



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Amanda Alves Feitosa

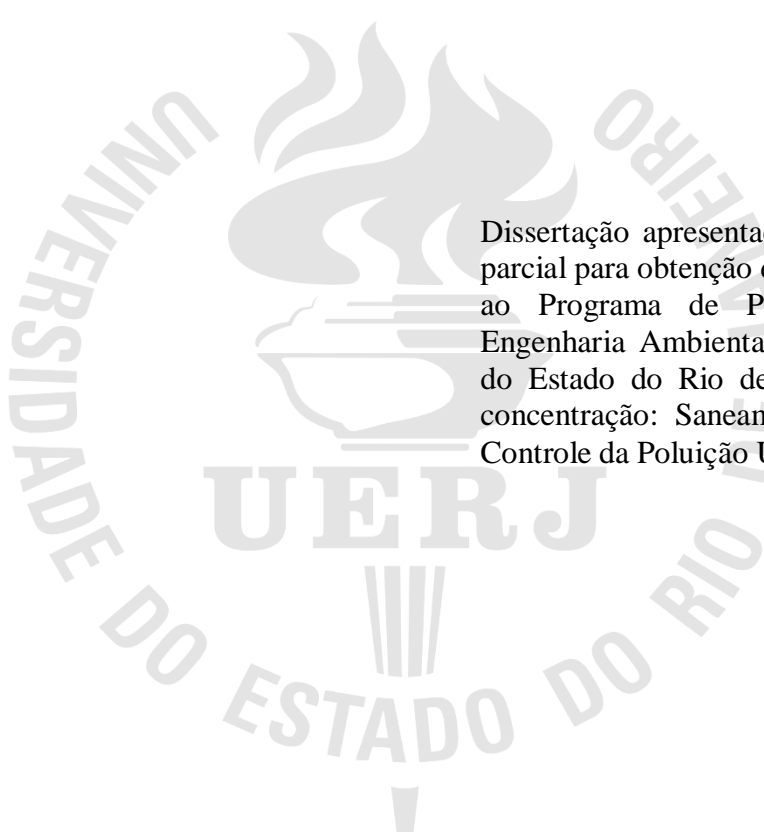
Caracterização e sorção do NH_4^+ em biocarvão de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C

Rio de Janeiro

2019

Amanda Alves Feitosa

Caracterização e sorção do NH_4^+ em biocarvão de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental - Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Wenceslau Geraldes Teixeira

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Elisabeth Ritter

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

F311 Feitosa, Amanda Alves.
Caracterização e sorção do NH_4^+ em biocarvão de casca de banana e
bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C / Amanda Alves Feitosa.
– 2019.
127f.

Orientador: Wenceslau Geraldes Teixeira.
Coorientador: Elisabeth Ritter.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Lixo - Eliminação - Teses. 3.
Resíduos orgânicos como fertilizantes - Teses. 4. Nitrogênio - Teses. I.
Teixeira, Wenceslau Geraldes. II. Ritter, Elisabeth. III. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 628.447.3

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese,
desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Amanda Alves Feitosa

Caracterização e sorção do NH_4^+ em biocarvão de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental - Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovado em: 25 de fevereiro de 2019.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Wenceslau Geraldes Teixeira (Orientador)
Embrapa Solos – RJ / PEAMB – UERJ

Prof^a. Dr^a. Elisabeth Ritter (Coorientadora)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof^a. Dr^a Márcia Marques Gomes
Faculdade de Engenharia – UERJ

Dr. Caio de Teves Inácio
Embrapa Solos – RJ

Rio de Janeiro

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial a meu pequeno irmãozinho Lucas, por me inspirar a buscar sempre minha melhor versão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir escrever um capítulo diferente em minha vida.

À todas as experiências e oportunidades vividas durante todo o caminho e que me possibilitaram crescer e evoluir de várias formas.

A toda a minha família pelo carinho, incentivo e por acreditarem em mim.

Aos meus pais pelo carinho e confiança, e por me permitirem mostrar do quanto sou capaz.

Aos meus orientadores professor Wenceslau Teixeira e professora Elisabeth Ritter pelas orientações, pelo carinho, dedicação, confiança e paciência. Mas principalmente por acreditarem em mim nos momentos mais difíceis durante esta jornada.

Sou grata pelas amigas que fiz no Mestrado, Stella Melgaço e Alexandra Fernanda, pela troca de experiências e pela disponibilidade em sempre uma ajudar a outra durante as dificuldades.

A todos os colegas da Embrapa Solos pelo auxílio nas análises em laboratório, em especial a colega Júlia Nogueira, que me acompanhou nas análises desde o primeiro dia e sempre com muita disposição e paciência.

A todos os colegas do Laboratório de Engenharia Sanitária pelo apoio durante as análises, em especial ao colega Vitor Batista pela repetição dos ensaios e Stella Melgaço por me acompanhar e auxiliar nas análises feitas, sempre com boa vontade e disposição.

A Fabiana Abreu de Rezende da Embrapa Agrossilvopastoril (Sinop – MT) por fornecer as amostras de biocarvões.

Ao Dr. Juergen Kern (Instituto ATB) pelas análises com os biocarvões que foram essenciais a este trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram com minha caminhada para à conclusão deste trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer à UERJ e a Embrapa Solos por abrirem as portas para que eu pudesse realizar este sonho, proporcionando-me mais que a busca de conhecimento técnico e científico, mas uma lição de vida.

“É melhor viver seu próprio destino de forma imperfeita do que
viver a imitação da vida de outra pessoa com perfeição.”

Antigo texto iogue indiano

RESUMO

FEITOSA, Amanda Alves. *Caracterização e sorção do NH_4^+ em biocarvão de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C*. 2019. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O biocarvão é um produto da pirólise, sob ausência parcial ou total de oxigênio de biomassas, geralmente resíduos orgânicos de processos agrícolas e florestais, para fins de uso como condicionador de solo ou elemento filtrante. Pesquisas têm demonstrado o potencial do uso do biocarvão na agricultura, como condicionador de solos e seu uso para fins de recuperação ambiental, tornando-se uma alternativa tanto para a destinação dos resíduos orgânicos agrícolas como nos resíduos sólidos urbanos. Seu potencial de utilização depende essencialmente de suas propriedades físico-químicas, que variam de acordo com a biomassa utilizada e o processo de pirólise utilizado, portanto, sua caracterização é necessária para verificar seu uso e limitações. Os biocarvões apresentam também um potencial para o tratamento de lixiviados de aterros urbanos, devido ao seu potencial de sorção de nitrogênio amoniacal, composto encontrado em altas concentrações nos lixiviados dos aterros brasileiros. Este trabalho tem como objetivo caracterizar e verificar o potencial de sorção de nitrogênio amoniacal dos biocarvões produzidos a partir de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600 °C. Para a caracterização físico-química dos biocarvões foram utilizadas metodologias adaptadas para análises de solos e metodologias propostas por organismos internacionais para análises de carvão vegetal. Nos testes de sorção, foram utilizados ensaios de equilíbrio em lote com monossolução de cloreto de amônio preparada em laboratório e lixiviado bruto do aterro sanitário de Seropédica-RJ. Os resultados mostraram que os biocarvões possuem propriedades de interesse tanto para aplicação agrícola quanto para a remediação ambiental, com altos teores de nutrientes, em especial o K para os biocarvões de casca de banana chegando a 157 g kg⁻¹, e teores de C em torno de 50%. Também demonstraram elevada capacidade de retenção de água, a baixos e altos potenciais, sobretudo os biocarvões de casca de banana chegando a 600%. A temperatura de carbonização e a biomassa utilizada influenciaram na variação das propriedades finais dos biocarvões estudados. Os ensaios de sorção utilizando monossoluções de nitrogênio amoniacal com os biocarvões indicaram uma sorção máxima para os biocarvões de casca de banana a 400 e 600°C de 14,57 mg g⁻¹ e 9,63 mg g⁻¹ respectivamente. Para os biocarvões de bagaço de laranja a 400 e 600°C, a sorção máxima foi de 13,67 mg g⁻¹ e 10,84 mg g⁻¹. Para o lixiviado, a sorção máxima foi de 12,43 mg g⁻¹ para o biocarvão de casca de banana a 600°C e 8,49 mg g⁻¹ para o biocarvão de bagaço de laranja a 600°C, com melhor ajuste à isoterma de Freundlich. A carbonização demonstrou ser uma alternativa sustentável na destinação final de resíduos sólidos orgânicos, reduzindo e controlando os impactos gerados pelos mesmos e podendo ter um valor agregado como condicionador de solo e uso para a remediação de contaminantes do meio ambiente.

Palavras-chave: Biocarvão; Caracterização; Sorção; Nitrogênio Amoniacal.

ABSTRACT

FEITOSA, Amanda Alves. *Characterization and sorption of NH_4^+ in banana peel and orange cake carbonization at 400 and 600 °C*. 2019. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Biochar is a product of pyrolysis, under partial or total absence of biomass oxygen, usually organic waste from agricultural and forestry processes, for purposes of use as a soil conditioner or filter element. Research has shown the potential of using biochar in agriculture as a soil conditioner and its use for environmental recovery purposes, making it an alternative for both organic waste disposal and urban solid waste. Its use potential depends essentially on its physico-chemical properties, which vary according to the biomass used and the pyrolysis process used, therefore its characterization is necessary to verify its use and limitations. Biochars also present a potential for the treatment of urban landfill leachates due to their potential for sorption of ammoniacal nitrogen, a compound found at high concentrations in the Brazilian landfill leachate. The objective of this work is to characterize and verify the potential of ammoniacal nitrogen sorption of the biochars produced from banana peel and orange bagasse carbonized at 400 and 600 °C. For the physico-chemical characterization of the biochars, adapted methodologies for soil analysis and methodologies proposed by international organisms for charcoal analysis were used. In the sorption tests, batch equilibrium tests were used with monosolution of ammonium chloride prepared in the laboratory and crude leachate from the sanitary landfill of Seropédica-RJ. The results showed that the biochars have properties of interest for both agricultural application and environmental remediation, with high nutrient contents, especially the K for the banana peel biochar reaching 157 g kg⁻¹, and C contents in around 50%. They also demonstrated good water retention capacity at low and high potentials, especially the banana peel biochars reaching 600%. The carbonization temperature and the biomass used demonstrated to have a great influence on the final properties of the studied biochars. Sorption tests using monounsaturated ammonia nitrogen monoxide solutions indicated a maximum sorption for banana peel biochars at 400 and 600°C of 14.57 mg g⁻¹ and 9.63 mg g⁻¹ respectively. For orange bagasse biochars at 400 and 600°C, the maximum sorption was 13.67 mg g⁻¹ and 10.84 mg g⁻¹. For the leachate, the maximum sorption was 12.43 mg g⁻¹ for the biochar of banana peel at 600° C and 8.49 mg g⁻¹ for the orange bagasse biochar at 600° C, with better adjustment to the Freundlich isotherm. Carbonization has been shown to be a sustainable alternative in the final destination of organic solid waste, reducing and controlling the impacts generated by them and may have an added value as a soil conditioner and use for the remediation of contaminants of the environment.

Keywords: Biochar; Characterization; Sorption; Ammoniacal Nitrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelos de isotermas de adsorção. Fonte: MCCABE et al, 1993.....	30
Figura 2 – Esquema geral de ensaio de equilíbrio em lote. Fonte: Adaptado de Yong et. al, 1992.....	33
Figura 3 – Benefícios da produção do biocarvão. Fonte: (Adaptado de Lehmann et al, 2006).	37
Figura 4 – Mudanças estruturais que ocorrem no biocarvão com o aumento da temperatura de pirólise: <400 °C (A), > 600 °C (B) e >1.000 °C (C). Fonte: Lehmann et al, 2009.....	40
Figura 5 – Reator para carbonização dos resíduos orgânicos. Fonte: Resende, 2016.	48
Figura 6 – Preparação das amostras. (Acervo pessoal).....	49
Figura 7 – Amostras em anéis de aço. (Acervo pessoal)	50
Figura 8 – Preparação das amostras em estufa e balões volumétricos. (Acervo pessoal)	51
Figura 9 – Teste de densidade de partículas pelo método do balão volumétrico com titulação de álcool com bureta digital. (Acervo pessoal)	51
Figura 10 – Saturação das amostras de biocarvão. (Acervo pessoal)	52
Figura 11 – Mesa de tensão de areia e mesa de tensão de areia-caolin com bomba de vácuo. (Acervo pessoal)	53
Figura 12 – Amostras na mesa de tensão. (Acervo pessoal)	53
Figura 13 – Equipamento WP4-T. (Acervo pessoal).....	54
Figura 14 – Preparação das amostras e leitura no WP4-T. (Acervo pessoal)	54
Figura 15 – Amostras decantando e leitor de pH e CE. (Acervo pessoal)	55
Figura 16 – Fluorescência de raios X portátil – pXRF. Fonte: http://www.directindustry.com/pt/prod/olympus/product-17434-988093.html	56
Figura 17 – Preparação das amostras e Leitura no pXRF. (Acervo pessoal)	57
Figura 18 – Moinho utilizado para triturar amostras. (Acervo pessoal)	58
Figura 19 – Amostras para leitura no pXRF. (Acervo pessoal)	58
Figura 20 – Preparação do adsorvato. (Acervo pessoal).....	59
Figura 21 – Preparação das amostras de biocarvões. (Acervo pessoal).....	60
Figura 22 – Amostras na mesa agitadora. (Acervo pessoal)	60
Figura 23 – Amostras na centrífuga. (Acervo pessoal).....	61
Figura 24– Eletrodo para leitura do NH ₄ +. (Acervo pessoal).....	61

Figura 25 – Retenção de Água em amostras de biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C e madeira a 300°C em baixos potenciais.	65
Figura 26 – Retenção de Água em amostras de biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C e madeira a 300°C em alto potencial.	68
Figura 27 – Gráficos de Sorção em monossolução de NH_4^+ em biocarvão de casca de banana a 400 °C	88
Figura 28 – Gráficos de Sorção em monossolução de NH_4^+ em biocarvão de casca de banana a 600 °C	88
Figura 29 – Gráficos de Sorção em monossolução de NH_4^+ em biocarvão de bagaço de laranja a 400 °C	89
Figura 30 – Gráficos de Sorção em monossolução de NH_4^+ em biocarvão de bagaço de laranja a 600 °C	90
Figura 31 – Gráficos de sorção do lixiviado em biocarvão de casca de banana a 600°C.....	92
Figura 32 – Gráficos de sorção do lixiviado em biocarvão de bagaço de laranja a 600°C.....	92
Figura 33 – Comparação das isothermas de Freundlich entre a monossolução e o lixiviado nos biocarvões a 600°C	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de lixiviados de aterros jovens no mundo.	21
Tabela 2 – Características de lixiviados de aterros de diferentes idades nos Estados Unidos.	21
Tabela 3 – Características de lixiviados de diferentes aterros brasileiros.....	22
Tabela 4 – Classificação de lixiviados em função da idade do aterro sanitário.	22
Tabela 5– Tipos de pirólise e seus respectivos rendimentos.....	36
Tabela 6 – Parâmetros de caracterização dos biocarvões / Local de realização dos testes.....	48
Tabela 7 – Densidade de aparente analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	63
Tabela 8 – Densidade de partículas analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	64
Tabela 9 – Teor de cinzas e umidade analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	69
Tabela 10 – Valores de pH e condutividade elétrica analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	70
Tabela 11 – Teores de C, N e H analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	71
Tabela 12 – Teores de C, N e H em biocarvões de diferentes materiais e temperaturas.....	72
Tabela 13 – Teores de P, K, Ca e Mg da biomassa de casca de banana e bagaço de laranja ..	74
Tabela 14 – Teores de P, K, Ca e Mg analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	75
Tabela 15 – Teores de P, K, Ca e Mg em biocarvões de diferentes biomassas e temperaturas	76
Tabela 16 – Teores de metais analisados em amostras de biomassas e dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	78
Tabela 17 – Teores de metais em biocarvões de diferentes biomassas e temperaturas.....	79
Tabela 18 – Teores de metais das biomassas e biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C e os valores máximos das normas do CONAMA 420/09, IBI e EBC.....	80
Tabela 19 – Teores de HPA analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	82
Tabela 20 – Teores de HPA analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	84

Tabela 21 – Concentrações limites de naftaleno no solo no Brasil regulados pela CONAMA 420/09.....	84
Tabela 22 – Teores de Fenóis analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C.....	87
Tabela 23 – Parâmetros de Isotermas do NH_4^+ com monosoluções.....	89
Tabela 24 – Parâmetros de Isotermas do NH_4^+ em lixiviados	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BCB4	Biocarvão de casca de banana a 400°C
BCB6	Biocarvão de casca de banana a 600°C
BBL4	Biocarvão de bagaço de laranja a 400°C
BBL6	Biocarvão de bagaço de laranja a 600°C
CE	Condutividade elétrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSI	<i>Constant soil: solution ratio isotherm</i>
DA	Densidade Aparente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DP	Densidade de Partículas
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EBC	<i>European Biochar Certificate</i>
ECI	<i>Environmentally Conservative Isotherm</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IACR	Agencia Internacional para pesquisas contra o câncer
IBI	<i>International Biochar Initiative</i>
LAMAS	Laboratório de avaliação e modelagem da água no solo
LES	Laboratório de engenharia sanitária
NT	Norma Técnica
pH	Potencial hidrogeniônico
pXRF	<i>Portable X-ray Fluorescence</i>
VI	Valores de investigação
VP	Valores de prevenção
GCL	Geocomposto bentonítico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1. OBJETIVOS	18
1.1. Objetivo geral.....	18
1.2. Objetivos específicos	18
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1. Lixiviados de aterros sanitários.....	19
2.1.1. Caracterização de lixiviados	19
2.1.2. Tratamento do lixiviados de aterros	24
2.1.2.1. Cinética de Adsorção	27
2.1.2.2. Isotermas de adsorção	29
2.1.3. Ensaio de equilíbrio em lote “Batch Test”	32
2.2. Biocarvão	35
2.2.1. Características do biocarvão	38
2.2.2. Biocarvão como material adsorvente	41
2.2.3. Retenção de água em biocarvões.....	44
2.2.4. Seleção das biomassas	46
3. MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1. Metodologia	47
3.1.3 Carbonização das biomassas (fabricação dos biocarvões)	47
3.1.4. Caracterização dos Biocarvões.....	48
3.2 Caracterização Físico-Química dos biocarvões	49
3.2.1. Densidade Aparente.....	49
3.2.2. Densidade de Partículas	50
3.2.3. Retenção de Água.....	52

3.2.4.	Teor de Cinzas.....	55
3.2.5.	pH e Condutividade Elétrica	55
3.2.6.	Análise de teores de carbono , hidrogênio e nitrogênio.....	55
3.2.7.	Teores de nutrientes e metais nos biocarvões	56
3.2.8.	Teores de nutrientes e metais na biomassa	57
3.2.9.	Análises de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e fenóis	58
3.2.10.	Ensaio de equilíbrio em lote (“Batch Test”).....	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1.	Densidade aparente (DA) dos biocarvões.....	63
4.2.	Densidade de partículas (DP) dos biocarvões.....	64
4.3.	Retenção de água pelos biocarvões em diferentes potenciais.....	65
4.4.	Teor de cinzas e umidade.....	69
4.5.	pH e Condutividade Elétrica (CE).....	70
4.6.	Teores totais de C, N e H.....	71
4.7.	Teores de nutrientes.....	74
4.8.	Teores de Metais	78
4.9.	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	81
4.10.	Fenóis.....	87
4.11.	Ensaio de equilíbrio em lote	87
4.11.1	Monossoluções de cloreto de amônio	87
4.11.2.	Sorção de NH_4^+ em lixiviado de aterro	92
	CONCLUSÕES	96
	RECOMENDAÇÕES	97
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – ensaio de sorção com a monossolução de nitrogênio amoniacal	124
	APÊNDICE B – Ensaio de sorção com lixiviado	125

INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas ambientais enfrentados pelo homem nas sociedades modernas é a destinação final ambientalmente adequada de resíduos sólidos, frente ao grande volume de rejeitos gerados diariamente e a elevada poluição ambiental que o destino inadequado destes resíduos ocasionam no meio ambiente, comprometendo a qualidade de vida da população.

