHARDON, J.L. Effect of fresh and mature organic amendments on the phytoremediation of technosols contaminated with high concentrations of trace elements. **Journal of Environmental Management**, n.159, p.37-47, 2015.
- HICKMAN, Z.A.; REID, B.J. Earthworm assisted bioremediation of organic contaminants. **Environment International**, [s.l.], v.34, n.7, p.1072-1081, 2008.
- HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P.F.M.; Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.1, p.223-228, 2011.

HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. **Chemosphere**, [s.l.], v.92, n.11, p.1450-1457, 2013.

HOUBEN, D.; PIRCAR, J.; SONNET, P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability. **Journal Of Geochemical Exploration**, [s.l.], v.123, p.87-94, 2012.

IGALAVITHANA, A.D.; PARK, J.; RYU, C.; LEE, Y.H.; HASHIMOTO, Y.; HUANG, L.; KWON, E.E.; OK, Y.S.; LEE, S.S. Slow pyrolyzed biochars from crop residues for soil metal(loid) immobilization and microbial community abundance in contaminated agricultural soils. **Chemosphere**, [s.l.], p.1-12, 2017.

JONES, D.L.; ROUSK, J.; EDWARDS-JONES, G.; DELUCA, T.H.; MURPHY, D.V. Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. **Soil Biology and Biochemistry**, [s.l.], v.45, p.113-124, 2012.

KARAMI, N.; CLEMENTE, R.; MORENO-JIMÉNEZ, LEPP, N.W.; BEESLEY, L. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.191, n.1-3, p.41-48, 2011.

KIIKKILÄ, O.; PERKIÖMÄKI, J.; BARNETTE, M.; DEROME, J.; PENNANEN, T.; TULISALO, E.; FRITZE, H. In situ bioremediation through mulching of soil polluted by a copper nickel smelter, **Journal Environmental Quality**, v.30, p.1134–1143, 2001.

KIRKHAM, M.B. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma*, [s.l.], v.137, n.1-2, p.19-32, 2006.

LIU, T.; LIU, B.; ZHANG, W. Nutrients and Heavy Metals in Biochar Produced by Sewage Sludge Pyrolysis: Its Application in Soil Amendment. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.23, n.1, p.271-275, 2014.

LIU, X.; ZHANG, S.; WU, W.; LIU, H. Metal sorption on soils as affected by the dissolved organic matter in sewage sludge and the relative calculation of sewage sludge application. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.149, n.2, p.399-407, 2007.

LIU, Y.; XIAO, T.; NING, Z.; LI, H.; TANG, J.; ZHOU, G. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability. **Applied Geochemistry**, [s.l.], v.37, p.149-156, 2013.

LIU, Y.; XIAO, T.; PERKINS, R. B.; ZHU, J.; ZHU, Z.; XIONG, Y.; NING, Z. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale. **Journal of Geochemical Exploration**, [s.l.], p.4-12, 2016.

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

MIERZWA-HERSZTEK, M.; GONDEK, K. Speciation of Cd and Pb in the soil after the biochar application. **Polish Journal of Agronomy**, n.24, p.9-15, 2016.

MELO, L.C.A.; Coscione, A.R.; Abreu, C.A.; PUGA, A.P.; CAMARGO, O.A. Influence of Pyrolysis Temperature on Cadmium and Zinc Sorption Capacity of Sugar Cane Straw-Derived Biochar. **Bioresources**, v.8, n.4, p.4992-5004, 2013.

MELO, L.C.A.; PUGA, A.P.; COSCIONE, A.R.; BEESLEY, L.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar. **Journal of Soils and Sediments**, [s.l.], v.16, n.1, p.226-234, 2016.

NAWAB, J.; AAMIR, M.; SHAMSHAD, I.; QAMAR, Z.; DIN, I.; HUANG, Q. Organic amendments impact the availability of heavy metal(loid)s in mine-impacted soil and their phytoremediation by *Penisetum americanum* and *Sorghum bicolor*. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v.23, n.3, p.2381-2390, 2016.

NOWACK, B.; SCHULIN, R.; ROBINSON, B.H. Critical Assessment of Chelant-Enhanced Metal Phytoextraction. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v.40, n.17, p.5225-5232, 2006.

