

Influência de biocarvões nos teores de Cu^{2+} em solos contaminados

Influence of biochars on Cu^{2+} levels in contaminated soils

RESUMO

Daniel de Oliveira Alves
aoddnl@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Para, Medianeira, Paraná, Brasil.

Giovana Poggere
gi.poggere@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Para, Medianeira, Paraná, Brasil.

Lucas Lopes Fialho
fialho@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

Mylena Rosetti
mylenarosetti@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

Amanda Gasparin
amanda-gasparin22@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito de biocarvões nas formas e no teor de cobre em solo contaminado com este elemento, visando a sua recuperação. As amostras de solo contaminado com Cu foram coletadas, entre 0–20 cm, de uma área vitivinícola, com constante aplicação de fungicida a base de cobre (calda bordalesa), na cidade de Bento Gonçalves. Os biocarvões produzidos a partir de casca de uva (BCU), casca de laranja (BCL), madeira de pinus (BMP) e sabugo de milho (BSM), foram adicionados ao solo contaminado, na dose de 10 mg ha^{-1} . O efeito dos biocarvões nas formas e teor de Cu foi determinado com a extração da fração solúvel (H_2O), trocável (CaCl_2) e ligada a matéria orgânica ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$), além de extração do teor de Cu por HCl e Mehlich-1. O teor de Cu extraído utilizando-se Mehlich 1 foi de aproximadamente 60 mg kg^{-1} enquanto o teor extraído com HCl resultou em valor aproximado a 450 mg kg^{-1} , ambos os valores são muito elevados. A dose de 10 mg ha^{-1} teve pouca influência nos teores solúveis, trocáveis e ligados a matéria orgânica.

PALAVRAS-CHAVE: Aproveitamento de resíduos. Fracionamento de metais. Teores trocáveis.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the effect of biochars in the forms and the copper content in soil contaminated with this element, aiming at its recovery. The samples of soil contaminated with Cu were collected, between 0–20 cm, from a wine-growing area, with constant application of copper-based fungicide, in Bento Gonçalves city. Biocarbons produced from grape peel (BCU), orange peel (BCL), pine wood (BMP) and corncob (BSM), were added to the contaminated soil, in the 10 mg ha^{-1} . The effect of biochar on the forms and content of Cu was determined by extracting the soluble fraction (H_2O), exchangeable (CaCl_2) and bound to organic matter ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$), in addition to extracting the Cu content by HCl and Mehlich-1. The content of Cu extracted using Mehlich 1 was approximately 60 mg kg^{-1} while the content extracted with HCl resulted in an approximate value of 450 mg kg^{-1} , both values are very high. The dose of 10 mg ha^{-1} had little influence on the soluble, exchangeable levels and linked to organic matter.

KEYWORDS: Use of waste. Metal fractionation. Exchangeable contents.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Diferente de outros compostos orgânicos, os metais pesados não são capazes de dispersar-se, permanecendo acumulados no solo. Neste contexto, técnicas que visam a diminuição do potencial tóxico de metais pesados em solos contaminados, vem sendo empregadas a fim de mitigar os efeitos negativos sobre as plantas e os organismos (KABATA-PENDIAS E PENDIAS, 2001).

Traçar estratégias que permitam tornar as formas de Cu trocável, em formas mais estáveis, empregando substâncias orgânicas e inorgânicas ao solo, permitem a diminuição da associação destes com organismos vivos além de mitigar a toxicidade deste elemento as plantas (KABATA-PENDIAS E PENDIAS, 2001).

O aumento do pH e dos teores de matéria orgânica, precipitação e transformações redox são algumas das técnicas capazes de diminuir a disponibilidade deste contaminantes. Além disso, a utilização de amenizantes inorgânicos contribui para diminuir a biodisponibilidade de metais pesados ao incluírem agentes alcalinizantes como calcário, gesso, adubos fosfatados e óxidos de ferro e manganês.