É importante que os resíduos sólidos sejam dispostos de maneira adequada, para que se possa evitar ou minimizar a contaminação dos recursos hídricos e do solo. Para tanto, em vários países no mundo, inclusive em países em desenvolvimento como o Brasil, aterros sanitários são adotados para esta finalidade, pois possibilitam a disposição de grandes quantidades de resíduos e é um método de disposição final de resíduos sanitariamente seguro (REICHERT, 2007).

Entretanto no Brasil, as singularidades econômicas e sociais de cada município e a precarização na administração de recursos financeiros e ambientais, leva a adoção de práticas que representam alto risco de poluição, como a disposição dos rejeitos em lixões ou aterros controlados. Segundo dados da Abrelpe (2017), no Brasil apenas 40,9% dos resíduos sólidos gerados tem como destinação final os lixões ou aterros controlados.

Apesar da implementação de aterros sanitários ser a técnica com custo/benefício mais eficiente frente as realidades sociais dos municípios brasileiros, tem como consequências a geração de subprodutos resultantes da degradação da massa de resíduos (gases e lixiviado), que são grandes passivos ambientais e necessitam de tratamento (AKINBILE et al., 2011).

Os lixiviados são resultantes da biodegradação parcial da matéria orgânica em conjunto com a solubilização de componentes orgânicos e inorgânicos, a partir da infiltração de águas pluviais e da própria umidade dos resíduos nas células do aterro (BIDONE et al., 1997; FLECK, 2003; RENEU et al., 2008; LANGE e AMARAL, 2009). Suas características são muito variadas, em função das singularidades econômicas e sociais e climáticas de cada município, já que a massa de resíduos contém uma composição dinâmica, com cerca de 50% de matéria orgânica, cuja origem é diversificada, sendo provenientes de residências, unidades comerciais e sistemas de limpeza urbana, dificultando o tratamento eficaz dos seus constituintes em sua totalidade, tornando-os complexos e de difícil empregabilidade econômico-financeira.

Lixiviados possuem em sua composição metais pesados, matéria orgânica recalcitrante, com diferentes graus de biodegradabilidade, compostos inorgânicos (entre eles nitrogênio

amoniaco), sulfatos e íons metálicos (CHRISTENSEN et al., 2001). Dentre estes componentes, o nitrogênio amoniaco apresenta-se altamente resistente aos tratamentos comumente empregados, e é provável que seja encontrado nos lixiviados mesmo depois de séculos, já que não é degradado sob condições anaeróbicas (CHRISTENSEN et al., 2001). Sua toxicidade ao meio ambiente é relatada por Clement et al. (1997), Rowe et al. (2004) e por Christensen et al. (2001). Em aterros brasileiros, sua concentração varia de 0,4 a 1.800 mg L⁻¹ (SOUTO e POVINELLI, 2007).

Por sua composição complexa, os lixiviados necessitam de níveis de tratabilidade diferentes, tornando inviável a determinação e adoção de uma única técnica que se apresente eficaz para o tratamento, já que a metodologia adotada para determinado aterro pode não ser aplicável a outro (CHAUDHARI et al, 2010). Os tratamentos mais utilizados são baseados em processos físico-químicos e biológicos, que utilizam insumos químicos, requerem mão de obra especializada e têm alto custo de aplicação (BRAILE Jr, 2015).

O uso de *liners* compostos com geossintéticos tem sido amplamente utilizado. No entanto, considerando a realidade de muitos lixões existentes e o risco de esses lixiviados contaminarem o solo e as águas subterrâneas, estamos buscando outras soluções de mitigação desse potencial impacto, como o uso de biocarvão.

Sendo um produto proveniente da carbonização de biomassa em condições de baixas concentrações de oxigênio através do processo de pirólise, o biocarvão é um material com altos teores de carbono e possui estrutura molecular predominantemente aromática, o que o torna resistente a degradação (LEHMANN e JOSEPH, 2009). Suas propriedades variam de acordo com o tipo de biomassa utilizada e as condições de sua produção, portanto é necessário o conhecimento destas características para verificar seu uso adequado.

Desta forma, o biocarvão vem a ser um material promissor para ser utilizado como uma etapa para o tratamento do lixiviado, podendo vir a ser empregado em larga escala pois apresenta relativamente baixos custos e sustentabilidade em sua produção, já que utiliza-se de resíduos orgânicos decorrentes de diversas atividades, como da agricultura, industriais e domésticos para sua produção.

Seu uso para o tratamento de efluentes industriais e outros tipos de contaminação ambiental vêm sendo cada vez mais investigado, como demonstrando por Puga (2015), que investigou as interações de biocarvão em solo contaminado com metais pesados decorrentes de atividades de mineração, verificando sua alta capacidade sortiva para a captura de Cd, Pb, Zn, resultando na diminuição das concentrações destes elementos da solução do solo. Já Memon et al. (2009), utilizou biocarvão de casca de banana para remover Cr de efluentes industriais,

também diminuindo suas concentrações da matriz estudada. Pesquisas semelhantes também foram realizadas por Jayawardhana et al. (2017); Paravithana et al. (2016); Pegoraro, (2015) e Dias (2014).

Como utiliza a biomassa para sua produção, e tendo em vista que estudos sobre a composição gravimétrica de resíduos sólidos urbanos no Brasil demonstram que mais da metade da massa de resíduos que chegam nos aterros são compostas por matéria orgânica (D'ALMEIDA et al., 2000), a produção de biocarvões torna-se uma alternativa para a destinação final desse tipo de resíduo.

O estudo e uso de biocarvões de cascas de banana e de bagaço de laranja para tratamento de lixiviado de aterro sanitário é provavelmente inédito. Entretanto, têm-se investigado a utilização de biocarvões decorrentes destas biomassas para o tratamento de água e efluentes industriais contaminados por metais pesados, como nos estudos de Wang et al. (2015); Yao et al. (2012); Zeng et al. (2013); Hale et al. (2013); Kameyama et al. (2012) e Vu et al. (2016). As cascas de banana e o bagaço de laranja podem ser convertidos em adsorventes por possuírem alta capacidade de retenção, grandes áreas de superfície, boa resistência mecânica e grande potencial para adsorver metais pesados da água.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar e avaliar o uso de biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600 °C para sorção de nitrogênio amoniacal.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Caracterizar e avaliar o uso de biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600 °C para a sorção do nitrogênio amoniacal de uma monosolução e lixiviado de aterro sanitário.

1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar propriedades químicas e físicas dos biocarvões;
- Estudar a capacidade de retenção de água dos biocarvões;
- Analisar a sorção dos biocarvões como adsorvente de nitrogênio amoniacal com monosolução.
- Estudar a sorção dos biocarvões como adsorvente de nitrogênio amoniacal com lixiviado bruto.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Lixiviados de aterros sanitários

Os riscos de migração de contaminantes no subsolo e águas subterrâneas são minimizados devido à aplicação de materiais impermeabilizantes na base dos aterros como geomembranas, de drenos de captação de lixiviado se de gás e cobertura dos resíduos com solo. e, de camadas de solo inerte ao longo da célula do aterro.

Segundo Mannarino (2003), o lixiviado gerado em aterros sanitários é decorrente da percolação, através das camadas do aterro, de líquidos de origem externa, como águas pluviais, escoamento superficial, águas subterrâneas e fontes, da água gerada no processo de decomposição dos resíduos orgânicos e da umidade inicial do resíduo. O lixiviado de aterro é formado quando o teor de umidade dos resíduos ultrapassa sua capacidade de campo, ou seja, quando ultrapassa sua capacidade em reter a umidade máxima sem que haja percolação descendente. A retenção de solutos é atribuída principalmente as forças de tensão superficial e à pressão capilar, e quando as forças gravitacionais excedem as forças que mantêm a estabilidade, ocorre a percolação (EI-FADEL et al., 2002).

2.1.1. Caracterização de lixiviados

A quantidade e as propriedades dos lixiviados gerados são diferentes para cada tipo de aterro (ZOLTEN, 1991), variando de acordo com a composição e idade dos resíduos que foram dispostos nestes aterros, seu modelo de construção e manutenção e o clima do local (CHRISTENS et al., 2001). De acordo com Bulc et al. (1997), a redução das altas concentrações de nitrogênio amoniacal geradas nas fases acetogênica e metanogênica é o principal objetivo do tratamento dos lixiviados.

De acordo com Lange (2009), o lixiviado é constituído por compostos em solução e em estado coloidal, com substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas e com presença de microrganismos de variadas espécies. Sendo um líquido de coloração escura e odor forte, esta complexidade em sua composição o torna um efluente de difícil tratamento.

A solução do lixiviado pode ser vista em cinco grupos de contaminantes, de acordo com Christensen et al. (2001), sendo estes:

- Matéria orgânica dissolvida (ácidos húmicos e fúlvicos, ácidos graxos voláteis);
- Macro componentes inorgânicos (Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} e HCO_3^-);
- Metais pesados (Pb, Zn, Cr, Cd, Ni, Cu) em pequenas concentrações;
- Compostos orgânicos xenobióticos, geralmente em pequenas concentrações (compostos alifáticos clorados, hidrocarbonetos aromáticos e fenóis) e;
- Outros elementos também em baixas concentrações (As, Ba, B, Co, Hg e Se).

Bila (2000) listou as possíveis fontes de íons encontrados em aterros sanitários, onde as principais fontes para os íons e compostos são listado a seguir: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} podem ser encontrados em material orgânico, cascas de ovo e cimento e entulhos da construção; os íons PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-} principalmente na matéria orgânica em especial resíduos animais; o Al^{3+} em latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral; os íons Cu^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} em material eletrônico, latas, tampas de garrafas; Hg^{2+} , Mn^{2+} em pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes; os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} em baterias; os íons As^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{x+} em tintas, vernizes e solventes orgânicos; e os íons Cl^- , Br^- , Ag^+ em tubos de PVC, negativos de filmes e raio-X.

A caracterização físico-química de lixiviados é determinada através de análises dos seguintes parâmetros: Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), relação DQO/DBO, Nitrogênio Amoniacal (NH_4^+), cloretos, metais pesados, ácidos orgânicos voláteis e série de sólidos.

Geralmente, a razão DBO/DQO pode indicar a idade do aterro sanitário e o grau de decomposição dos resíduos. Normalmente, os valores das análises de DBO do lixiviado são afetadas por conta das altas concentrações de amônia, cloretos e alguns outros compostos, fazendo com que este parâmetro seja pouco confiável para caracterizar o lixiviado (SANTOS, 2010). Análises de outros parâmetros em lixiviados podem ser feitas para complementar a caracterização e torna-la mais completa, como pH, condutividade, turbidez e absorvância.

A composição do lixiviado apresenta grande variação em relação a região em que se encontram os aterros sanitários e em função da idade do aterro (RENOU et al., 2008). Kjeldsen et al. (2002) afirma que lixiviados de aterros jovens possuem pH relativamente baixo e DBO alta, por outro lado, os lixiviados mais velhos, da fase metanogênica, possuem valores mais baixos de DBO. Por outro lado, a concentração de NH_4^+ é muito alta em aterros mais antigos, em torno de 5.000 mg L^{-1} , devido principalmente à hidrólise e fermentação dos componentes nitrogenados dos substratos biodegradáveis (CONNOLLY, 2004). Segundo Kumar e Alappat

et al. (2003), as concentrações de NH_4^+ em lixiviados de aterros sanitários distintos podem variar até mais de 10.000 mg NH_4^+ L⁻¹, sobretudo naqueles aterros já encerrados mas que os resíduos ainda não foram estabilizados.

Na Tabela 1, Bacelar (2010) lista informações de alguns parâmetros de determinados aterros sanitários jovens em cinco países em diferentes partes do mundo, onde as variáveis citadas como clima da região, localização e idade do aterro influenciam diretamente os componentes e as concentrações dos mesmos nos lixiviados.

Tabela 1 – Características de lixiviados de aterros jovens no mundo.

Fonte: (Adaptado de Bacelar, 2010).

Local do Aterro Sanitário	pH	DBO	DQO	NH_4^+	NTL	DBO/DQO
		----- mg L ⁻¹ -----				
Canadá	5,7	12.760	5.000	179	218	0,39
Uruguai	8,0	18.550	10.500	1.470	1.640	0,57
Turquia	7,5	21.500	13.150	2.160	2.410	0,61
Coréia	7,3	24.400	10.800	1.682	1.766	0,44
Grécia	6,2	70.900	26.800	3.100	3.400	0,38

Tabela 2 demonstra as concentrações de alguns parâmetros de lixiviados de aterros dos Estados Unidos em diferentes idades, corroborando o quanto este parâmetro tem influência nas concentrações do NH_4^+ como já mencionado anteriormente:

Tabela 2 – Características de lixiviados de aterros de diferentes idades nos Estados Unidos.

Fonte: (Adaptado de Lange et al, 2009).

Idade do Aterro	pH	DBO	DQO	NH_4^+	Cloreto	Fósforo
		----- mg L ⁻¹ -----				
0 a 5 anos	3-6	10.000-25.000	15.000-40.000	500-1.500	1.000-3.000	100-300
5 a 10 anos	6-7	1.000-4.000	10.000-20.000	300-500	500-2.000	10-100
10 a 15 anos	7-7,5	50-1.000	1.000-5.000	50-200	100-500	–
> 20 anos	7,5	< 50	< 1.000	< 30	< 100	< 10

A Tabela 3, demonstra a caracterização dos lixiviados brasileiros para diferentes tipos de aterros, conferindo uma interpretação mais dinâmica acerca das variáveis que influenciam suas características.

Tabela 3 – Características de lixiviados de diferentes aterros brasileiros.
 Fonte: (Adaptado de Lange et al, 2009).

Parâmetro	Aterros					
	Belo Horizonte	Londrina	João Pessoa	Muribeca	Gericinó	Gramacho
	----- mg L ⁻¹ -----					
pH	8,0 - 8,6	–	8,0 - 8,6	7,6 - 8,7	7,4 - 9,0	7,7 - 9,1
DBO	20 - 260	42 - 248	3516 - 3760	467 - 4526	106 - 2491	118 - 857
DQO	1504 - 4255	931 - 3306	3244 - 25478	2102 - 8416	672 - 2592	804 - 4255
NH ₄ ⁺	527 - 1716	373 - 1110	1024 - 2738	697 - 2052	68 - 2630	76 - 3565
N - Total	581 - 1716	458 - 1081	–	–	7,28 - 2774	420 - 3122
P - Total	11,0 - 38,0	1,0 - 3,0	23 - 23	0,6 - 22	3,0 - 49,0	14 - 60
Cl	1432 - 3857	–	–	227 - 760	767 - 240001	1904 - 5804

No caso da Tabela 2, provavelmente por conta do clima norte americano, temperado e mais seco, os lixiviados possuem menor volume, já que os regimes de chuvas são menos incidentes que em países de clima tropical como no Brasil. Podemos notar esta diferença nos valores dos parâmetros, onde o NH₄⁺, foco deste estudo, em aterros americanos podem chegar até 1.500 mg L⁻¹, já em aterros brasileiros este valor chega ao máximo de 2.900 mg L⁻¹ (MONTEIRO, 2003). A mesma tendência pode ser observada nos valores de DBO e DQO.

Quanto a idade do aterro, sabe-se que mesmo após o encerramento das atividades dos mesmos, os lixiviados continuam a ser gerados, e por isso podemos demonstrar o grau de biodegradabilidade dos lixiviados em função de sua idade observando alguns parâmetros, conforme mostra a Tabela 4 de Renou et al. (2008).

Tabela 4 – Classificação de lixiviados em função da idade do aterro sanitário.
 Fonte: (Adaptado de Renou et al, 2008).

Parâmetro	Novo	Intermediário	Antigo
Idade (anos)	< 5	5-10	> 10
pH	6,5	6,5-7,5	> 7,5
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	> 10.000	4.000-10.000	< 4.000
DBO/DQO	> 0,3	0,1-0,3	< 0,1
Biodegradabilidade	Alta	Intermediária	Baixa

Verifica-se pela Tabela 4 que quanto mais idade tem um aterros, mais dificuldades haverá em sua biodegradabilidade, contudo, os contaminantes continuam a ser gerados, o que enfatiza a necessidade da empregabilidade de diferentes tratamentos aos lixiviados de aterros conforme seu nível de degradação, não sendo eficiente portanto, um único tratamento para o lixiviado durante toda a vida útil do aterro sanitário. Além disso, por conta dos fatores externos que influenciam nas características dos lixiviados, é possível que em um mesmo aterro possa haver lixiviados bem distintos durante o mesmo ano (GOMES, 2009; SANTOS, 2010).

No caso do NH_4^+ , a tendência é que ocorra um acúmulo conforme o aterro vai envelhecendo, tornando-se mais estável nas condições anaeróbias e tornando sua remoção mais dificultosa (CASTRILLÓN et al., 2010). Esse material ao ser descartado nos corpos hídricos sem tratamento pode propiciar o crescimento de algas, a redução do oxigênio dissolvido e contaminar o ecossistema aquático devido a sua toxicidade (GOMES, 2009).

Calabrò (2010) afirma que quanto mais antigo for o aterro sanitário, mais estável é a matéria orgânica e mais resistente ao tratamento é o lixiviado. Com isso, as técnicas biológicas já não são mais tão eficientes e o potencial tóxico só tende a aumentar, levando a necessidade da adoção de outras técnicas e mais eficazes no tratamento destes efluentes (PERTILE, 2013). Moravia (2010) afirma que, os lixiviados mais antigos, por terem quase que a totalidade de seus compostos recalcitrantes, como o nitrogênio amoniacal, necessitam de tratamento diferenciado.

Na Tabela 4, verifica-se que a baixa biodegradabilidade de lixiviados, pode ser influenciada pela idade dos aterros, tendendo a diminuir com o aumento da idade, por outro lado a recalcitrância destes materiais tende a aumentar. Segundo Calabrò (2010), a formação do lixiviado ainda permanece por mais de 50 anos após o encerramento das atividades do aterro sanitário e a elevada concentração de íons cloretos presentes no lixiviados causam interferências na remoção da matéria orgânica e da amônia por processos biológicos.

Na natureza, o nitrogênio apresenta-se sob várias formas, sendo elas nitrogênio orgânico (N-orgânico), nitrogênio amoniacal, nitritos (NO_2^-) ou nitratos (NO_3^-). O nitrogênio amoniacal pode estar na forma livre (NH_3) ou ionizada (NH_4^+), dependendo do pH do meio (VON SPERLING, 2000). Nos lixiviados de aterros brasileiros são encontrados elevados teores de nitrogênio, devido, principalmente, as condições anaeróbias de decomposição dos resíduos, com predomínio da forma amoniacal (JORGENSEN, 2003).