NUNES, J.R.; CABRAL, F.; LÓPEZ-PIÑEIRO, A. Short-term effects on soil properties and wheat production from secondary paper sludge application on two Mediterranean agricultural soils. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.99, n.11, p.4935-4942, 2008.

OK, Y.S.; OH, S.; AHMAD, M.; HYUN, S.; KIM, K.; MOON, D.H.; LEE, S.S.; LIM, K.J.; JEON, W.; YANG, J.E. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v.61, n.6, p.1301-1308, 2010.

PARDO, T.; CLEMENTE, R.; BERNAL, M.P. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils differently affected by mining activities. **Chemosphere**, [s.l.], v.84, n.5, p.642-650, 2011.

PARK, J.H.; CHOPPALA, G.K.; BOLAN, N.S.; CHUNG, J.W.; CHUASAVATHI, T. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. **Plant Soil**, v.348, n.1-2, p.439-451, 2011.

PELLERA, F.; GIDARAKOS, E. Effect of dried olive pomace – derived biochar on the mobility of cadmium and nickel in soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v.3, n.2, p.1163-1176, 2015.

PÉREZ-DE-MORA, A.; ORTEGA-CALVO, J.J.; CABRERA, F.; MADEJÓN, E. Changes in enzyme activities and microbial biomass after “in situ” remediation of a heavy metal contaminated soil. **Applied Soil Ecology**. v.28, p.125-137, 2005.

PHAENARK, C.; POKETHITIYOOK, P.; KRUATRACHUE, M.; NGERNSANSARUAY, C. Cd and Zn accumulation in plants from the padaeng zinc mine area. **International Journal of Phytoremediation**, [s.l.], v.11, n.5, p.479-495, 2009.

PUGA, A.P.; ABREU, C.A.; MELO, L.C.A.; BEESLEY, L. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. **Journal of Environmental Management**, v.159, p.86-93, 2015.

PUGA, A.P.; MELO, L.; DE ABREU, C.; COSCIONE, A.; PAZ-FERREIRO, J. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil And Tillage Research*, [s.l.], v.164, p.25-33, 2016.

QUEZADA-HINOJOSA, R.P.; FÖLLMI, K.B.; VERRECCHIA, E.; ADATTE, T.; MATERA, V. Speciation and multivariable analyses of geogenic cadmium in soils at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains. *Catena*, [s.l.], v.125, p.10-32, 2015.

RASHID, M.T.; BARRY, D.; GOSS, M. Paper mill biosolids application to agricultural lands: benefits and environmental concerns with special reference to situation in Canada. *Soil & Environment*, v.25, n.2, p.85-98, 2006.

RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ V., V.H. (Ed.). *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais 5ª Aproximação*. Viçosa: UFV, 1999. 359 p.

REES, F.; GERMAIN, C.; STERCKEMAN, T.; MOREL, J. Plant growth and metal uptake by a non-hyperaccumulating species (*Lolium perenne*) and a Cd-Zn hyperaccumulator (*Noccaea caerulescens*) in contaminated soils amended with biochar. *Plant and Soil*, [s.l.], v.395, n.1-2, p.57-73, 2015.

RUIZ, H.A. Incrementos da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.29, p.297-300, 2005.

SOLAIMAN, Zakaria M.; ANAWAR, Hossain M. Application of Biochars for Soil Constraints: Challenges and Solutions. *Pedosphere*, [s.l.], v.25, n.5, p.631-638, 2015.

SÉRÉ, G.; SCHWARTZ, C.; OUVRARD, S.; RENAT, J.; WATTEAU, F.; VILLEMIN, G.; MOREL, J. L. Early pedogenic evolution of constructed Technosols. *Journal of Soils and Sediments*, [s.l.], v.10, n.7, p.1246-1254, 2010.

SLEZAK, P.R.; OLIVO, G.R.; OLIVEIRA, G.D.; DARDENNE, M.A. Geology, mineralogy, and geochemistry of the Vazante Northern Extension zinc silicate deposit, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, [s.l.], v.56, p.234-257, 2014.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s.l.], v.94, p.138-145, 2012.