O biocarvão vem se tornando uma das formas mais sustentáveis e eficientes de se manter matéria orgânica em solo, conseqüentemente garantindo sua fertilidade. O processo de degradação do biocarvão no solo ocorre lentamente, o que permite o enriquecimento do ambiente com C, além de promover mudanças nas propriedades físicas e químicas do solo (PETTER *et al.*, 2016).

O biocarvão pode ser obtido através de resíduos animais ou vegetais, provenientes das mais diversas atividades, sejam elas geradoras de resíduos urbanos sólidos (lodos, sobras de podas de árvores), agrícolas (esterco, restos orgânicos, resíduos de culturas, bagaço, cascas, ossos) ou industriais (resíduos de indústrias de madeira, papel, papelão) (MANGRICH *et al.*, 2011)

Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito de biocarvões nas formas e no teor de cobre em solo contaminado com este elemento, visando a sua recuperação.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o experimento, utilizou-se um solo contaminado com Cu, coletado na sede da Embrapa Uva e Vinho, no município de Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul. O solo foi coletado na camada de 0-20 cm. Após seco e moído para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), misturou-se 500 g de solo com 2,5 g de biocarvão, o que equivale a aplicação de 10 mg ha⁻¹.

A mistura foi adiciona água para manter a umidade na capacidade de campo e permaneceu incubado por 60 com revolvimento periódico. Os teores de Cu disponíveis foram determinados a partir de duas metodologias, sendo a primeira relativa aos teores disponíveis extraídos por Mehlich-1 (EMBRAPA, 2017).

Essa metodologia é amplamente utilizada no Brasil, e se baseia na extração a partir de um extrator ácido (solução de Mehlich-1), numa relação solo:solução de 1:5. A suspensão foi agitada por 5 minutos, filtrada e o teor de Cu determinado

no sobrenadante por espectroscopia de absorção atômica. A segunda forma de determinação dos teores disponíveis foi a partir da extração por HCl (TEDESCO *et al.*, 1995).

Esta metodologia é muito utilizada no Rio Grande do Sul para avaliação dos níveis de Cu no solo. Foi utilizado HCl 0,1 M, numa relação solo:solução de 1:40. A suspensão foi agitada por 2 horas, seguidas por 15 horas de repouso.

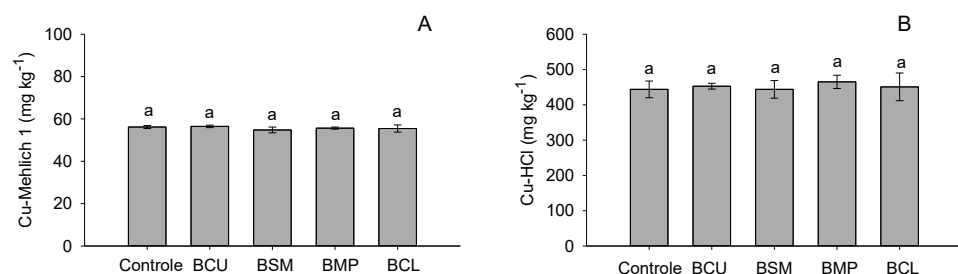
O fracionamento de Cu no solo foi realizado conforme metodologia descrita por de (DUARTE *et al.*, 2012) com modificações. Amostras de 2,0 g de solo seco (60°C) foram transferidas para tubos de centrifuga com capacidade de 100 mL, seguindo a seguinte sequência (tempo de contato/agitação do solo com o extrator): 1) Fração solúvel: 10 mL de água deionizada (30 min); 2) Fração trocável: 20 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol L⁻¹ (60 min); 3) Fração ligada à matéria orgânica: 50 mL de solução com 30% (V/V) H₂O₂ e 0,02 mol L⁻¹ HNO₃ (banho-maria por 30 min).