O nitrogênio é um nutriente necessário aos processos vitais de plantas e animais, sendo o principal elemento de proteínas, ácidos nucléicos e outras biomoléculas. Suas principais fontes no meio ambiente são de origem animal e vegetal e da decomposição de organismos mortos (METCALF e EDDY, 2003). Também podem ser liberados a partir de atividades industriais e da agricultura.

O nitrogênio orgânico encontrado na massa dos resíduos, geralmente possui facilidade em se decompor biologicamente e se transformar em nitrogênio amoniacal, no processo chamado de amonificação, que é a degradação do nitrogênio orgânico por microrganismos decompositores (BOYER, 2014).

O nitrogênio amoniacal pode estar presente em soluções aquosas como amônia dissociada (NH_4^+), na forma iônica, e como amônia não dissociada (NH_3) também conhecida

como amônia gás, amônia volátil ou amônia livre (METCALF e EDDY, 2003). Dessas formas iônicas em que o nitrogênio amoniacal se apresenta, o NH_3 vem a ser a parcela que apresenta maior toxicidade, denominada amônia livre. Essa amônia livre dissolvida na água, mesmo em baixas concentrações, pode ser tóxica aos peixes (BOYER, 2014).

Nos aterros brasileiros podem ser encontradas elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, podendo causar sérios problemas ambientais, pois este contaminante contribui para o aumento da DBO, devido à oxidação biológica pelas bactérias nitrificantes, exigindo uma elevada concentração de oxigênio dissolvido para a remoção bioquímica (MORAVIA, 2007).

No Brasil ainda não existe uma legislação específica que regule os descartes de lixiviado tratado nos corpos hídricos. Com isso, são observadas a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, onde de acordo com esta lei, os valores dos parâmetros para lançamentos nos corpos hídricos são de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o NH_4^+ e remoção mínima de 60% de DBO. E a Norma Técnica (NT) Estadual N° 202.R – 10, de 4 de dezembro de 1986, que estabelece critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos para o Estado do Rio de Janeiro, onde a concentração máxima de NH_4^+ permitida é de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$.

O tratamento adequado de lixiviados, visando à remoção de nitrogênio amoniacal, tornou-se uma questão crítica, pois este composto altamente tóxico e recalcitrante podendo persistir por um longo período de tempo, enquanto houver material depositado sendo decomposto (LIU et al., 2012).

2.1.2. Tratamento do lixiviados de aterros

Atualmente há diferentes tecnologias, incluindo tratamentos biológicos e físico-químicos, aplicadas ao tratamento de lixiviados, não somente para minimizar a geração dos contaminantes tóxicos deste efluente, como também para enquadrá-lo aos padrões de lançamento em corpos receptores (PALA et al., 2004).

Como os lixiviados apresentam-se em diferentes níveis de biodegradabilidade e composição em função da idade do aterro, os processos biológicos são mais efetivos para o tratamento de lixiviados jovens, que contêm concentrações significativas de ácidos voláteis. Já para os compostos refratários como as substâncias húmicas e as elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal do lixiviado já estabilizado, ou seja, no lixiviado velho, o tratamento

biológico não demonstra a mesma eficiente, utilizando como complemento tratamentos físicos e químicos para o refinamento do tratamento biológico (KURNIAWAN et al., 2006).

Dentre os processos mais empregados no tratamento de lixiviados de aterro sanitário, têm-se: a recirculação de lixiviado, utilização de lagoas de estabilização, o uso de filtros anaeróbios, processos de lodos ativado, o tratamento em conjunto com estações de tratamento de esgoto (ETE), coagulação/floculação, eletrofloculação e adsorção (CASTILHOS Jr. et al., 2006). Além destes, destacam-se também as barreiras reativas permeáveis, o uso de lagoas de estabilização, filtros anaeróbios e processos químicos (ZHANG, 2013).

Como visto, há diversas técnicas que podem ser adotadas no tratamento dos lixiviados de aterros e torna-se difícil a adoção de uma única técnica eficaz para o tratamento, visto que a metodologia adotada para determinado aterro pode não ser aplicável para outro e até mesmo os lixiviados de um aterro podem ter suas características, e por conseguinte, eficiência na tratabilidade, em diferentes períodos de um mesmo ano.

De acordo com Maurício (2014), no Brasil as tecnologias mais utilizadas no tratamento de lixiviado de aterros de resíduos são:

- Processos de Lodo Ativado;
- Lagoas de Estabilização;
- Filtros Biológicos;
- Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (RAFA);
- Coagulação/Floculação;
- Precipitação química;
- Adsorção;
- Evaporação;
- Recirculação de lixiviado; e
- Remoção por arraste.

Outros processos para o tratamento destes efluentes que demonstraram eficiência podem ser citados, como processos oxidativos avançados (POA), processos de troca iônica e os processos de separação por membranas (PSM) (MORAVIA, 2007).

Como citado anteriormente, se faz necessário o uso de processos de tratamento combinados para que haja uma total eficiência no tratamento dos lixiviados, uma vez que, segundo Gomes (2009), o emprego de processos combinados promove a degradação ou até a

mineralização da matéria orgânica refratária e recalcitrante. Estes processos tem se mostrado uma opção econômica e vantajosa no processo de tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Quanto a remoção ou redução das concentrações de nitrogênio amoniacal nos lixiviados, podem ser realizadas através de várias tecnologia, sendo elas: processos biológicos, remoção por arraste, adsorção por carvão ativado, troca iônica, dentre outras (BOYER, 2014). Os métodos de troca iônica e adsorção são muito seletivos, porém oneroso para aplicabilidade em larga escala. Por conta disso, se faz necessário o uso de materiais alternativos e mais acessíveis quanto a aplicabilidade, entre eles os biocarvões vêm se destacando (BOYER, 2014).

O processo de adsorção pode ser descrito como um método onde ocorre o acúmulo de uma substância ou material na interface entre uma espécie sólida e uma solução (SPARKS, 2003) e podem ser divididos em dois tipos principais: a adsorção específica (esfera interna) e a adsorção não específica (esfera externa), onde na adsorção específica ocorrem ligações iônicas e covalentes e na não específica ocorrem ligações eletrostáticas e os íons estão sempre hidratados (ERNANI, 2008).

Na adsorção, os componentes que se ligam à superfície são chamados adsorvatos e a fase sólida que retém o adsorvato é denominada adsorvente. Juntamente com a adsorção, pode ocorrer a dessorção, que trata-se da remoção das moléculas por outras substâncias a partir da superfície. A migração destes componentes tem como força motriz a diferença de potencial químico entre soluto no fluido e a superfície do adsorvente. A interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido (DERMIBAS et al., 2008).

A capacidade de adsorção de um composto sobre uma superfície porosa pode ser influenciada por diferentes fatores, como a temperatura, a natureza do solvente, o pH da solução, a velocidade do fluido, a natureza do adsorvente, a estrutura do poro e a área superficial do adsorvente (CURBELO, 2002).

Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). O processo de adsorção física não possui energia de ativação e ocorre tão rápido quanto a velocidade de aproximação das moléculas de vapor ou de líquido aproximam-se da superfície. O processo pode ser reversível e o equilíbrio é atingido rapidamente. Devido às forças envolvidas serem de mesma grandeza daquelas que envolvem a condensação, a adsorção física geralmente é um processo de multicamadas (FERREIRA, 2014).

A quimissorção, por outro lado, envolve interações muito específicas entre as superfícies sólidas e as moléculas adsorvidas. Outro resultado importante da especificidade da

quimissorção é função da natureza limitada da formação de camada monomolecular adsorvida. Geralmente a adsorção química necessita de uma energia de ativação e pode ser mais lenta que a adsorção física (MYERS, 1999).

Para que a adsorção ocorra é preciso que haja a utilização de um adsorvente apropriado. Existem vários tipos de adsorventes, entre os quais podem ser citados o carvão ativado, os aluminossilicatos cristalinos (zeólitas) e a vermiculita (CURBELO, 2002). Podemos citar também como adsorvente o biocarvão, que será melhor abordado mais à frente.

2.1.2.1. Cinética de Adsorção

A cinética da adsorção determina a influência do tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do interior da fase fluida para a região interfacial (difusão externa); difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna); difusão das moléculas na superfície (difusão superficial) e o processo elementar de adsorção-dessorção conforme descrito mais detalhadamente a seguir (DABROWSKI, 2001). Dessa forma, a cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre etapas sucessivas. A dessorção ocorre no sentido inverso das quatro etapas do mecanismo de adsorção.

Tchobanoglous et al. (2003), determina a existência de quatro etapas relacionadas ao processo de adsorção, as quais são:

I. Transporte da solução: corresponde ao movimento do adsorvato, do interior da solução líquida para a camada-limite de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;

II. Transporte por difusão: trata-se do transporte por difusão do adsorvato através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);

III. Transporte entre os poros da partícula: é o transporte do adsorvato a ser adsorvido através dos poros pela combinação entre difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);

IV. Adsorção: essa etapa ocorre em um “local” disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos como a adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

Os modelos cinéticos envolvem a relação da concentração do adsorvato com o tempo de agitação. Essa concentração em solução decresce com o tempo até alcançar um valor constante; a partir desse ponto, a quantidade do adsorvato que está sendo adsorvida pelo adsorvente encontra-se em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está desorvendo (FERREIRA, 2014). O tempo requerido para alcançar este estágio de estabilização é denominado tempo de equilíbrio e a quantidade do adsorvato retido nesse período em específico, reflete a capacidade de adsorção desse adsorvato no equilíbrio, em condições de operação estabelecidas. A massa de adsorvato retido por unidade de massa de matéria adsorvente (q_t) no tempo t (mg g^{-1}), obtida em reatores em batelada é calculada por meio da Equação 1.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1)$$

Onde:

C_0 = concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1});

C_t = concentração de adsorvato no tempo t (mg L^{-1});

V = volume da batelada (L);

m = massa do material adsorvente (g).

Os modelos cinéticos contêm as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (1898). O modelo de pseudo-primeira ordem prevê que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença da concentração de saturação e a superfície específica ativa do adsorvente. A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudo-primeira ordem, para a adsorção em um sistema líquido/sólido baseado na capacidade do sólido (OZTURK e KAVAC, 2005), geralmente sendo expressa conforme a Equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_{eq} - q_t) \quad (2)$$

Onde:

q = quantidade de soluto por massa de adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio;

q_t = quantidade de soluto por massa de adsorvente (mg g^{-1}) no tempo t ;

k (min^{-1}) = constante cinética de primeira ordem.

A equação de pseudo-primeira ordem geralmente é aplicável apenas nos 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção, e ambos modelos consideram que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO e MCKAY, 1998). Porém, o modelo de pseudo-segunda ordem é aplicável durante todo o processo de adsorção. A equação que representa o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser vista na Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde:

k_2 = constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem $\text{g} (\text{mg min}^{-1})$

2.1.2.2. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção demonstra o comportamento de um adsorvente com um adsorvato em determinado período de tempo, representado essa quantidade que foi adsorvida em função da concentração de equilíbrio do soluto. As isotermas permitem avaliar a capacidade de adsorção que um adsorvato tem em relação a um determinado adsorvente através de alguns modelos gráficos e equacionais.

Os modelos de equilíbrio de adsorção podem ser utilizados para descrever o desempenho do processo sob determinadas condições funcionais (YANG, 2005).

Segundo Castilla (2004), as isotermas de adsorção são medidas para avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente por uma determinada molécula e são uma ferramenta para definir qual adsorvente é o mais adequado para uma aplicação em específico.

Alguns modelos de isotermas de adsorção são apresentados na Figura 1, onde “ q_e ” refere-se à massa adsorvida por unidade de massa do sólido no equilíbrio e “ C_e ” representa a concentração da solução no equilíbrio.

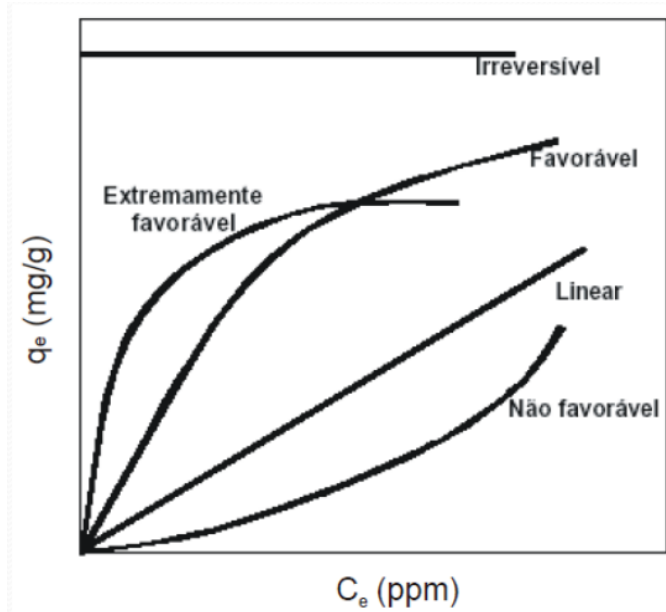


Figura 1 – Modelos de isotermas de adsorção. Fonte: MCCABE et al, 1993.

Observa-se na Figura 1, que na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. As isotermas convexas são consideradas favoráveis, pois uma grande quantidade de adsorvato pode ser adsorvida a concentrações pequenas no fluido. Isotermas côncavas não são consideradas favoráveis, pois quantidades relativamente baixas de soluto são adsorvidas. (MCCABE et al., 1993).

Dentre os modelos de isotermas de adsorção mais encontrados na literatura, destacam-se os modelos de Langmuir e de Freundlich.

O modelo de isoterma de Langmuir é modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada. Myers (1999) afirma que devido a sua simplicidade e larga utilização, a isoterma de Langmuir tem encontrado larga aplicabilidade em um número grande de situações.

Esse modelo assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem uma reação química e que a sorção se resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas. Além disso, assume-se que a superfície dos poros do adsorvente é homogênea e que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são negligenciáveis. A isoterma de Langmuir aplicada a adsorção de líquidos pode ser representada pela Equação 4:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

Onde,

C_e (mg L^{-1}) = concentração do soluto presente na solução em equilíbrio;

q_e (mg g^{-1}) = quantidade adsorvida no equilíbrio, por unidade de massa de adsorvente.

Os parâmetros K_L (L mg^{-1}) e q_m (mg g^{-1}) dependem do tipo de adsorvente utilizado e podem ser empregados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro q_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L , que é uma constante de Langmuir, com as forças de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

A forma linear da Equação de Langmuir é dada pela Equação 5:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (5)$$

Onde:

C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg L^{-1});

q_e a quantidade adsorvida (mg g^{-1});

Q_0 (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e energia de adsorção, respectivamente.

O outro modelo é a isoterma de Freundlich, que foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Ela considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é adequada para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. Esse modelo considera que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida vai aumentando a medida que a concentração da solução aumenta (SUZUKI, 1990).

Segundo Seader e Henley (2006), em geral, é o modelo mais utilizado para descrever as características de adsorção de tratamento de efluentes. O modelo de Freundlich pode ser representado pela Equação 6:

$$q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (6)$$

Onde:

q_{eq} = representa a concentração de metal sorvido (mg g^{-1})

$C_{q_{eq}}$ = representa a concentração de equilíbrio no tempo t (mg g^{-1})

K_F = representa o coeficiente de distribuição de Freundlich (mg g^{-1})

n = Indica a intensidade da adsorção (adimensional)

A forma linear da Equação de Freundlich é definida pela Equação 7:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Em que:

K_f (mg g^{-1}) e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção.

Os valores de K_f e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ pelo $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica adsorção favorável.

Panuccio et al. (2009) determina que quando os valores de n são menores que uma unidade, pressupõe-se que o aumento da adsorção pode modificar o adsorvente e que a adsorção química predomina em vez da adsorção física. Já quando o valor de n é maior que uma unidade, ocorre a adsorção física, caso contrário seria adsorção química.

2.1.3. Ensaio de equilíbrio em lote “*Batch Test*”

O ensaio de equilíbrio em lote ou *batch test* tem como objetivo determinar parâmetros de interação entre o adsorvente, geralmente solos, e os solutos presentes na solução em análise. A partir desse ensaio é possível ajustar as curvas de isotermas de adsorção.

De acordo com Pires (2007), o experimento proporciona um intenso contato físico entre o solo e a solução (adsorvente) contendo os solutos investigados durante um período de tempo pré definido e com agitação constante, no qual uma situação de equilíbrio entre adsorção e dessorção é alcançada à temperatura constante.

Para o ensaio ser realizado, é necessário obter uma amostra de solo seca ao ar e adicionar essa amostra em contato com diferentes diluições de uma solução conhecida, acondicionados em frascos constituídos de material quimicamente resistente. Estes frascos são alocados em uma mesa agitadora “shaker” e ficam em agitação por um intervalo de tempo definido para que se estabeleça o equilíbrio entre sorção e dessorção, ou seja, até que a velocidade de sorção dos

solutos da solução pelo adsorvente seja igual à velocidade de dessorção dos solutos do adsorvente para a solução.

Após chegar a essa concentração específica no intervalo de tempo de equilíbrio, a agitação é cessada, as soluções são centrifugadas para a sedimentação do material particulado ou as misturas são então filtradas, para então ser feito o registro da temperatura, calcula-se a isoterma e é medido o pH e a condutividade elétrica das soluções.

Para a obtenção das isotermas de sorção, podemos utilizar duas técnicas determinadas pela Norma EPA (1992):

1. *Constant Soil: Solution Ratio Isotherm (CSI)* – é utilizada uma solução conhecida ou efluente que contenha o(s) soluto(s) a serem investigado(s), preparam-se várias diluições da mesma para obter uma variedade de soluções com concentrações de solutos diferentes; Essas diluições são colocados em recipientes de mesmo volume com a massa de adsorvente (solo ou outro) fixa sob agitação durante um período de tempo estabelecido; logo após essas misturas são centrifugadas e/ou filtradas e procede-se a análise dos solutos nas soluções filtradas.

2. *Environmentally Conservative Isotherm (ECI)* – é utilizada uma solução matriz ou efluente com volumes iguais a da solução inicial, portanto de concentrações idênticas de solutos, colocados em contato com diferentes quantidades de massa de adsorvente num recipiente sob agitação por um tempo definido; após esse procedimento, a mistura é centrifugada e/ou filtrada e procede-se a determinação da concentração dos solutos nas diversas soluções filtradas. A Figura 2 demonstra um esquema geral de um ensaio de equilíbrio me lote:

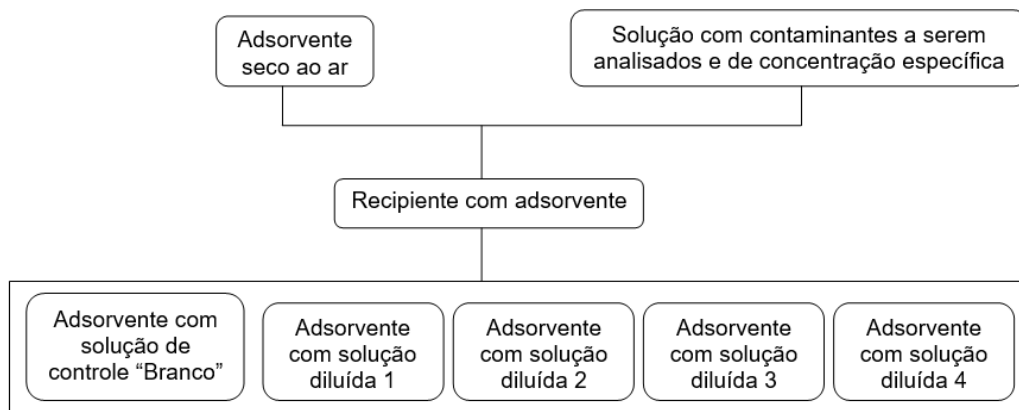


Figura 2 – Esquema geral de ensaio de equilíbrio em lote. Fonte: Adaptado de Yong et. al, 1992.