TANG, J.; ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, [s.l.], v.116, n.6, p.653-659, 2013.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS-Departamento de Solos, 174 p. Boletim Técnico, 5, 1995.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, [s.l.], v.51, n.7, p.844-851, 1979.

USEPA, Method 3051a: Microwave Assisted Acid Dissolution of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, **U.S. Gov. Print Office**, Washington, 1997.

VAN HERWIJNEN, H.R.; HUTCHINGS, T.R.; AL-TABBAA, A.; MOFFAT, A.J.; JOHNS, M.L.; OUKI, S.K. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. **Environmental Pollution**, v.150, p.347-354, 2007.

VANĚK, A.; BORŮVKA, L.; DRÁBEK, O.; MIHALJEVIČ, M.; KOMÁREK, M. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry, **Plant Soil and Environment**, v.51, p.316-321, 2005.

VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils. **Chemosphere**, [s.l.], v.119, p.190-198, 2015.

VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Effect of ageing on the availability of heavy metals in soils amended with compost and biochar: evaluation of changes in soil and amendment properties. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v.23, n.20, p.20619-20627, 2016.

WHALEN, J.K.; HU, Q.; LIU, A. Compost applications increase water-stable aggregates in conventional and no-tillage systems. **Soil Science Society of America Journal**, v.67, p.1842-1847, 2003.

WUANA, R.A.; OKIEIMEN, F.E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **Isrn Ecology**, [s.l.], p.1-20, 2011.

YANG, G.; WANG, Z.; XIAN, Q.; SHEN, F.; SUN, C.; ZHANG, Y.; WU, J. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of biochar derived from vermicompost and its potential use as an environmental amendment. **The Royal Society of Chemistry**, v.5, p.40117-40125, 2015.

YUE, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. **Chemosphere**, v.173, p.551-556.

ZHANG, J.; LÜ, F.; ZHANG, H.; SHAO, L.; CHEN, D.; HE, P. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. **Scientific Reports**, [s.l.], v.5, n.1, p.9406-9414, 2015.

ZHANG, R.; LI, Z.; LIU, X.; WANG, B.; ZHOU, G.; HUANG, X.; LIN, C.; WANG, A.; BROOKS, M. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar. **Ecological Engineering**, [s.l.], v.98, p.183-188, 2017.

ZHANG, X.; ZHONG, T.; LIU, L.; OUYANG, X. Impact of Soil Heavy Metal Pollution on Food Safety in China. **PLOS ONE**, 2015.

CONCLUSÃO GERAL

Os resíduos orgânicos e biocarvões apresentaram comportamentos distintos ao serem utilizados como condicionadores. O LE, BLE e LS aumentaram a disponibilidade de Cd, Zn e Pb, o que ocasionou maior acúmulo desses elementos no tecido vegetal aéreo e redução de massa seca. Assim, constatou-se que o emprego desses condicionadores não é aconselhado para reduzir a mobilidade desses metais no solo.

O LS, além de ocasionar aumento na disponibilidade de metais, também dispersou o solo devido à sua elevada concentração de Na. Por outro lado, a conversão de LS em biocarvão parece ser uma alternativa para o emprego desse resíduo como condicionador. Além de reduzir a disponibilidade de metais e, conseqüentemente, aumentar a produtividade de massa seca aérea, os tratamentos com esse biocarvão não dispersaram o solo.

Os bons resultados obtidos com esse biocarvão decorrem, possivelmente, de seu elevado pH e presença de calcita, que contribuíram para que os metais pesados fossem deslocados da fração trocável e solúvel para se tornarem associados a carbonatos.

O acúmulo de metais associados a carbonato indica que a imobilização desses contaminantes é reversível com a redução de pH. Essa constatação é relevante para solos tropicais, que tendem a ser ácidos. O consumo da alcalinidade desse condicionador com o decorrer do tempo, acarretará a liberação dos metais sequestrados, sugerindo que a imobilização seja de natureza temporária. Assim, estudos em campo precisam ser conduzidos por um período de tempo maior, para que informações acerca da longevidade e estabilidade da imobilização sejam obtidas.