Todos os extratos foram analisados por espectroscopia de absorção atômica. Os teores de Cu disponível foram submetidos a análise de variância (Anova) e comparação de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSOES

Os teores de Cu extraídos com Mehlich-1 (Figura 1A) e HCl (Figura 1B) não apresentaram resultados estatisticamente diferentes comparados ao controle. O teor de Cu extraído utilizando-se Mehlich 1 foi de aproximadamente 60 mg kg⁻¹ enquanto o teor extraído com HCl resultou em valor aproximado a 450 mg kg⁻¹. Isso vai de encontro ao Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS, 2004), que afirma que teores de Cu no solo extraídos por Mehlich 1 superiores a 0,4 mg dm⁻³ são considerados altos. Além disso, a concentração de HCl e a relação solo:solução utilizadas na metodologia de (TEDESCO *et al.*, 1995) são maiores, o que implica diretamente na quantidade de Cu extraída. Apesar de representar o teor disponível, é possível que este valor represente também uma parte do Cu não disponível.

Figura 1 – Teor de Cu extraído com Mehlich 1 (A) e com HCl (B) em solo contaminado com Cu sem ou com a adição de BCU¹, BSM², BMP³ e BCL⁴.



¹BCU = Biocarvão de casca de uva; ²BSM = Biocarvão de sabugo de milho; ³BMP = Biocarvão de madeira de pinus; ⁴BCL = Biocarvão de casca de laranja.

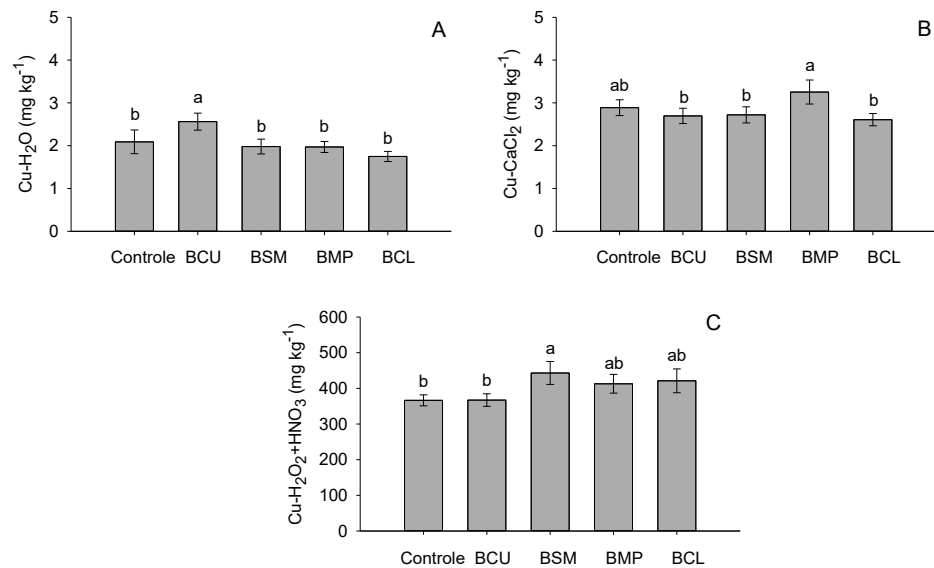
*Letras minúsculas iguais indicam que não ocorreu diferença entre os tratamentos.

Fonte: Gasparin (2020).

A grande diferença entre os valores obtidos pelos dois extratores pode gerar confusão quanto a interpretação dos dados, o que não é interessante do ponto de vista ambiental. Porém, Segundo [8], a concentração de Cu extraída pela solução ácida de HCl pode ser até três vezes maior que a obtida pela extração com Mehlich 1.

Os dados contidos na figura 1 apresentam três formas de Cu, extraído a partir de diferentes soluções extratoras. Os teores solúveis, extraídos por H₂O; trocável, extraídos com CaCl₂; e ligados a matéria orgânica, extraídos com H₂O₂ + HNO₃, que fazem parte do fracionamento obtido em função de análise sequencial (Figura 2A, 2B e 2C, respectivamente).