A temperatura é um fator importante e influencia na quantidade de massa de um soluto adsorvida por um solo, ou seja, para uma mesma concentração de equilíbrio a quantidade de soluto adsorvida por um solo pode variar em função da temperatura. A solubilidade também é fortemente influenciada pela temperatura, em geral uma redução na temperatura causa diminuição do grau de solubilidade, podendo causar a precipitação de um soluto de uma solução. A eliminação total do efeito da temperatura no ensaio é alcançada realizando o ensaio a temperatura constante.

Como a sorção relaciona-se diretamente com a existência de cargas na superfície dos constituintes do solo, principalmente dos argilominerais de carga variável, as condições do pH interferem diretamente na capacidade de sorção dos materiais (ROY et al., 1992). Em geral, a adsorção de cátions inorgânicos aumenta com pH ácidos, e os metais tendem a precipitar como hidróxidos em pH básico. O pH do sistema solo-água também influencia a adsorção de solutos aniônicos. Ressalta-se a importância dos registros das condições

Outro fator que influencia direta e indiretamente a interação solo-soluto é a força iônica. A extensão dos efeitos depende da grandeza da força iônica, da concentração, da composição e das trocas iônicas dos constituintes. De acordo com Roy et al. (1992), a força iônica da solução pode afetar a sorção de duas maneiras: (1) através da mudança da atividade química do soluto; (2) através das mudanças na espessura da dupla camada iônica dos coloides. Para que os resultados apresentados sejam consistentes a razão solo:solução e o tempo de equilíbrio devem ser determinados.

O tempo de equilíbrio é definido como o intervalo de tempo mínimo em que as amostras são agitadas durante o ensaio para se estabelecer uma variação na concentração do soluto na solução inferior a 5%. Antes da determinação do tempo de equilíbrio, determina-se a razão solo:solução a ser utilizada no ensaio. O tempo de equilíbrio é determinado usando-se no mínimo quatro intervalos de tempo de agitação a que a mistura solo:solução é submetida: 1, 24, 48 e 72 horas. Estes intervalos de tempo representam o tempo de agitação em que a interação entre a superfície sólida do adsorvente e a fase líquida é intensificada possibilitando uma maior interação entre as fases sólida e líquida. O procedimento de ensaio é similar ao ensaio de adsorção, diferenciando-se apenas o intervalo de tempo de agitação a que o adsorvente e a solução são submetidos.

O cálculo deve ser efetuado utilizando-se os intervalos de tempo de agitação de 1, 24, 48 e 72 horas. A determinação do tempo de equilíbrio deve feita para cada espécie de soluto investigada. Ao se realizar um ensaio em que vários solutos sejam investigados, o tempo de equilíbrio é o correspondente ao maior intervalo encontrado entre os solutos investigados., pois

trata-se do tempo mínimo necessário para que ocorra o equilíbrio, onde a taxa de transferência de soluto da solução para o adsorvente seja igual a taxa de transferência de soluto do adsorvente para a solução.

A massa de soluto adsorvida da solução por unidade de massa de adsorvente pode ser determinada pela Equação 8:

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \cdot (V)}{M} \quad (8)$$

Com os resultados obtidos traça-se o modelo de isoterma que melhor reflete a realidade dos ensaios e a partir da comparação dos coeficientes de correlação (R^2), verifica-se o melhor ajuste ao comportamento apresentado pelo contaminante.

2.2. Biocarvão

O biocarvão é um produto rico em carbono (C) obtido quando determinada biomassa é aquecida em um recipiente fechado sob fornecimento limitado de oxigênio (O) e a temperaturas ≤ 700 °C (LEHMANN e JOSEPH, 2009), conceitualmente difere-se do processo de carbonização da madeira para siderurgia ou para energia, pela finalidade de uso. Apesar de sua produção ser semelhante ao processo de produção do carvão vegetal, o biocarvão é produzido para ser aplicado ao solo, como condicionador, na melhoria de suas propriedades químicas, físicas e biológicas, e conseqüentemente sua produtividade agrônômica, também para o armazenamento de C e filtração e remoção de contaminantes (LEHMANN e JOSEPH, 2009, KOOKANA et al., 2011).

De acordo com Spokas (2012), o primeiro uso do termo biocarvão ocorreu em 1998 com a procura de fontes de energia proveniente de biomassa que contribuísse para o sequestro de C para a mitigação de mudanças climáticas.

Os estudos sobre os efeitos do biocarvão nas propriedades do solo e outras aplicações ambientais, apesar do uso tradicional por comunidades no Brasil, Japão (TEIXEIRA et al., 2010; STEINER et al., 2010) são relativamente novas se comparadas com a idade do material, fonte de inspiração para estas pesquisas, as denominadas Terras Pretas de Índio (TPI), horizontes de solos escuros, de origem antrópica, que ocorrem em larga escala em algumas partes da Amazônia (TEIXEIRA et al., 2010; WOODS et al., 2009). As TPI apresentam,

comparativamente, elevados teores de biocarvão , ou carbono pirogênico (ALHO et al., 2019; KERN et al., 2019, GLASER et al., 1998), estas formas de carbono, recalcitrantes provavelmente produzidas pelo uso de fogo por populações pé colombianas , apresentam uma alta densidade de carga (LIANG et al., 2000) e capacidade de reter nutrientes.

O biocarvão é um material que possui características bastante diversificadas em função de suas condições de produção e biomassa utilizada. A característica mais importante que define se um material é um biocarvão é a presença de altos teores de C, que compreende em sua maioria a compostos aromáticos caracterizados por anéis de seis átomos de C ligados entre si sem oxigênio ou hidrogênio (LEHMANN e JOSEPH, 2009). É um material composto também por material volátil, cinzas e água (PICCOLLA, 2013), comumente produzido por pirólise, que trata-se da decomposição termoquímica da biomassa em ambientes com ausência ou reduzida presença de oxigênio (anóxicos ou hipóxicos).

Mesmo não sendo em muitas situações, a forma mais lucrativa de aproveitamento energético da biomassa, a pirólise pode utilizar uma tecnologia de baixo custo e fácil execução (BASU, 2010). Pode ser classificada como lenta, moderada ou rápida, dependendo das características experimentais, como temperatura e tempo de permanência, utilizadas (YU et al., 2009), e para cada tipo de pirólise aplicada, têm-se produtos resultantes com características diferentes, conforme pode ser visualizado na Tabela 5.

Tabela 5– Tipos de pirólise e seus respectivos rendimentos.

Fonte: (Adaptado de Basu, 2010).

Pirólise	Condição		Produto		
	Temperatura	Tempo de residência	Bioóleo	Biocarvão	Gases
Rápida	300 – 1.000°C	segundos	75%	12%	13%
Moderada	~ 500 °C	segundos-minutos	50%	20%	30%
Lenta	100 – 1.000°C	minutos-horas	30%	35%	35%

A pirólise de materiais provenientes de biomassa vegetal, ou materiais lignocelulósicos, provoca a produção de três produtos podendo que se apresentam em três fases diferentes: a fase líquida que resulta o bioóleo, a fase sólida que resulta o biocarvão e a fase gasosa que produz os gases de síntese (Tabela 5), os quais, a depender do tipo de pirólise aplicada, estes produtos resultantes apresentarão características e rendimentos diferentes (ANTAL et al., 2003).

Ringer et al. (2006) e Siebeneichler (2011) descrevem que o processo de pirólise lenta permite um rendimento maior da fase sólida (biocarvão) em relação às outras técnicas de pirólise, como pode ser visto na Tabela 6. Os outros materiais, bioóleo e gases, que também são

gerados quantidades significativas, podem ser utilizados para outras finalidades, pois possuem alto potencial energético.

Mais especificamente com relação ao biocarvão, seu rendimento diminui com o aumento da temperatura de pirólise, provavelmente devido às condições mais severas impostas pelo aumento da temperatura, provocando uma maior decomposição da biomassa Lehmann et al. (2019). A temperatura empregada no processo de pirólise afeta significativamente as características finais do biocarvão (KALINKE, 2015; JINDO et al., 2014; TEIXEIRA et al., 2017; WANG, et al., 2013; CONZ, 2015).

Como o biocarvão não necessita de biomassa específica para sua produção, como no caso da produção de álcool e biodiesel por exemplo, uma variada tipologia de material orgânico disponível pode ser utilizado, como resíduos domésticos, industriais, lodos de esgotos, estrumes de animais, dentre outros (SIEBENEICHLER, 2011).

Muitos destes resíduos não recebem tratamento ou destinação final adequada, tornando-se passivos ambientais quando do descarte inadequado ao meio. O aproveitamento destes materiais através da pirólise e consequente produção do biocarvão, traz benefícios importantes e que motivam sua aplicação como ferramenta de gestão ambiental para: geração de energia, mitigação das mudanças climáticas, melhoria do solo (para uma melhor produtividade como também redução da poluição), gestão de resíduos e mitigação da poluição ambiental (LEHMANN e JOSEPH, 2009). Estes materiais individualmente ou combinados, podem também trazer benefícios sociais e/ou financeiros em decorrência de sua produção e/ou aplicação (Figura 3).



Figura 3 – Benefícios da produção do biocarvão. Fonte: (Adaptado de Lehmann et al, 2006).

Além disso, dado ao grande volume de resíduos orgânicos gerados, principalmente em atividades agrícolas (resíduos animais e vegetais) e sua consequente carga de poluição nas matrizes ambientais, não somente o biocarvão propriamente dito e o aproveitamento energético são obtidos como benefícios no processo de carbonização, mas o volume e especialmente peso do material residual é significativamente reduzida (CANTRELL et al., 2007).

2.2.1. Características do biocarvão

O Brasil é o país que mais utiliza em termos de volume, a técnica da pirolise para conversão da biomassa em carvão vegetal, este uso é principalmente para uso na siderurgia (BENITES et al., 2010) em plantas industriais de grande volume como também em pequena escala por populações tradicionais, os chamados carvoeiros (SWAMI et al., 2010), que em muitas ocasiões são tratados injustamente como um grupo marginal da sociedade brasileira.

Os biocarvões podem ser produzidos desde madeiras e resíduos de colheita a cama de frango e lodo de esgoto, cujos biocarvões resultantes apresentarão características físicas, químicas e biológicas que irão variar para cada material e conseqüentemente, terão respostas diferentes ao serem aplicados ao solo (LEHMANN et al., 2011). Por exemplo, a superfície específica é uma boa característica para a utilização do biocarvão para a sorção de materiais, a heterogeneidade de sua superfície pode funcionar para a fixação do C (ZIMMERMAN, 2010). Aqueles que são ricos em nutrientes e minerais disponíveis, pH e CE, com boa capacidade de retenção e água podem ser melhor empregados como fertilizantes e condicionadores de solo, ou como componentes de substrato (SOUZA et al., 2006; ARRUDA et al., 2007, NUNES, 2010), para melhorar suas propriedades físicas e sua fertilidade (STEINER et al., 2010; GLASER et al., 2002, GRABER et al., 2010).

Devido a variabilidade de matérias primas que podem ser utilizadas para a produção de biocarvões, e tendo em vista que suas características influenciam as propriedades finais do biocarvão, controles de qualidade devem ser adotados ao biocarvão por conta da presença de organismos ou substâncias que podem ser prejudiciais ao meio ambiente quando da sua aplicação, como presença de patógenos, metais dentre outros (LEHMANN e JOSEPH, 2009). Sendo importante o desenvolvimento de métodos para a caracterização destes materiais para determinar sua melhor aplicação.

A química superficial dos biocarvões é variada podendo assumir comportamento ácido, básico, hidrofóbico e hidrofílico. Cada característica apresentada pelo material e sua contribuição em determinada aplicabilidade depende do tipo de matéria prima utilizada e das condições e tipos de pirólise empregadas, interferindo nos tipos e taxas das reações de redução, sorção-dessorção e precipitação-dissolução do biocarvão com o solo (LEHMANN et al., 2009; STEINER et al., 2007).

Um fator determinante na variabilidade das características dos biocarvões é a temperatura. Durante o processo de pirólise a transformação térmica da matéria prima ocorre em três fases que se desenvolvem em intervalos de temperaturas distintos. A primeira fase que ocorre entre 120 e 300°C, é caracterizada pela desidratação do material, início da degradação lignocelulósica e formação de radicais livres provenientes da ação térmica sobre o oxigênio do ar e das moléculas e impurezas presentes. Outra fase ocorre entre 300 e 600 °C, havendo a liberação de alcatrão menos reativos que os radicais livres, que podem ser liberados ou reagir entre si. Entre as temperaturas de 500 e 600 °C, esses radicais livres podem ficar presos nos poros dos biocarvões, aumentando sua reatividade. A última fase ocorre acima de 600 °C, onde a taxa de transferência de massa e calor são mais elevadas. A produção de gás também é maior, ocorrendo a liberação de muitos elementos como o nitrogênio (N), oxigênio (O) e hidrogênio (H), e concentra-se o carbono (C) (LEHMANN et al., 2009).

Biocarvões derivados de temperaturas mais baixas (< 500 °C) são caracterizados por apresentar um alto teor de material volátil, que contém substratos que podem ser decompostos facilmente. Em contrapartida, biocarvões produzidos a altas temperaturas (> 500°C) de pirólise, são caracterizados por apresentar uma grande área de superfície e teor de carbono aromático, o que pode aumentar a capacidade de adsorção, propriedade desejável para a biorremediação) bem como seu caráter recalcitrante (LEHMANN, 2007). As propriedades dos biocarvões que mais sofrem alterações em função da variabilidade da temperatura são rendimento, pH, recalcitrância e material volátil (ZHAO et al., 2013).

Segundo Bridgwater (2006) as temperaturas entre 180 e 350° C são tidas como ideias para a produção de biocarvões de modo que o material resultante não apresente componentes tóxicos às plantas como os aldeídos ácidos ou fenóis, porém, a estas temperaturas o material apresenta baixa recalcitrância. Na Figura 4 é possível observar algumas variações estruturais que podem ocorrer com o biocarvão submetido a diferentes temperaturas de pirólise:

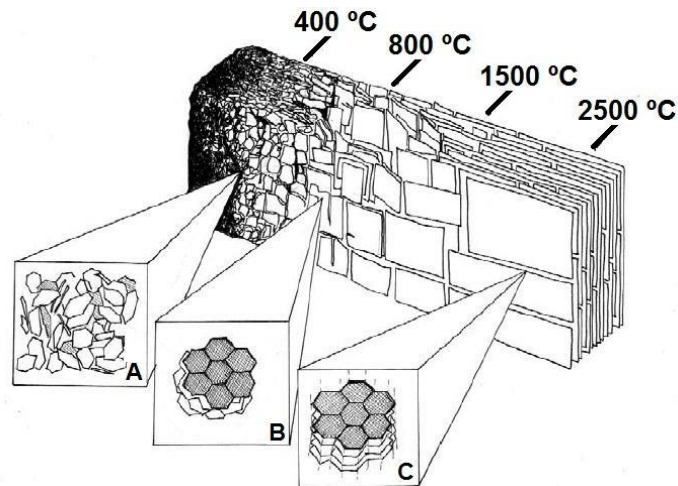


Figura 4 – Mudanças estruturais que ocorrem no biocarvão com o aumento da temperatura de pirólise: <math><400\text{ }^{\circ}\text{C}</math> (A), > 600 °C (B) e >1.000 °C (C). Fonte: Lehmann et al, 2009.

De acordo com a Figura 4, verifica-se que em temperaturas inferiores a 400° C obtém-se um material composto predominantemente de carbono alifático, com uma estrutura altamente desordenada. Acima de 400° C ocorre um aumento da proporção de C aromático, contudo, a estrutura ainda apresenta-se desordenada e amorfa. Já para temperaturas acima de 600° C predomina a remoção de H e O, devido à desidratação e desoxigenação do material. Como consequência, tem-se um aumento relativo do teor de C, com formação de estruturas aromáticas em torno de 800° C.

Além da temperatura, outras propriedades devem ser considerados durante o processo de pirólise, como a razão de aquecimento, o tempo de residência, a atmosfera da pirólise (gás de arraste usado), a pressão utilizada e o tipo de reator (KALINKE, 2015). Assim, diferentes métodos de pirólise causam diferenças na quantidade e qualidade dos produtos obtidos. Dependendo do tipo de produto que se deseja, é possível ajustar as condições do processo (NGUYEN et al., 2009).

Com relação ao pH, os biocarvões produzidos a diferentes condições podem apresentar valores levemente ácidos até alcalinos (CHAN, 2009). Essa característica está relacionada também com o teor de oxigênio presente no biocarvão após a pirólise. De acordo com Lehmann et al. (2009), a presença de metais alcalinos remanescentes no material original também contribui para o elevado pH destes materiais. A temperatura também influencia esse parâmetro, pois a medida que a temperatura se eleva, os grupos ácidos presentes são liberados, tornando o material mais alcalino (LORENZ, 2014). Chen et al. (2014) identificou aumento do pH, teor de

cinzas e C orgânico a partir do aumento da temperatura de pirólise entre 200, 300, 400 e 500° C enquanto que os teores de N, O e H diminuiram.

Como dito anteriormente, a heterogeneidade das biomassas torna seus componentes também bastante heterogêneos, mas comumente fazem parte a 3 principais compostos: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Segundo Brownsort (2009) a proporção em que tais compostos se encontram na biomassa antes da pirólise determina como as reações e as transformações irão ocorrer com o aumento da temperatura, inclusive a estabilização do C no biocarvão após a pirólise.

Maia (2011), afirma que a estrutura morfológica original da grande maioria das matérias-primas lignocelulósicas acaba sendo observada também no biocarvão quanto menos agressivas forem as condições de pirólise, influenciando suas características estruturais como a micro e macroporosidade. Ao longo do processo de pirólise, com o aumento da temperatura, ocorre o ordenamento das estruturas aromáticas e o aumento também da superfície específica do material, ocasionado pela perda de extrativos e alcatrão em seus espaços porosos.

Quanto as suas características químicas, Maia (2011) afirma ainda que não há como serem pré definidas, mesmo conhecendo-se bem a composição da biomassa utilizada, já que os aspectos químicos do processo de pirólise são complexos e as reações químicas envolvidas nesse processo são pouco compreendidas.

Yang et al. (2007) estudou, através de análise termogravimétrica acompanhada da espectroscopia FTIR, qual a temperatura de degradação dos componentes da biomassa e quais são as principais moléculas liberadas de cada componente. Foi observado que o comportamento de cada componente está relacionado à degradação dos mesmos em relação a temperaturas diferentes, liberando compostos distintos. Na degradação da hemicelulose entre 220 e 315 °C houve liberação de elevadas quantidades de dióxido de carbono (CO₂). No caso da celulose, degradadas numa faixa entre 315 e 400 °C, foi liberado monóxido de carbono (CO). Quanto a lignina, ocorreu a liberação de grandes quantidades de gás metano e hidrogênio (CH₄ e H₂) com degradação ocorrendo entre 150 até 900 °C.

2.2.2. Biocarvão como material adsorvente

Por conta de sua elevada aromaticidade e elevada área superficial, os biocarvões são considerados materiais sorventes para a redução de poluentes orgânicos e inorgânicos (TONG et al., 2014) e recalcitrantes, podendo permanecer no solo por mais tempo sem a necessidade

de adicionar mais material periodicamente, e como consequência, podem imobilizar os contaminantes por um período muito maior de tempo (BEESLEY et al., 2011).

Muitas pesquisas vem sendo realizadas para a utilização dos biocarvões como material sorvente de diversos contaminantes em solo e em matrizes aquosas, como metais pesados, gases de efeito estufa, compostos orgânicos e aromáticos, fármacos, dentre outros (PARANAVITHANA et al., 2016; PUGA, 2015; Dias, 2014; JAYAWARDHANA et al., 2017; PEGORARO, 2015).

Puga (2015) estudou a aplicação de biocarvão da palha de cana de açúcar a 700°C para a mitigação da toxicidade de Cd, Pb e Zn em solos de área de mineração, onde foi demonstrado que a aplicação do biocarvão diminuiu a concentração disponível de Cd, Pb e Zn nos solos e ainda reduziu a absorção destes metais pelas plantas. No estudo de ParNAVITHANA et al. (2016), que utilizou biocarvão de casca de coco para a sorção de Cd e Pb em lixiviado de aterro sanitário, houve remoção de cerca de 97,6% de Cd e 63,6% de Pb nos biocarvões. Esta taxa de remoção foi melhorada para ambos os metais quando os biocarvões foram misturados ao solo do aterro local, com cerca de 99,9% de remoção para o Cd e 92,5% para o Pb. No trabalho de Pegoraro (2015) para a sorção de carbamazepina e lincomicina em biocarvão de pimenta brasileira e bagaço de cana de açúcar pirolisados a 300, 450 e 600°C, os biocarvões produzidos a temperaturas mais altas tiveram maior habilidade de adsorção que os de menores temperaturas.

Não foram encontradas pesquisas utilizando biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja, ou com outros tipos de biomassas, para a sorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterros sanitários até o momento.

Pesquisas utilizando biocarvões da casca de banana e bagaço e laranja foram realizadas por Memon et al. (2009) e Amin et al. (2018) com biocarvão de casca de banana; Maia et al. (2017); Chen e Chen (2009) e Karim et al. (2014) com biocarvão de laranja e Annadurai et al. (2003) com os dois tipos de biocarvões.

No trabalho de Annadurai et al. (2003), que estudou o potencial da casca de banana e de laranja para adsorção de soluções sintéticas de metais pesados em água, os resultados demonstraram que a casca de banana conseguiu adsorver maiores concentrações de metais que as cascas de laranja. Os valores de adsorção foram: 7,97 (Pb^{2+}), 6,88 (Ni^{2+}), 5,80 (Zn^{2+}), 4,75 (Cu^{2+}) e 2,55 mg g^{-1} (Co^{2+}) usando casca de banana; e era 7,75 (Pb^{2+}), 6,01 (Ni^{2+}), 5,25 (Zn^{2+}), 3,65 (Cu^{2+}) e 1,82 mg g^{-1} (Co^{2+}) usando casca de laranja. A adsorção favorável foi alcançada em alto pH, com seu nível máximo de Pb^{2+} atingindo cerca de 7,97 (banana) e 7,75 mg g^{-1} (laranja).

Chen e Chen et al. (2009) estudaram a sorção do naftaleno por biocarvões de casca de laranja (*orange peels*) pirolisados a 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600 e 700° C, verificando que houve grande capacidade de sorção do naftaleno para o biocarvão a 700°C por conta de sua maior área superficial (201,4 m² g⁻¹), e menor para os biocarvões a 150, 500 e 600°C, indicando que a capacidade sortiva deste elemento foi dependente da temperatura de pirólise do adsorvato. Nesta pesquisa os autores chegaram à conclusão que as características estruturais e de superfície dos biocarvões das cascas de laranja são significativamente reguladas pela temperatura de pirólise.

Pesquisas envolvendo a sorção de NH₄⁺ ou substâncias nitrogenadas em biocarvões foram feitas por Wang et al. (2015); Yao et al. (2012); Zeng et al. (2013); Hale et al. (2013); Kameyama et al. (2012) e Vu et al. (2016).

Wang et al. (2015) estudou a sorção de amônio (NH₄⁺), nitrato (NO₃⁻) e fosfato (PO₄³⁻) em biocarvão de serragem de Carvalho a 300, 400, 500 e 600°C. Os resultados mostraram diminuição da adsorção com o aumento da temperatura de pirólise, onde a maior capacidade sortiva foi no biocarvão a 300°C com cerca de 5,31 mg g⁻¹. Já na pesquisa de Zeng et al. (2013), a sorção do amônio e fosfato por biocarvão derivado de quatro plantas de fitorremediação (*Salix rosthornii* Seemen, *Thalia. dealbata*, *Vetiveria. zizanioides* e *Phragmites sp*) a temperaturas de 500, 600 e 700°C, obteve capacidade máxima de sorção para o amônio de 17,59 mg g⁻¹ para o biocarvão de *Thalia. dealbata* a 700°C. E, diferentemente do estudo de Wang, o aumento da temperatura de pirólise melhorou a capacidade sortiva de todos os biocarvões, tornando este material de grande interesse no controle da eutrofização de corpos hídricos por águas residuárias, por exemplo.

Yao et al. (2012) também estudou a sorção de amônio, nitrato e fosfato em biocarvão de bagaço de cana, casca de amendoim, pimenta do reino e bambu a 300, 450 e 600°C, através de testes de sorção em lote, porém as taxas de sorção foram menores que nos biocarvões estudados por Zeng et al. (2013). Os resultados demonstraram que dentre todos os biocarvões do estudo, as taxas de remoção do amônio variaram de 1,8 a 15,7% e que os biocarvões de pimenta do reino apresentaram melhor desempenho na sorção do amônio, com taxas de remoção de 3,8%, 15,7% e 11,9% a 300, 450 e 600 °C, respectivamente. O autor constatou com os testes de sorção que a capacidade do biocarvão em adsorver elementos nutrientes não é universal e que depende tanto do nutriente quanto do tipo de biocarvão.

Os estudos mostraram que além dos potenciais sortivos de biocarvões decorrentes dessas biomassas a diversos elementos sorventes, os materiais de origem possuem ótimo custo benefício para produção de biocarvão em grande escala por conta de sua elevada geração no

território nacional (MATSUURA et al., 2004), além da melhora na gestão de resíduos sólidos orgânicos gerados por diversas fontes.

2.2.3. Retenção de água em biocarvões

A água é uma das mais importantes substâncias da Terra, sem ela não seria possível a vida como conhecemos (REICHARDT, 1985). Para a utilização deste recurso pelas plantas, a água tem o solo como reservatório e transmissor (VIEIRA, 2006).

O solo é composto por duas partes basicamente: uma sólida, que seria a matriz do solo, e o espaço poroso ou poros do solo, que é a parte não ocupada pelos sólidos, compostos por uma solução aquosa que varia de quantidade, que, por sua vez, afeta a interação água-solo dentro do sistema maior água-plantasolo-atmosfera (LIBARDI, 2010).

As interações que ocorrem na matriz do solo com a água e outros elementos de influência, definida na forma do estado de energia da água, influencia vários processos resultantes destas interações, como o movimento da água, nutrientes, sais e agroquímicos no solo, como também a absorção de água e nutrientes pela planta (ANDRADE et al., 2008).

Várias funções e parâmetros são utilizados para explicar os processos envolvidos no sistema solo-plantas, os quais são utilizados em projetos de irrigação e drenagem, manejo de irrigação e monitoramento e controle ambiental (ANDRADE et al., 2008).

Sobotkova et al. (2011) afirmam que previsões precisas do fluxo e transporte de solutos através da zona vadosa requerem um conhecimento profundo das propriedades hidráulicas do solo, especificamente das funções de condutividade hidráulica $K(h)$ e da curva de retenção de água do solo $\theta(h)$.

A curva de retenção de água do solo é um atributo físico que é expressa à relação entre o potencial matricial e o conteúdo de umidade do solo a base de massa ou volume (TEIXEIRA e BHERING, 2017; LIBARDI, 2010).

A retenção de água na matriz do solo é conduzida por dois tipos de forças mátricas, que são as forças capilares (ocorre nos poros capilares do solo) e forças de adsorção (ocorre nas superfícies dos sólidos do solo, como filmes presos a ela). Devido a essas forças e a presença da matriz do solo originou-se o termo potencial matricial de água no solo (VIEIRA, 2006; LIBARDI, 2010), que surge a partir da atração da matriz do solo pela água e da atração de moléculas de água por outras (CAMPBELL, 1988), este fenômeno é denominada de tensão superficial (LIBARDI, 2010).

A água no solo como toda matéria na natureza tem a tendência espontânea e universal de assumir um estado de energia mínima. A taxa de decréscimo de potencial ao longo de uma direção é uma medida de força responsável pelo movimento. Assim, o conhecimento do seu estado de energia em cada ponto dentro do sistema pode nos permitir o cálculo das forças que atuam sobre a água e determinar quanto afastada ela se acha do estado de equilíbrio (REICHARDT, 1985).

O método utilizado de caracterização de propriedades hidráulicas em solos insaturados é a curva de retenção de água. Estas curvas são parcelas do teor volumétrico de água (θ) versus o potencial da água (tensão) (ψ) da água contida na matriz do solo (TEIXEIRA e BHERING, 2017). Essas relações estão relacionados à condutividade hidráulica em um material poroso (FREDLUN et al., 2004). Estas curvas de retenção podem servir como índices de qualidade do solo, tendo em vista que solos degradados possuem a capacidade de água disponível à planta reduzida e hidrologia danificada (OLSON, 2015). Com isso, torna-se necessário o estudo de práticas e processos de reabilitação e recuperação de áreas que se enquadrem a estas características.

Graças as suas propriedades físicas e químicas, o biocarvão pode potencialmente melhorar muitas propriedades do solo, como o pH, porosidade, a capacidade de retenção de água e nutrientes e redução da lixiviação e escoamento. Além disso, o biocarvão retém íons da solução do solo através de uma combinação de fenômenos de eletrostática, complexação e pelas forças capilares na sua superfície e nos seus poros (NÓBREGA, 2011).

O biocarvão, além dos benefícios ao solo já citados anteriormente, tem também o potencial de alterar a hidrologia e promover mudanças na quantidade de água armazenada. O movimento e armazenamento de água nos solos são cruciais para o fornecimento de nutrientes e a produtividade das plantas, portanto é importante entender como os biocarvões podem afetar os processos hidrológicos do solo (LIU et al., 2017).

O potencial do biocarvão como condicionador de solo depende de suas propriedades físicas e químicas (CHAN et al., 2007). Em termos gerais, os biocarvões apresentam alta densidade e área superficial, o que faz com que haja interações com outros componentes do solo, como os íons, matéria orgânica, água e argilas (MOLLINEDO et al., 2015).

O tamanho das partículas dos biocarvões afeta a retenção de água e nutrientes no solo, pois partículas de menores tamanhos têm maior área superficial (MAJOR et al., 2012). Outra característica que afeta a retenção de água é a porosidade do biocarvão, que pode propiciar a retenção da água no próprio biocarvão ou no arranjo de poros entre as partículas do solo (HARDIE et al., 2014).

Muitos estudos já vem sendo realizados para compreender a dinâmica da retenção de água dos biocarvões no solo e a relação das propriedades físicas e químicas desses materiais que afetam a capacidade em reter água, com resultados promissores (TEIXEIRA et al., 2017; LEHMANN & JOSEPH, 2009; MOLLINEDO et al., 2015; LIU et al., 2017; SCOTT, et al., 2014). Experimentos com a aplicação de biocarvão no campo no Brasil ainda não sejam frequentes, alguns resultados para os biomas da Amazônia (TEIXEIRA et al., 2017; STEINER et al., 2007; 2008; 2009; GUIMARAES et al., 2017), Cerrado (MADARI et al., 2017), CARVALHO et al., 2016) e Semi-Arido (SAGRILLO, 2015) são disponíveis.

2.2.4. Seleção das biomassas

Para a produção dos biocarvões foram utilizados o bagaço de laranja e a casca de banana. Para a seleção destes materiais, levou-se em consideração o uso e destinação final destes produtos e a quantidade de resíduos gerados nos processos industriais.

São produtos bastante utilizados na área industrial alimentícia no país, sendo que a laranja é a variedade de citros mais cultivada no Brasil e detém mais da metade da produção mundial de seu suco, exportando aproximadamente 80% de sua produção (NEVES et al., 2010). Da mesma forma a banana, fruta típica das regiões tropicais úmidas, tem o Brasil como terceiro produtor mundial, com produção estimada em seis milhões de toneladas anuais, sendo a segunda fruta mais consumida no país depois da laranja (MATSUURA et al., 2004).

A industrialização destes dois produtos gera uma quantidade significativa de resíduos, sendo eles principalmente as cascas e o bagaço, que de forma geral são inutilizados apesar das várias opções ambientalmente adequadas a sua destinação, como a compostagem, a obtenção de fertilizantes orgânicos, o uso na indústria alimentícia misturados a outros alimentos e para a fabricação de doces, dentre outros (ALEXANDRINO et al., 2007).

Nesse caso, a utilização destes materiais para a produção de biocarvões através da pirólise, se apresenta como um processo viável para a redução do volume de resíduos gerados por estes materiais e a destinação final ambientalmente adequada destes resíduos, aumentando a vida útil de aterros sanitários; como também para a geração de energia que pode ser beneficiada durante seu processamento.

A escolha da matéria-prima a ser utilizada no processo de produção dos biocarvões, têm influência sobre as características físico-químicas do produto final, bem como sobre a eficiência de atuação do material em função de sua empregabilidade (ZHAO et al., 2013).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Metodologia

A metodologia deste trabalho abrange:

- Método de fabricação dos biocarvões e locais de realização dos ensaios;
- A caracterização dos teores de metais e nutrientes das biomassas utilizadas para a produção dos biocarvões;
- A caracterização das propriedades químicas e físico-hídricas dos biocarvões;
- O delineamento dos ensaios de sorção dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C com monosoluções de nitrogênio amoniacal e lixiviado;

3.1.3 Carbonização das biomassas (fabricação dos biocarvões)

Para a carbonização dos materiais, foi utilizado o processo de pirólise. Trata-se da conversão da biomassa através da queima em atmosfera com baixa concentração de O₂, cujo material resultante tem como característica principal elevado teor de carbono, apresentando portanto estruturas bastante resistentes. Nesse processo, conforme já mencionado, são produzidos três materiais distintos decorrentes da queima da biomassa.

Para a produção dos biocarvões, foi utilizado reator SPPT – V60 (Figura 5) instalado na Embrapa Agrossilvopastoril localizada em SINOP/MT. Esse reator é operado por bateladas com faixa de temperatura de 25 a 700 °C à pressão atmosférica, o qual possui um condensador que permite a coleta do bioóleo produzido no processo de pirólise, podendo gerar até 6,5 kg/batelada (kg h⁻¹) de carvão e 1,6 kg/batelada (kg h⁻¹) de bioóleo.

O processo de carbonização foi feito com tempo de residência de 100 minutos e taxa de aquecimento de 4 °C por minuto, apresentando uma granulometria assimétrica, não regular, gerando 4 tipos de biocarvões: Casca de Banana a 400°C (BCB4), Casca de Banana a 600°C (BCB6), Bagaço de Laranja a 400°C (BBL4) e Bagaço de Laranja a 600°C (BBL6).



Figura 5 – Reator para carbonização dos resíduos orgânicos. Fonte: Resende, 2016.

3.1.4. Caracterização dos Biocarvões

Para as análises de caracterização dos biocarvões, foram utilizadas metodologias desenvolvidas por grupos atuantes no desenvolvimento científico deste material. Foram feitas algumas das análises sugeridas pelo *International Biochar Initiative* (IBI, 2015), utilizando as metodologias propostas e publicadas no relatório *Standardized Product Definition and Testing Guiderlines for Biochar thar is Used in Soil* (IBI, 2015). Para outras características que ainda não possuem metodologia padronizada, foram utilizadas metodologias para análises de solos conforme manual técnico publicado pela Embrapa Solos, (TEIXEIRA et al., 2017).

Foram executados análises e experimentos das propriedades básicas, químicas e físico-hídricas dos biocarvões, nos laboratórios da Embrapa Solos, em especial no Laboratório de Avaliação e modelagem da água no solo (LAMAS), no Instituto ATB de *Potsdam*, na Alemanha e no laboratório de Engenharia Sanitária – LES, na UERJ. Estão descritos na Tabela 6 os locais de realização dos ensaios de cada parâmetro analisado na caracterização dos biocarvões.

Tabela 6 – Parâmetros de caracterização dos biocarvões / Local de realização dos testes.

Parâmetros	Local de realização do teste
Densidade Aparente	Embrapa Solos – LAMAS
Densidade de Partículas	Embrapa Solos – LAMAS
Capacidade de Retenção de água	Embrapa Solos – LAMAS
Teor de Cinzas e Umidade	Instituto ATB
pH	Embrapa Solos / Instituto ATB
Condutividade Elétrica	Embrapa Solos / Instituto ATB
Teor de C, H, N	Instituto ATB

Nutrientes P, K, Ca, Mg	Instituto ATB
Metais As, Pb, Cd, Hg, Ni, Fe, Zn, Cu, Mn	Instituto ATB
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	Instituto ATB
Fenóis	Instituto ATB
Sorção	UERJ – LES

Para a análise físico-hídrica, foi verificado a capacidade de retenção de água nos biocarvões e, devido à ausência de metodologias próprias, foi utilizada metodologia para determinação da retenção de água em solos (TEIXEIRA e BHERING, 2017). Nesta análise, foi adicionado uma amostra de outro biocarvão feito de madeira (*Gliricidia spp*) carbonizada em forno aberto tipo *kon-tiki* a cerca de 300 °C, fornecido pelo Instituto Internacional para Sustentabilidade – Rio de Janeiro, para fins de comparação, pois biocarvões desse tipo de material são mais comuns em estudos de retenção.

Os materiais foram macerados separadamente em peneiras de 2mm e 1mm e com o auxílio de almofariz de ágata, para fins de padronização, utilizando a fração retida na peneira de 1 mm (< 2mm e > 1mm) e a fração mais fina (< 1 mm) para os testes (Figura 6).



Figura 6 – Preparação das amostras. (Acervo pessoal)

3.2 Caracterização Físico-Química dos biocarvões

3.2.1. Densidade Aparente

Foi utilizado o método do anel volumétrico determinado para solos que consta no Manual de métodos de Análise de Solo da Embrapa Solos (ALMEIDA et al., 2017), onde as

amostras de biocarvão foram adicionadas em um anel de aço de volume interno conhecido (Figura 7), após esse procedimento, foram adicionadas em estufa a 105° C por 24 horas e pesadas após resfriamento.

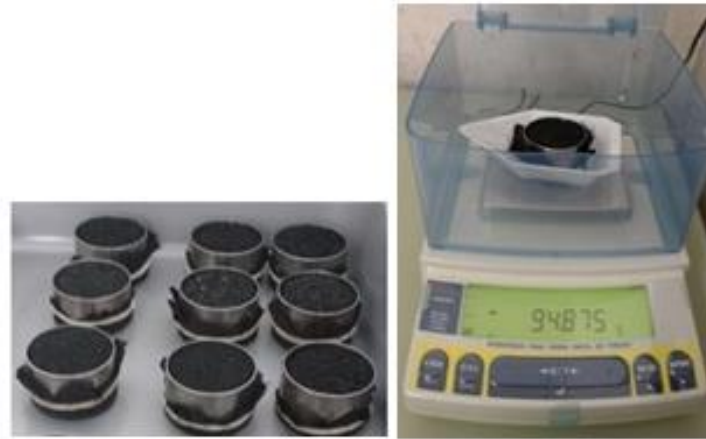


Figura 7 – Amostras em anéis de aço. (Acervo pessoal)

Foram utilizadas as Equações 9 para a determinação da densidade aparente:

$$D = \frac{M}{V} \quad (9)$$

Onde:

D = densidade aparente do biocarvão (g cm^{-3})

M = Massa do biocarvão seco em estufa 105 C (g)

V = Volume do cilindro utilizado para acomodação da amostra de biocarvão (cm^{-3})

3.2.2. Densidade de Partículas

Para este parâmetro, também foi utilizado o Manual de métodos de análise de solo da Embrapa Solos – RJ (VIANA et al., 2017), empregando o método do balão volumétrico com amostras em triplicata.