Figura 2. Teor de Cu extraído com H₂O (A), CaCl₂ (B) e H₂O₂+HNO₃ (C) em solo contaminado com Cu sem ou com a adição de BCU¹, BSM², BMP³ e BCL⁴.



¹BCU = Biocarvão de casca de uva; ²BSM = Biocarvão de sabugo de milho; ³BMP = Biocarvão de madeira de pinus; ⁴BCL = Biocarvão de casca de laranja.

*Letras minúsculas iguais indicam que não ocorreu diferença entre os tratamentos.

Fonte: Gasparin (2020).

A análise sequencial demonstrou que os teores de Cu solúvel e trocável não diminuíram com aplicação de biocarvão. Por outro lado, observou-se aumento nos teores solúveis e trocáveis para BCU e BMP. Com relação ao teor de Cu ligado a matéria orgânica, houve aumento com aplicação de BMS (Figura 2A, 2B e 2C). No entanto, esses aumentos, apesar de significativos estatisticamente, não refletem em aumentos significativos na prática.

A baixa resposta do Cu em relação a aplicação de diferentes biocarvões se deve sobretudo a dose utilizada neste estudo (relativa a 10 mg ha⁻¹), considerada uma dose baixa comparada a outros trabalhos com biocarvão: Bortolon e Gianello (2009) aplicaram doses de biocarvão de 10, 20 e 40 mg ha⁻¹, mas só observaram resposta com a última dose. O mesmo aconteceu com o estudo de Silva et al. (2011), que constatou aumento de K, pH e produtividade de feijoeiro comum com a dose de 32 mg ha⁻¹ de biocarvão.

CONCLUSÕES

A dose de 10 mg ha⁻¹ teve pouca influência nos teores solúveis, trocáveis e ligados a matéria orgânica, demonstrando que o Cu no solo avaliado já apresentava formas mais estabilizadas.

AGRADECIMENTOS

À Universidade tecnológica federal do Paraná e as agências de fomento: Capes, CNPq e Fundação Araucária, pelo aporte de recursos em equipamentos e materiais para execução desse projeto.

REFERÊNCIAS

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Disponibilidade de cobre e zinco em solos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 3, p. 647-658, 2009.

DUARTE, A. P. et al. Changes in the forms of lead and manganese in soils by passage through the gut of the tropical endogeic earthworm (*Pontoscolex corethrurus*). **European Journal of Soil Biology**, v. 53, p. 32–39, 2012.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo, Plantas e Fertilizantes**. 3ª ed.; Embrapa Solos: DF, Brasil, p. 573, 2017.

GASPARIN, A. **Influência de biocarvão na dinâmica do cobre em solo contaminado de área de vinhedo**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Gestão Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2020.

KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3ª ed. Boca Raton: London New York Washington, D.C., 2001.

MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F.; NOVOTNY E. H. Biocarvão – as terras pretas de índio e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, vol. 47, p. 281, 2011.

PETTER, F. A. *et al.* Biocarvão no solo: aspectos agronômicos e ambientais. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AGROPECUÁRIA SUSTENTÁVEL, 8., 2016, Sinop. **Anais...** Sinop, 2003. Disponível em:
<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1055986/1/2016MarinaSIMBRASBiocarvaoSolo.pdf>. Acesso em: 03 set. 2020.

ROLAS - Rede Oficial De Laboratórios De Análise De Solo E De Tecido Vegetal.
Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, 2004.

SILVA, M. A. S. da. *et al.* Efeito da aplicação de *biochar* sobre propriedades químicas do solo e produtividade de feijoeiro comum irrigado. *In: Congresso Nacional de Pesquisa de Feijão, 10, 2011. Anais...* Goiânia: Embrapa Arroz e Feijão, 2011.

TEDESCO, M. J. *et al.* **Análise de solo, plantas e outros materiais.** 2ª ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.