As amostras de biocarvão foram colocadas em estufa a 105°C por 24 horas, e após resfriamento a temperatura ambiente, foram pesadas e transferidas para balões volumétricos aferidos a 50 mL (Figura 8).



Figura 8 – Preparação das amostras em estufa e balões volumétricos. (Acervo pessoal)

Com o auxílio de uma bureta digital, foi adicionado álcool etílico aos balões, agitando bem para eliminar bolhas de ar que podem se formar, até completar o volume do balão, anotando os volumes resultantes de álcool utilizados (Figura 9).



Figura 9 – Teste de densidade de partículas pelo método do balão volumétrico com titulação de álcool com bureta digital. (Acervo pessoal)

Após esse procedimento, foi feito cálculo para determinar a densidade de partículas de cada amostra conforme Equação 9:

$$D_p = \frac{m_a}{(V_T - V_u)} \quad (9)$$

Onde:

D_p = densidade de partículas dos biocarvões (g cm^{-3})

m_a = massa da amostra de biocarvão seco a 105°C (g);

V_T = volume aferido do balão volumétrico ($\text{mL} - \text{cm}^3$)

V_u = volume de álcool utilizado para completar o balão com a amostra ($\text{mL} - \text{cm}^3$)

3.2.3. Retenção de Água

Para a capacidade de retenção de água, as amostras foram acondicionadas em cilindros volumétricos de aproximadamente 50 cm^3 em triplicata e fundo revestido com tecido de nylon e saturadas com água desaerada, de baixo para cima por capilaridade, levando período superior a 24 horas para a saturação completa, conforme Manual de métodos de Análise de Solo (TEIXEIRA e BHERING, 2017). (Figura 10).



Figura 10 – Saturação das amostras de biocarvão. (Acervo pessoal)

A retenção foi determinada sucessivamente utilizando mesa de tensão de areia por desbalanço hidráulico para os potenciais de 0,003, 0,006 e MPa de tensão e uma mesa de tensão de areia-caolinita automática (*Eijkelkamp* Agrisearch Equipment-Holanda) ligada a uma bomba de vácuo para as tensões 0,01 e 0,03 Mpa de tensão (Figura 11).



Figura 11 – Mesa de tensão de areia e mesa de tensão de areia-caolin com bomba de vácuo. (Acervo pessoal)

A avaliação foi feita, após as amostras atingirem o “equilíbrio hidráulico”, verificado pela interrupção da drenagem de água das amostras (Figura 12). Após esse período, as amostras foram pesadas e secas em estufa a 105 °C por 24 horas para a determinação da umidade gravimétrica.

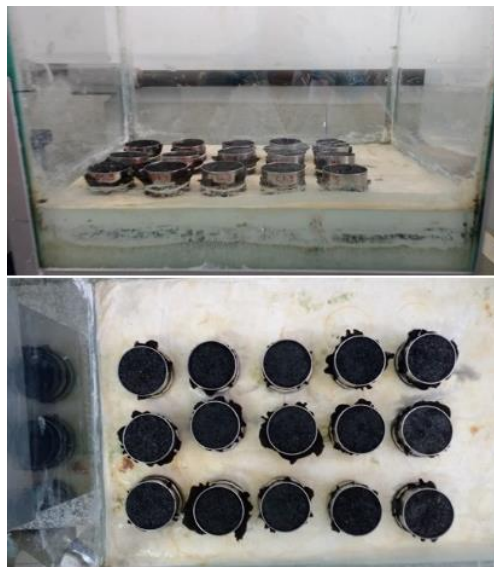


Figura 12 – Amostras na mesa de tensão. (Acervo pessoal)

Para os potenciais próximos do ponto de murcha permanente, 1,5 Mpa de tensão, foi utilizado o psicrômetro que utiliza o método do ponto de orvalho, utilizando o equipamento WP4-T (Decagon Devices, EUA) calibrado (Figura 13).

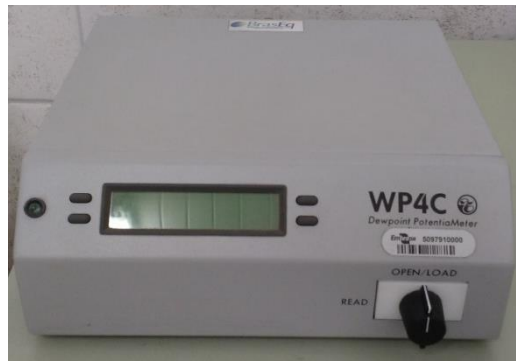


Figura 13 – Equipamento WP4-T. (Acervo pessoal)

Para a determinação da umidade em altos potenciais, foi utilizado 2,5 g de cada biocarvão em triplicata, onde foram inicialmente umedecidas, homogêneas com o auxílio de um bastão de vidro e acondicionadas em recipientes vedados por 24 horas. Após esse período, as amostras foram colocadas em cilindros de metal para leitura no aparelho, com temperatura ambiente controlada a 20 °C (Figura 14).



Figura 14 – Preparação das amostras e leitura no WP4-T. (Acervo pessoal)

Após as leituras, as amostras foram pesadas e secas em estufa a 105 °C para determinação da umidade gravimétrica. Foram feitas diversas determinações em altos potenciais, com valores maiores e menores que 1,5 MPa, que foi estimado com o ajuste de uma equação linear para cada biocarvão.

Para comparação dos dados foi feito simultaneamente a avaliação da retenção em amostras de biocarvão de madeira (*Gliricidia spp*).

3.2.4. Teor de Cinzas

Os testes para o teor de cinzas foram realizados de acordo com a metodologia ASTM D 1762-84 (ASTM, 2001), método de teste padrão para análise química de carvão vegetal, determinada como o resíduo depois de queimado até peso constante a 750 ° C. Estas análises foram realizadas no Instituto ATB – Potsdam (Alemanha)

3.2.5. pH e Condutividade Elétrica

Foram determinados segundo a metodologia do Manual de métodos de análise de solo da Embrapa Solos – RJ (TEIXEIRA et al., 2017), utilizando 10g de biocarvão para 200 mL de água deionizada (Figura 15). A solução foi agitada com bastão de vidro e após 1 hora em repouso as leituras foram realizadas com o pHmetro (Thermo Scientific Orion Star A329, EUA), previamente calibrado (Figura 15).

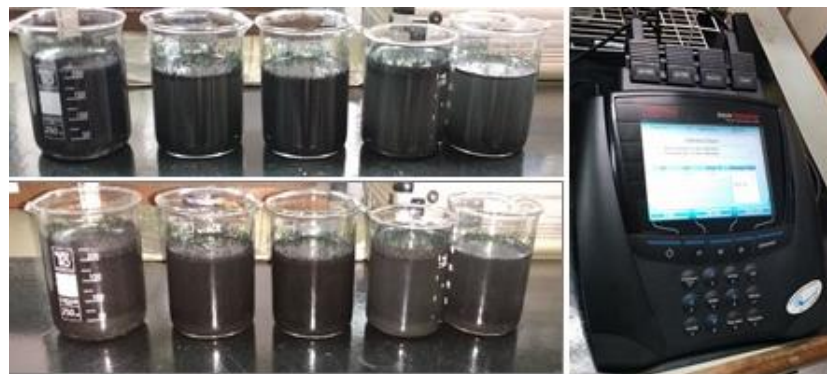


Figura 15 – Amostras decantando e leitor de pH e CE. (Acervo pessoal)

3.2.6. Análise de teores de carbono , hidrogênio e nitrogênio

Os teores de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) foram determinados utilizando analisador elementar (Perkin Elmer, Modelo 2400 - II, EUA). Onde procedeu-se com

a combustão a 950°C na presença de O₂, fazendo o C da amostra se transformar em CO₂, o H em H₂O e o N em gás N₂, segundo a metodologia descrita no Manual de métodos de Análise de Solo (Fontana e Bianchi, 2017). O aparelho faz a separação dos gases por uma coluna cromatográfica onde é feita a detecção das porcentagens de cada elemento da amostra. Estas análises foram feitas no Laboratório de análises de Carbono Total da Embrapa Solos.

3.2.7. Teores de nutrientes e metais nos biocarvões

Foram analisados os elementos Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) e os metais Ferro (Fe), Alumínio (Al), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Zinco (Zn). As análises foram realizadas utilizando o fluorescência de raios X portátil, o *pXRF Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer* (Olympus, EUA) (Figura 16), onde as amostras são escaneadas por 180 segundos com pequena variação da área avaliada por movimentação das amostras.

O equipamento possui algoritmos de calibração internos denominados modos “Soil” e “Geochem” (utilizado nesta pesquisa) e os elementos de interesse são estimados com limite de detecção > 10 ppm. Foram utilizadas para a análise amostras de solos certificadas do National Institute of Standards and Technology (NIST), que apresentam os teores certificados do que se pretende analisar. Os NIST utilizados foram NIST Montana 2017a, b) Montana 2017b e c) São Joaquim 2019 (NIST, 2017). Estes padrões certificados tem sido utilizados nas análises com pXRF no Laboratório LAMAS da Embrapa Solos (NOGUEIRA et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2017)



Figura 16 – Fluorescência de raios X portátil – pXRF.

Fonte: <http://www.directindustry.com/pt/prod/olympus/product-17434-988093.html>

O pXRF não é tradicionalmente usado como método para a caracterização de biocarvões, e por se tratar de um equipamento portátil onde as amostras analisadas não necessitam de uma preparação prévia complexa como em outras análises, foi feita para fins de comparação com outros métodos tradicionais utilizados para a determinação destes elementos e verificação da inclusão deste equipamento como um novo método de análise para a caracterização destes materiais.

As amostras foram inseridas em cilindros de material conhecido e homogêneas por toda a sua superfície. Após a calibração do equipamento foi realizada a leitura das amostras no pXRF (Figura 17) em três áreas diferentes de sua superfície para o cálculo da média do valor a ser utilizado nos parâmetros verificados.

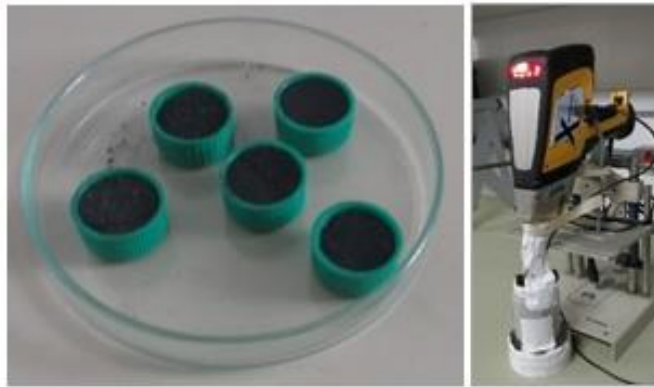


Figura 17 – Preparação das amostras e Leitura no pXRF. (Acervo pessoal)

3.2.8. Teores de nutrientes e metais na biomassa

Nas biomassas de casca de banana e bagaço de laranja, sem carbonização as amostras foram secas em estufa e trituradas em moinho com diâmetro < 1 mm para homogeneização (Figura 18). Foram analisados os mesmos teores analisados nos biocarvões, utilizando também o pXRF Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer (Olympus, EUA) (Figura 19). O método de preparo das amostras e leituras foi similar ao descrito para as amostras dos biocarvões desta biomassa. Os resultados apresentados são médias aritméticas de três repetições.



Figura 18 – Moinho utilizado para triturar amostras. (Acervo pessoal)



Figura 19 – Amostras para leitura no pXRF. (Acervo pessoal)

3.2.9. Análises de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e fenóis

Foram realizados de acordo com a metodologia DNN EM 15527, que faz a determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) em resíduos usando espectrometria de massa por cromatografia gasosa (GC / MS); estas amostras foram analisadas no Instituto ATB em Potsdam – Alemanha.

3.2.10. Ensaios de equilíbrio em lote (“Batch Test”)

Foram realizados ensaios de equilíbrio em lote de acordo com a EPA/530/SW-87/00-F, para verificar as interações da sorção do íon amônio (NH_4^+) nos biocarvões estudados em função do tipo de biomassa utilizada (banana e laranja) e da temperatura de pirólise (400 e 600 °C), utilizando monosoluções preparadas em laboratório e lixiviado bruto proveniente do aterro sanitário de Seropédica localizado no estado do Rio de Janeiro.

Foi utilizado cloreto de amônio (NH_4Cl) nas concentrações iniciais de 1600 mg.L^{-1} , a partir da mistura de água destilada com cloreto de amônio (NH_4Cl , PA, ACS, 99.5% puro, Vetec).

As amostras de biocarvões utilizadas como adsorventes foram as frações dos biocarvões retidas na peneira de 1 mm ($< 2\text{mm}$ e $> 1\text{mm}$). Os valores das massas dos biocarvões utilizados representam a massa de biocarvão húmido, equivalente à massa de biocarvão seco estabelecido pela relação biocarvão solução de 1:50 (um grama de biocarvão seco adicionado por 50 ml de solução).

O experimento foi conduzido em batelada a 25°C utilizando amostras de 50 mL da solução de cloreto de amônio (Figura 20), aos quais foram adicionados adsorvatos diluídos nas concentrações: 0% (água destilada) 10%; 25%, 35%, 50%, 75% e 100% (solução pura) em erlenmeyers a respectivamente 1,23 g para o biocarvão de banana a 400°C ; 1,11 g para o biocarvão de laranja a 400°C e 1,20 g para os biocarvões de banana e laranja a 600°C (Figura 21), secos em estufa a 105°C por 24 horas.



Figura 20 – Preparação do adsorvato. (Acervo pessoal)

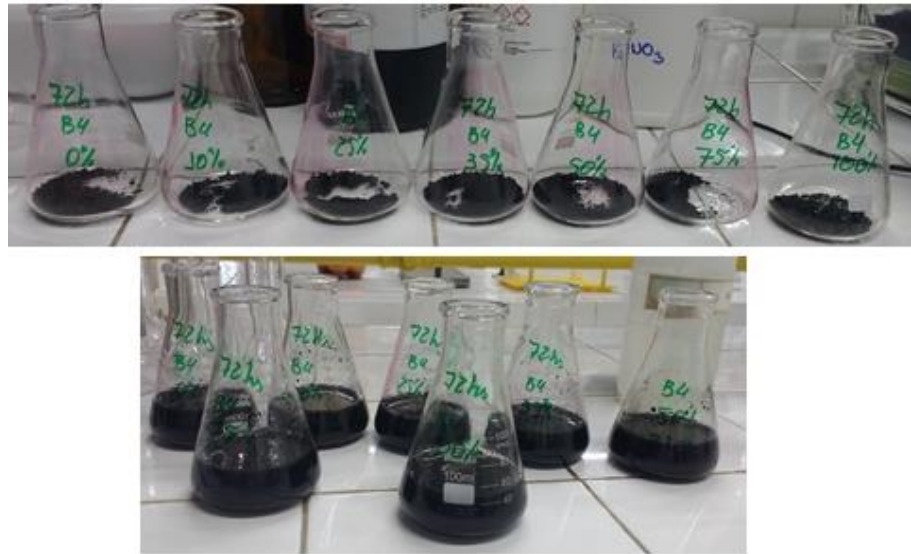


Figura 21 – Preparação das amostras de biocarvões. (Acervo pessoal)

Os erlenmeyers foram cobertos com plástico filme e levados a mesa agitadora a 120 rpm por 48 horas (Figura 22). Após o período de agitação, o conteúdo dos erlenmeyers foi centrifugado a 2500 rpm por 15 minutos para a separar a fase líquida da fase sólida (Figura 23) e filtragem com o auxílio de bomba à vácuo. Após este procedimento o sobrenadante foi analisado.

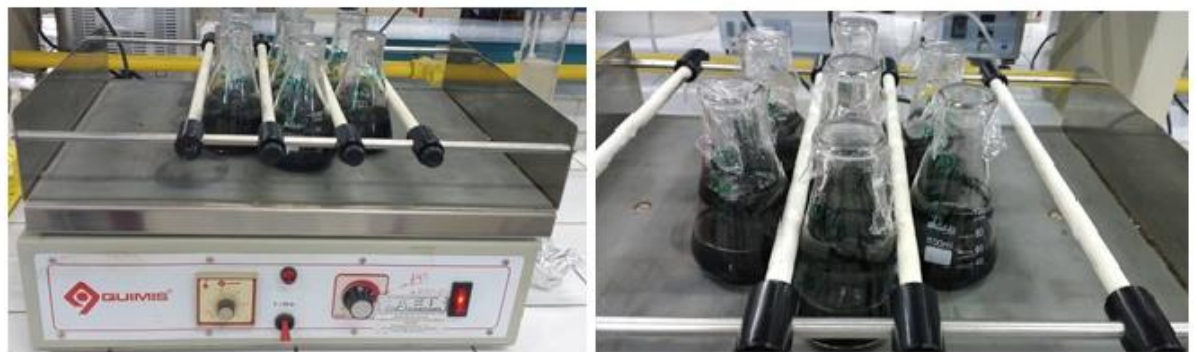


Figura 22 – Amostras na mesa agitadora. (Acervo pessoal)



Figura 23 – Amostras na centrífuga. (Acervo pessoal)

As concentrações do NH_4^+ foi determinada segundo descrito no *Standard Methods* (APHA/AWWA/WEF, 2012) pelo método do eletrodo seletivo (4500-NH3 D) (Figura 24), para as concentrações iniciais (antes do contato com o adsorvente) e para as concentrações finais (sobrenadante), onde estabeleceu-se as isotermas de adsorção, ajustando aos modelos de Langmuir e Freundlich.



Figura 24– Eletrodo para leitura do NH_4^+ . (Acervo pessoal)

Para as leituras do íon NH_4^+ , foi adicionado 0,3 mL da solução ISA (HANNA HI 4001-00, EUA) (solução alcalina para ajuste de pH) a 15 mL da solução inicial e remanescente, e feita a leitura da amostra imediatamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos resultados referentes à caracterização das biomassas e dos biocarvões e os ensaios de sorção com as isotermas de adsorção.

A caracterização da biomassa e dos biocarvões produzidos permitiu avaliar as variações das propriedades destes materiais quanto a sua origem e processo de produção nos processos de sorção do NH_4^+ em monosoluções e lixiviado de aterro sanitário.

4.1. Densidade aparente (DA) dos biocarvões

Os resultados das análises de densidade aparente (DA) dos biocarvões são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Densidade de aparente analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

	BCB4 ¹	BCB6 ²	BBL4 ³	BBL6 ⁴
	----- g cm ⁻³ -----			
DA	0,18	0,12	0,28	0,26
Desvio padrão	0,020	0,004	0,011	0,020

¹ BCB4: Biocarvão de Casca de Banana a 400°C. ² BCB6: Biocarvão de Casca de Banana a 600°C. ³ BBL4: Biocarvão de Bagaço de Laranja a 400°C. ⁴ BBL6: Biocarvão de Bagaço de Laranja a 600°C.

Foi observado que a densidade aparente das amostras de biocarvões tende a reduzir com o aumento da temperatura de pirólise. O BCB4 apresentou valor de 0,18 g cm⁻³ enquanto que para o BCB6 apresentou 0,12 g cm⁻³. Para o BBL ocorreu o mesmo, de 0,28 para 0,26 g cm⁻³.

Com relação a biomassa, os biocarvões de casca de banana apresentaram valores de DA menores com relação aos de bagaço de laranja, demonstrando que para este parâmetro a biomassa tende a ter influência direta na densidade dos materiais carbonizados.

A densidade dos biocarvões depende da natureza da biomassa utilizada e do processo de pirólise (PANDOLFO et al., 1994). A densidade aparente aumenta com o aumento da temperatura de pirólise e tempo de residência do material durante o processo pirolítico (BYRNE, 1996), porém neste trabalho ocorre o inverso.

Quantidades menores de C fixo e teor de cinzas resultam em maiores densidades em biocarvões (JANKOWSKA et al., 1991), fator verificado nos biocarvões estudados para o teor de cinzas, onde o BCB4 possui 36% e o BCB6 47,8% de teor de Cinzas (Tabela 9), os valores de sua DA são de 0,18 e 0,12 g cm⁻³, por exemplo. O mesmo não é observado quando relacionados aos teores de C dos biocarvões de banana, cuja relação é inversa.

4.2. Densidade de partículas (DP) dos biocarvões

Os resultados das análises de densidade de partículas (DP) dos Biocarvões são demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Densidade de partículas analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

	BCB4	BCB6	BBL4	BBL6
	----- g cm ⁻³ -----			
DP	1,36	0,98	1,23	1,08
Desvio padrão	0,24	0,07	0,19	0,14

Para este parâmetro, constatou-se que a densidade de partículas entre os biocarvões tende a reduzir o valor com o aumento da temperatura de carbonização. Para o caso da banana, passa de 1,36 a 400°C para 0,98 g cm⁻³ 600°C (diminuição de aproximadamente 39%) e para a laranja, vai de 1,23 a 400°C para 1,08 g cm⁻³ a 600°C (diminuição de aproximadamente 14%) (Tabela 8). Resultados diferentes são demonstrados por Gray et al. (2014), onde a DP de lascas de madeira e de casca de avelã aumentaram com o aumento da temperatura de pirólise de 1,55 a 1,71 g cm⁻³ para o biocarvão de lascas de madeira entre 370 e 620°C e de 1,48 a 1,64 g cm⁻³ para o biocarvão de casca de avelã nas mesmas temperaturas. Mesma tendência foi observada por Brewer et al. (2009) com o biocarvão de palha de milho.

Com relação a biomassa, o biocarvão de banana obteve densidade maior que o biocarvão de laranja, com 1,36 e 1,23 g cm⁻³ respectivamente, quando carbonizados a 400°C. Já o biocarvão de laranja obteve maior valor de densidade a 600°C de temperatura, apresentando 1,08 g cm⁻³. O menor valor dentre todos os biocarvões foi para o BCB6 com uma média de 0,98 g cm⁻³ e o maior valor para o BCB4 com média de 1,36 g cm⁻³. A pesquisa de Harter et al. (2014) demonstrou valor de DP maiores, chegando a 2 g cm⁻³ para biocarvão de resíduos verdes a 700°C. Já na pesquisa de Brewer et al. (2009) para o biocarvão de madeira a 500°C o valor da DP foi

de $1,60 \text{ g cm}^{-3}$, o que indica que o tipo de biomassa possui influência direta com relação a DP de seus biocarvões.

4.3. Retenção de água pelos biocarvões em diferentes potenciais

Os resultados que indicam a variação da retenção de água nos biocarvões analisados à diferentes potenciais são apresentados na Figura 25. Observa-se uma variação nos teores de água na saturação em decorrência da utilização de materiais com características diferentes (biomassa/ biocarvão/temperatura de pirólise), seguindo com a mesma disposição nos demais potenciais analisados (Figura 25).

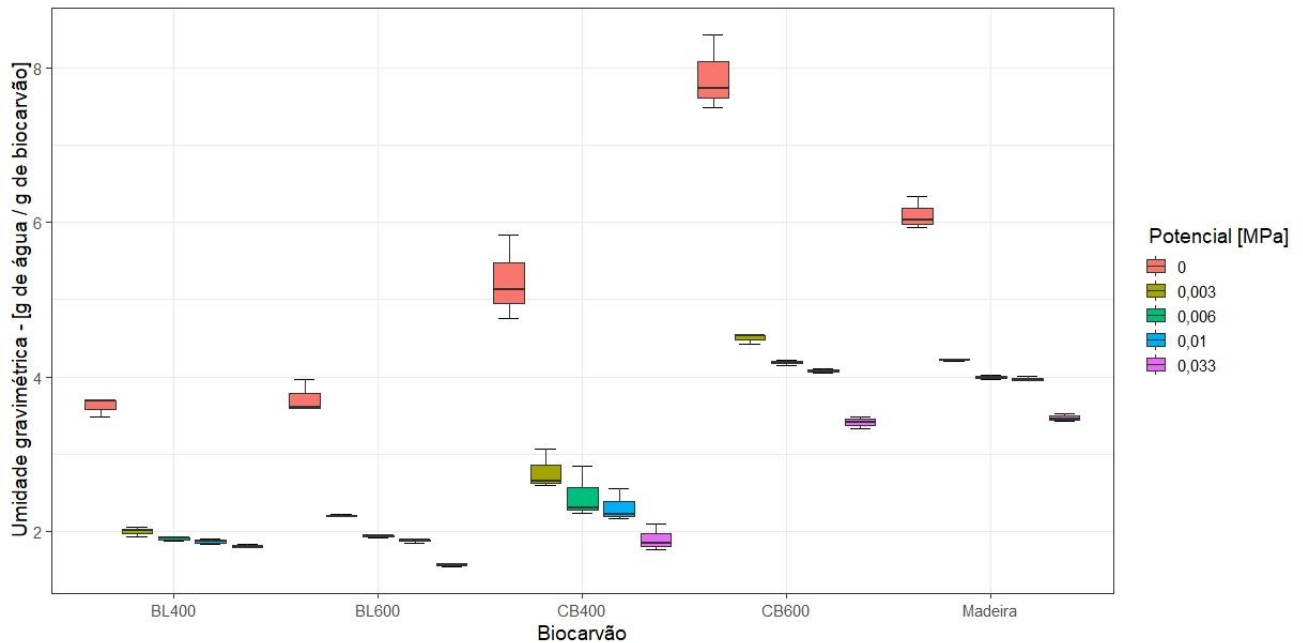


Figura 25 – Retenção de Água em amostras de biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C e madeira a 300°C em baixos potenciais.

Nota-se que o BCB6 apresentou valores de saturação bem maiores que os demais materiais, o que demonstra que a biomassa utilizada (casca de banana) após a carbonização e a temperatura de pirólise empregada (600°C) contribuíram para uma maior porosidade e menor densidade ($0,98 \text{ g mL}^{-1}$) do material resultante, e com isso, em mais poros para o armazenamento de água no biocarvão. Este fator também foi demonstrado no trabalho de Liu et al. (2017), que pesquisou como a porosidade e tamanho de partículas de um biocarvão de madeira a 400°C podem influenciar nas propriedades de retenção de água em solo arenoso. Em

seu experimento, utilizou três tamanhos diferentes de partículas de areia e biocarvão e os resultados demonstraram que a umidade retida na capacidade de campo, o ponto de murcha permanente e a água disponível à planta aumentaram com o solo misturado às partículas maiores de biocarvão. A capacidade de campo da amostra de areia fina (amostra de controle) com a areia misturada com biocarvão mais finos aumentou 12%. Para as misturas médias e grosseiras de biocarvão, o aumento foi de 78% e 122%.

Quanto ao comportamento dos biocarvões para a retenção de água em baixos potenciais (ψ 0; 0,003; 0,006; 0,01; 0,033 MPa), os resultados (Figura 25) mostraram uma maior quantidade de água retida no BCB6 no potencial de 0,01 MPa, ligeiramente maior que o valor retido pelo biocarvão de madeira a 300°C (também apresentado na Figura 25). O estudo de Aller et al. (2017), mostrou também a tendência de materiais porosos (sabugo de milho) reter mais umidade que o carvão de madeira, ambos carbonizados a 500°C. O BBL4 apresentou valores de umidade similares nos potenciais 0,01 e 0,033 MPa, a água retida indica haver poros com diâmetro equivalente entre 5 e 15 μm , que teoricamente são os poros drenáveis entre os potenciais de 0,01 e 0,033 MPa (LIBARDI, 2010).

A biomassa e temperatura de carbonização apresentaram um efeito distinto, sendo que nos BCB a água retida foi maior na carbonização a 600 °C. Para os BBL essa diferença na temperatura de carbonização influenciou pouco na retenção de água nos potenciais mais baixos. O biocarvão de madeira mostrou maior eficiência na retenção a baixos potenciais que os BBL. Estes dados são correlatos com os levantados por Liu et al. (2017), onde o biocarvão de madeira a 400°C utilizado também contribuiu melhor com a retenção de água no solo quando aplicados menores potenciais hídricos.

Resultados semelhantes foram encontrados por Teixeira et al. (2017) em seu estudo com biocarvões de colmos de bambu a 400, 450, 500, 550 e 600°C, verificou o efeito da carbonização de bambu a diferentes temperaturas e seus efeitos na retenção de água a diferentes potenciais, realizando um comparativo com biocarvão de madeira a 450°C. Os resultados da pesquisa mostraram que por conta da elevada porosidade e densidade dos biocarvões, obtiveram grande potencial de retenção de água. Também observou que houve maior retenção de água nos biocarvões de maiores temperaturas, provavelmente por conta do aumento da superfície específica do biocarvão com a elevação da temperatura de pirólise. Para o comparativo, o biocarvão de madeira a 450°C apresentou retenção de água semelhante a do bambu a 500 °C, demonstrando mesma tendência de retenção pela temperatura, ainda que sejam de biomassas diferentes.

A umidade de equilíbrio nas avaliações feitas nestes potenciais (0,01 e 0,033 MPa) é frequentemente denominada de capacidade de campo (CC) em amostras de solos e tem uma relação direta com um equilíbrio entre as forças de retenção da capilaridade e de adsorção contra a força gravitacional, sendo utilizado o valor mais comum de 0,01 MPa para os solos tropicais e para solos de regiões temperadas. Se utiliza o valor de 0,033 MPa para solos de textura argilosa ou mais fina. Para amostras de biocarvão o significado dos valores de umidade nos potenciais da CC, assim como a adoção de um destes para sua estimativa dependerá de estudos complementares.

Para a retenção de água no Ponto de Murcha Permanente (1,5 MPa) (Figura 26), o BCB6 também apresentou maiores valores, seguindo a mesma tendência apresentada pelos demais potenciais aplicados. O BBL4 foi o material que apresentou menor capacidade em reter água a tensão de 1,5 MPa, seguido pelo biocarvão de madeira, demonstrando que os biocarvões com maiores temperaturas de pirólise são mais efetivos em reter água a altas tensões, provavelmente por conta do aumento da porosidade em decorrência do aumento da temperatura de pirólise. Brewer et al. (2014) afirma que a matéria prima, temperatura de pirólise e tempo de carbonização influenciam na porosidade interna do biocarvão, e por consequência, no armazenamento de água. Portanto, uma temperatura ideal de carbonização e tempo de residência devem ser melhor estudados para produzir biocarvões com alta porosidade interna.

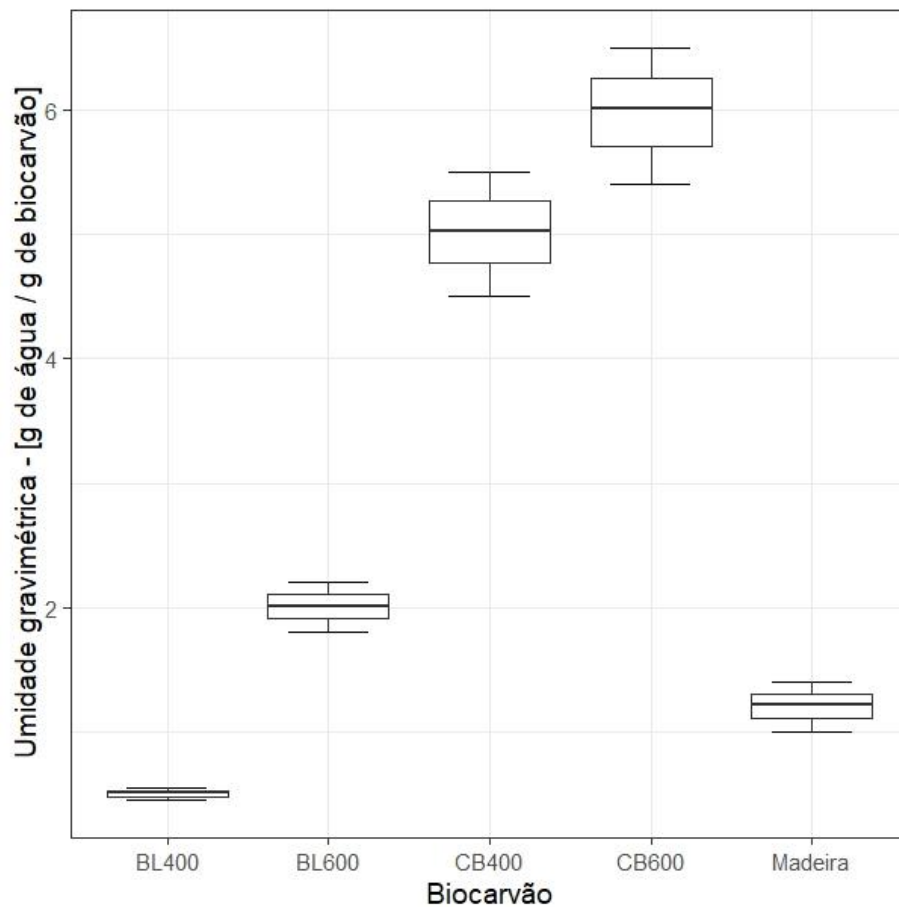


Figura 26 – Retenção de Água em amostras de biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C e madeira a 300°C em alto potencial.

Assim como para as baixas tensões, os BCB retiveram mais água no PMP maior que os BBL. Alguns biocarvões que não melhoram a retenção de água no solo é devido a sua alta hidrofobicidade (JEFFERY et al., 2016, ABEL et al., 2013). Quando isso ocorre, é necessária uma força aplicada à água para que possa entrar nos microporos do biocarvão (WANG et al., 2000). Podemos observar este fator no BBL4, que apresentou a menor retenção de água dentre todos os biocarvões, e portanto, pode ser considerado o material menos poroso ou mais hidrofóbico dentre os analisados. Para este biocarvão, a retenção aumentou com o aumento da temperatura (BBL6), provavelmente devido ao fato de que temperaturas mais altas produzem biocarvões mais porosos.

O BCB em ambas temperaturas foi o material que apresentou maior retenção de água dentre todas as amostras analisadas em todos os potenciais aplicados, o que demonstra que a biomassa de casca de banana possui maior potencialidade como material precursor para produção de biocarvão com elevada capacidade de reter água. Contudo, devido a outras

variáveis que podem influenciar sua eficiência em campo, mais estudos com este material devem ser realizados.

Liu et al. (2017) afirma que para maiores potenciais, os “interporos” dos biocarvões são mais dominantes na retenção de água que seus microporos, ou seja, os poros que os biocarvões são capazes de agregar o solo aumentando a retenção de água (SUN e LU, 2014; MASULILI et al., 2010). Com isso, estudos sobre a influência dos procedimentos de moagem e maceração dos biocarvões na retenção de água são necessários para compreender melhor este fenômeno quando adicionado ao solo.

A tendência de maior retenção de água nos BCB6 está provavelmente relacionado a um aumento da superfície específica, que aumenta a quantidade de água adsorvida na superfície do biocarvão e em microporos. Maiores temperaturas de carbonização aumentam a superfície específica e microporosidade do biocarvão (BREWER et al., 2014). A biomassa de banana parece ser bem mais porosa que a biomassa de bagaço de laranja quando carbonizadas a 400°C, essa tendência não foi observado nos BBL. Biocarvões de elevada superfície específica e com porosidade mais fina, a água retida pode ser pouco disponível, grande quantidade de água retida no PMP (Teixeira et al., 2017), entretanto apresentam um grande potencial de serem utilizados como elemento filtrante, devido a porosidade fina e elevada superfície específica.

4.4. Teor de cinzas e umidade

Os dados na Tabela 9 mostram os teores de cinzas e valores de umidade encontrados para os biocarvões.

Tabela 9 – Teor de cinzas e umidade analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetro	BCB4	BCB6	BBL4	BBL6
	----- % -----			
Teor de Cinzas	36	48	11	16
Umidade	0,23	0,20	0,11	0,20

A umidade dos materiais não mostrou variações discrepantes entre os valores demonstrados, com exceção apenas do biocarvão de laranja que foi consideravelmente menor que os demais, apresentando valor de 0,11%, enquanto que o maior teor foi de 0,23% para o BCB4 (Tabela 9).

O teor de cinzas está relacionado ao conteúdo de nutrientes presentes no material, a qual é determinada após a combustão total do mesmo, onde todos os elementos orgânicos são volatilizados. Para este parâmetro, os materiais apresentaram teores bem diferenciados, o teor aumenta com a elevação da temperatura de pirólise. É notável a diferença nos valores entre os biocarvões de casca de banana(CB) e bagaço de laranja (BL), onde os biocarvões de BL apresentaram menores valores de cinzas, ambos os biocarvões apresentaram maiores teores na maior temperatura de carbonização. A CB provavelmente apresenta maior conteúdo de minerais indicado pela maior condutividade elétrica (Tabela 10) e também de nutrientes (Tabela 13), concordando com Zhao et al. (2013), que afirma que teor de cinzas varia conforme a composição da matéria prima, sendo maior quanto mais a elevada for a quantidade de nutrientes presentes no material.

4.5. pH e Condutividade Elétrica (CE)

Os resultados do pH e da Condutividade Elétrica (CE) dos biocarvões de Casca de Banana e Bagaço de Laranja a 400 e 600°C são mostrados na Tabela 10:

Tabela 10 – Valores de pH e condutividade elétrica analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

	BCB4	BCB6	BBL4	BBL6
pH	11	11	10	11
	----- $\mu\text{S m}^{-1}$ -----			
CE	12.670	15.510	1.887	5.800

Os valores de pH mostraram-se alcalinos, próximos de 11, independentemente do tipo de biocarvão. O aumento da temperatura de pirólise pouco alterou os valores do pH dos biocarvões de BBL e não houve alteração no BCB. Valores semelhantes foram encontrados por Karim et al. (2014), cujos valores de pH de biocarvões de casca de banana carbonizados a 300 e 500°C apresentaram valores entre 8,01 e 10,01. Neste caso, houve uma diferenciação maior entre as amostras de biocarvão por conta da temperatura.

Por outro lado, pesquisas demonstram que a biomassa e o aumento da temperatura de pirólise influenciam nos valores de pH dos biocarvões (JINDO et al., 2014), (WANG et al., 2013), (PICCOLLA, 2013), como no estudo realizado por Conz (2015) na caracterização de biocarvões de palha de cana de açúcar, casca de arroz, serragem e dejetos de galinha a 350, 450, 550 e 650°C. Em seus resultados, o dejetos de galinha a 650°C foi o que apresentou maior valor

de pH, chegando a quase 10, e os menores valores foram para os biocarvões de serragem, entre 7 e 7,6, independentemente da temperatura de pirólise. Lehmann et al. (2011) explica que essa diferenciação de valores do pH em função da biomassa pode estar relacionada ao fato de que biocarvões derivados de produtos não madeireiros possuem a presença de carbonatos e sais básicos em sua estrutura. Ahmad et al. (2012) também relata que este fator pode ser atribuído à separação dos sais alcalinos da matriz orgânica na matéria-prima e Chan e Xu (2009) relatam que o acúmulo de cátions básicos acarreta o aumento do valor do pH nos biocarvões, o que explicaria os valores alcalinos dos biocarvões deste estudo.

Com relação a CE, os biocarvões apresentaram comportamento diferenciado. Constataram-se variações em relação ao aumento da temperatura de pirólise e com relação a biomassa utilizada para cada biocarvão. Os BCB apresentaram valores bem maiores com relação aos BBL, sendo os maiores valores para as temperaturas a 600°C, com 15.510 $\mu\text{S m}^{-1}$ para o BCB6 e 5.800 $\mu\text{S m}^{-1}$ para o BBL6 (Tabela 10). A mesma tendência é mantida para os biocarvões a 400°C. O aumento da temperatura durante o processo de pirólise aumentou a CE dos dois biocarvões, sendo que da banana passaram de 12.670 para 15.510 $\mu\text{S m}^{-1}$ e da laranja de 1.887 para 5.800 $\mu\text{S m}^{-1}$. Diferentemente dos resultados encontrados por Lopes (2014), onde a pirólise reduziu a CE do biocarvão de lodo de esgoto até 400°C.

Foi observado que a CE sofreu influência do tipo de biomassa utilizada na produção do biocarvão e temperatura de pirólise, e que a diferenciação do tipo de biomassa utilizada foi fator significativo para a acentuação desta variação nesta pesquisa. Valores apresentados por Kloss et al. (2012), Lehmann et al. (2009) e Devi e Saroha. (2013) apresentaram a mesma tendência.

Tendo em vista que a CE pode ser usada para estimar o total de sais dissolvidos nas amostras de biocarvões, esses valores são importantes para a verificação do uso pretendido do biocarvão (Song et al., 2012).

4.6. Teores totais de C, N e H

Os valores representativos dos teores de C, N e H total dos biocarvões de Casca de Banana e Bagaço de Laranja a 400 e 600°C são descritos na Tabela 11.

Tabela 11 – Teores de C, N e H analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetro	BCB4	BCB6	BBL4	BBL6
-----------	------	------	------	------

	----- % -----			
C Total	49	44	43	62
N Total	1,79	1,71	1,63	1,39
H	2,27	1,84	3,70	2,13

De acordo com o *European Biochar Certificate* (EBC, 2015), apenas o BBL+6 atenderia a recomendação dos teores de C $\geq 50\%$. Para as normas propostas pelo *International Biochar Initiative* (IBI, 2015) o BCB4, BCB6 e BBL4 são considerados Classe 2 para uso no solo, pois apresentam teores de C na faixa $\geq 30\% < 60\%$. Já o BBL6 seria considerado Classe 1, pois apresentam teores de C $\geq 60\%$. Resultados teores de C abaixo dos recomendados também foram descritas por Barbosa (2016) com biocarvão de casca de eucalipto e palha de café, Jindo et al. (2014) com biocarvão de casca de arroz e Siebeneichler et al. (2011) com biocarvão de eucalipto (Tabela 12). Outros estudos de caracterização dos teores de C total em diferentes biomassas carbonizadas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Teores de C, N e H em biocarvões de diferentes materiais e temperaturas

Material	T °C	----- % -----			Referências
		C	N	H	
Eucalipto	300	46,9	0,62	6,46	Siebeneichler et al.(2011)
	500				
	700				
Espiga de milho	500	77,6	0,85	3,05	Mullen et al. (2010)
Palha de milho	500	57,29	1,47	2,86	
<i>Mistcanthus</i>	400	74,8	0,4	4,26	Kwapinski et al. (2010)
	500	76,3			
	600	85,1			
Pinho	500	81,4	0,47	3,38	
Salgueiro	500	79,9	0,97	3,34	
Bagaço da cana-de-açúcar		76,45	0,79	2,93	Inyang et al. (2010)
Macieira	400	70,18	0,76	4,13	Jindo et al. (2014)
	500	79,12	0,34	2,65	
	600	81,46	0,46	1,96	
	700	82,26	0,41	1,21	
Carvalho	400	70,52	0,69	3,70	
	500	77,57	0,51	2,51	
	600	81,22	0,48	1,92	
	700	83,22	0,31	1,16	
Casca de arroz	400	44,59	0,69	2,50	
	500	45,15	0,47	1,27	
	600	40,35	0,37	0,85	
	700	38,81	0,26	0,46	
Palha de arroz	400	49,92	1,22	2,80	
	500	37,38	0,61	0,93	
	600	33,78	0,41	0,60	
	700	36,26	0,34	0,51	
Bagaço de cana de açúcar	250	56,58	0,39	4,84	Piccolla (2013)
	450	94,09	0,75	3,31	

	600	99,76	0,67	1,48	
Palha de café	350	42,47	2,93	6,04	Barbosa (2016)
	600				
Casca de eucalipto	350	39,72	0,43	5,28	
	600				
Lodo de esgoto	300	23,4	3,3	3,6	Araujo (2015)
	400	21,6	2,9	2,7	
	500	19,0	2,3	1,7	

O BBL6 foi o que apresentou maior teor de C dentre todos os biocarvões analisados, com teor de C de 62%, indicando que provavelmente este biocarvão possui maior recalcitrância, ou seja, maior resistência se comparado ao BBL4, que apresentou apenas 43% de C. Piccolla (2013) chegou a mesma inferência após detectar a elevação dos teores de C em biocarvões de bagaço de cana de açúcar pirolisados a 250, 450 e 650°C e constatar que havia um acúmulo e aumento de C à medida que haviam perdas de H com o aumento da temperatura de pirólise, sendo esta baixa relação (H/C), fator determinante para a recalcitrância do material. Como pode-se notar, os BBL seguem esta tendência, à medida que o teor de C aumenta com a temperatura de pirólise (43 – 62%), os teores de H diminuem para este biocarvão (3,70 – 2,13%).

Nota-se que para os BCB, o teor de C diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, indo de 49% no BCB4 a 44% no BCB6. Esta mesma disposição foi observada por Araujo (2015) com biocarvão de lodo de esgoto pirolisados de 300 a 500°C e Jindo et al. (2014) com biocarvão de palha de arroz pirolisados de 400 a 800°C. Já no caso dos BBL, o aumento da temperatura aumentou o teor de C do material, de 43% no BBL4 indo a 62% no BBL6. Este aumento do teor de C com o aumento da temperatura de pirólise foi detectado também por Jindo et al. (2014) com o biocarvão de madeira de carvalho e o biocarvão de madeira de macieira pirolisados de 400 a 800°C e por Kwapinski et al. (2010), com biocarvão de *Miscanthus* pirolisados de 400 a 600°C.

O teor de N mostrou-se bastante regular, não apresentando diferenças significativas entre um material e outro. Diferentemente do C, o BBL6 foi quem apresentou menor concentração de N com 1,39%. Contudo, este valor, se comparado aos teores de N em biocarvões provenientes de outros materiais e com mesma temperatura de pirolise, apresenta-se em maior concentração, como demonstrado no estudo de Jindo et al. (2014) para biocarvões de casca de arroz, carvalho e palha de arroz, com 0,48, 0,37 e 0,41% de N. Esta tendência também é observada no trabalho de Conz (2015), que avaliou os teores de N em biocarvões feitos a partir da palha de arroz e serragem, e verificou que as concentrações de N tiveram em

média 0,1 e 0,3% respectivamente, o que indica que o tipo de material influencia na concentração final de N.

Outro fator a ser citado, é que a quantidade de N diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise dos biocarvões, nos BCB de 1,79 para 1,71% e nos BBL de 1,63 para 1,39%. Este comportamento também é observado nos trabalhos de Jindo et al. (2014), Piccolla (2013) e Conz (2015).

Para o H, nota-se que os teores apresentaram redução de valores com a elevação da temperatura em ambos os materiais. Os valores para os BCB ficaram de 2,27 e 1,84% para as temperaturas de 400 e 600°C e para os BBL, os valores ficaram em 3,70 e 2,13%.

Os dois materiais não apresentaram diferenças significativas em seus valores, porém os BBL obtiveram concentrações mais elevadas.

Esta análise permitiu avaliar que os biocarvões, independentemente da fonte de biomassa, e por conta do processo de pirólise e temperatura de carbonização, tendem a se tornar altamente carbonáceos em comparação com os outros elementos. Estes resultados evidenciam o desenvolvimento de estruturas mais resistentes por conta da presença de grande quantidade de C (maior aromaticidade e conseqüente maior resistência), assim como é mencionado em outras pesquisas, onde a elevada concentração de C é a principal característica dos biocarvões.

4.7. Teores de nutrientes

A Tabela 13 demonstra os teores de Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) analisados nos ensaios com as biomassas.

Tabela 13 – Teores de P, K, Ca e Mg da biomassa de casca de banana e bagaço de laranja

Parâmetros	CB	BL
	----- g kg ⁻¹ -----	
P	-	-
K	82	14
Ca	10	6
Mg	-	-

A biomassa de banana apresentou teor de K três vezes superior à de laranja, com 81,6 g kg⁻¹ para a banana e 14 g kg⁻¹ para o bagaço de laranja. Para o Ca, a biomassa de banana também apresentou maior teor que a de laranja, com 10 e 6 g kg⁻¹ respectivamente. Não houve detecção de P e Mg nas duas biomassas.

Quando comparou-se as biomassas com os biocarvões produzidos, observa-se aumento nos teores de K e Ca com a carbonização e também com o aumento da temperatura de pirólise (Tabela 14).

Tabela 14 – Teores de P, K, Ca e Mg analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetros	BCB4	BCB6	BBL4	BBL6
	----- g kg ⁻¹ -----			
P	5	5	3	5
K	125	157	33	50
Ca	17	25	14	19
Mg	5	6	4	4

No caso do K, o aumento foi considerável, de 82 g kg⁻¹ da biomassa de banana a 157 g kg⁻¹ para o biocarvão a 600°C. No caso do bagaço de laranja, de 14 g kg⁻¹ para 50 g kg⁻¹ para o biocarvão também a 600°C. Para os teores de Ca, é verificada a mesma tendência mas com uma diferenciação menor, indo de 10 para 25 g kg⁻¹ no BCB6 e de 6 para 19 g kg⁻¹ para o BBL6. Resultados semelhantes foram encontrados por Melo et al. (2013) com altos valores nos teores de K (22 g kg⁻¹) e Ca (9,5 g kg⁻¹) para o biocarvão de palha de cana de açúcar a 700°C e aumento gradativo dos teores com a elevação da temperatura.

O P e Mg que não foram detectados na biomassa se fizeram presentes após a carbonização, demonstrando pouca ou nenhuma variação em suas concentrações com o aumento da temperatura de pirólise ou tipo de biomassa. O maior teor de P foi de 5 g kg⁻¹ para o BCB4, BCB6 e BBL6 e para o Mg o maior teor foi de 6 g kg⁻¹ no BCB6. Estes resultados apresentaram comportamento diferenciado ao demonstrado na pesquisa de Hossain et al. (2011), cuja concentração de Mg variou significativamente entre as temperaturas de 300 a 700°C em biocarvões de lodo de esgoto.

No caso do P, maiores teores são encontrados em biocarvões produzidos a partir de matérias-primas de origem animal, como lamas de depuração e cama de frangos de corte, do que as de plantas (e madeira) Lehmann e Joseph (2015). Os resultados levantados condizem com os teores encontrados por vários trabalhos verificados na literatura, onde é variável a concentração de determinados nutrientes com o aumento da temperatura de pirólise. A Tabela 15 traz um levantamento dos teores de nutrientes em biocarvões de diferentes tipos de biomassas a diferentes temperaturas de pirólise.

Tabela 15 – Teores de P, K, Ca e Mg em biocarvões de diferentes biomassas e temperaturas

Material	T °C	P	K	Ca	Mg	Referência
----- % -----						
Bambu	500	0,39	17,1	0,12	0,27	
	700	0,30	2,38	0,25	0,14	
Olmo	500	0,19	4,97	0,26	0,06	
	700	0,16	3,71	0,44	0,13	
Palha de Arroz	500	5,63	9,94	1,05	0,47	
	700	6,33	6,56	1,31	0,60	
Palha de trigo	500	0,70	24,0	0,90	0,31	Wang et al (2013)
	700	0,73	25,7	0,94	0,31	
Palha de Milho	500	7,0	16,6	1,03	0,41	
	700	8,40	18,02	1,07	0,49	
Casca de Arroz	500	2,10	2,74	0,31	0,11	
	700	2,40	2,65	0,29	0,13	
Casca de Coco	500	0,72	20,04	0,33	0,21	
	700	1,31	24,03	0,28	0,18	
Bagaço de cana de açúcar	300	0,05	0,27	0,46	0,14	Pegoraro (2015)
	450	0,07	0,25	0,83	0,18	
	600	0,08	0,15	0,91	0,21	
----- g kg ⁻¹ -----						
Madeira	450	0,008	0,35	1	0,05	
Bambu	400	0,28	6,64	0,96×10 ⁻⁴	19	Teixeira et al. (2017)
	450	0,26	7,20	1,04×10 ⁻⁴	25	
	500	0,30	8,64	53	29	
	550	0,33	8,97	43	26	
	600	0,45	12,12	10	10	
Palha de <i>Miscanthus</i>	700	0,82	18,33	-	1,62	Prendergast-Miller et al. (2014)
Salgueiro	450	1,56	5,18	-	1,83	
Palha de cana de açúcar	400	1,10	15,0	6,80	1,90	Melo et al. (2013)
	500	1,20	19,0	7,40	2,40	
	600	1,10	18,0	9,10	2,60	
	700	1,00	22,0	9,50	2,80	
Madeira	450	0,0005	3,29	2,72	0,44	Chen et al (2011)
Palha de milho	650	0,002	20,84	2,73	2,63	
Madeira		0,12	1,42	11,23	0,66	Singh et al. (2010)
Cama de frango	400	5,76	24,85	3,33	6,83	
Estrume de vaca		4,35	26,42	17,51	10,69	
Resíduos de Ameixa	500	3,69	0,001	-	0,97	Fellet et al. (2011)

Os valores encontrados nesta pesquisa são semelhantes aos levantados por Enders et al. (2012) quando comparou as concentrações totais de P, Ca, Mg e K em biocarvões de diferentes biomassas, sendo que para os biocarvões de milho de 300 a 600°C, houve um aumento em todos os teores analisados (Tabela 15). Já para outros biocarvões, como de Estrume de Aves e Carvalho, houve pouca variação. Neste caso o K apresentou teor mais elevado, assim como nos biocarvões desta pesquisa. Segundo Zhao et al. (2013), maiores teores de K podem se apresentar em biocarvões provenientes de culturas agrícolas que para os de rejeitos de animais. O mesmo pode ser verificado no trabalho de Prendergast-Miller et al. (2014) e Conz (2015).

Na Tabela 15 é possível observar que os teores dos nutrientes variam conforme temperatura e tipo de biomassa utilizada, sem apresentar uma tendência fixa de aumento ou diminuição. Os teores de P em biocarvões carbonizados entre 300 e 700°C variaram entre 0,0005 g kg⁻¹ para biocarvão de madeira a 400°C a 8,40 g kg⁻¹ para biocarvão de palha de milho a 700°C. Neste trabalho, o maior teor de P chegou a 5 g kg⁻¹ para os biocarvões de banana e o de casca de laranja a 600°C, com uma tendência de aumento do teor com a temperatura, tendo em vista a ausência na detecção deste nutriente nas biomassas.

Os teores de Mg chegaram ao máximo de 10,69 g kg⁻¹, com teor superior ao maior valor encontrado nesta pesquisa (6 g kg⁻¹) para o BCB6, refletindo baixos teores para este elemento para a biomassa vegetal. Já o Ca, nesta pesquisa, chegou ao teor máximo de 25 g kg⁻¹. Observa-se que grande parte da biomassa vegetal apresentaram baixos teores para este elemento, porém com uma variação menor com relação a biocarvões de biomassa animal, como pode-se observar nos biocarvões de palha de cana de açúcar de Melo et al. (2013) e os biocarvões de madeira e estrume de vaca de Singh et al. (2010), que apresentaram valores aproximados.

Com relação ao K, os biocarvões estudados apresentaram altos teores em comparação aos de outros materiais. O maior teor levantado por outros materiais foi de 26,42 g kg⁻¹ para um biocarvão de estrume de vaca, enquanto que o maior teor neste estudo foi de 157 g kg⁻¹ para o BCB6, cerca de 6 vezes a mais, não superando sequer o menor valor encontrado neste estudo que foi de 33 g kg⁻¹ para o BBL4.

Para todos os nutrientes, observa-se não haver uma tendência clara para aumento ou diminuição de seus teores com relação a temperatura de pirólise e tipo de biomassa, sendo os resultados bem relativos, podendo ser dependentes de outros fatores, como tempo de residência na pirólise, por exemplo, como relatado por Wang et al. (2013). Em sua pesquisa, verificou a variação nos teores de nutrientes com relação a temperatura de pirólise, tipo de biomassa e tempo de residência no processo de carbonização de 4 a 16 horas, onde o K apresentou variação de 20,4 a 26% e o Ca de 0,33 a 0,31% num biocarvão de casca de coco a 500°C. O mesmo aconteceu para os demais biocarvões estudados. Nesta pesquisa, os biocarvões tiveram tempo de residência de 1 hora, que dado o curto período, pode ter tido pouca variação nas propriedades finais dos materiais, sendo objeto de verificação em pesquisas futuras. Ressalta-se que os valores dos teores devem ser interpretados com cautela, pois o equipamento utilizado, o pXRF de baixa potência, não é o mais adequado para a análise destes elementos, adicionalmente não se dispunha de amostras certificadas de teores em biomassas ou carvões certificados (NIST). Os dados são apresentados qualitativamente, pois para fins de comparação entre as biomassas e efeito da temperatura são úteis para indicar as tendências.

4.8. Teores de Metais

Os metais são os elementos que apresentam condutividade elétrica e térmica elevadas, sendo também caracterizados por sua persistência, toxicidade e acumulação no meio ambiente (SHRIVER e ATKINS, 2008). Na Tabela 16 estão descritos os teores de metais encontrados nos biocarvões analisados.

Tabela 16 – Teores de metais analisados em amostras de biomassas e dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetros	Biomassas		BCB		BBL	
	Casca de banana	Bagaço de laranja	400°C	600°C	400°C	600°C
	----- mg kg ⁻¹ -----					
As	–	–	–	–	–	–
Pb	–	6	–	–	–	9
Cd	33	36	37	–	42	32
Hg	–	–	–	–	–	–
Ni	–	–	–	–	–	–
Fe	214	157	334	1.170	325	585
Zn	38	10	96	119	42	34
Cu	–	12	23	34	71	370
Mn	238	–	419	703	–	136

*O NIST 2710a apresenta os seguintes valores certificados para As (1540 ± 100); Pb (1540 ± 100), Cd (12,3 ± 0,3); Hg (9,88 ± 0,21), Ni (nd); Fe (43200 ± 800), Zn (4180 ± 150); Cu (3420 ± 50). Mn (2140 ± 60). As taxas de recuperação dos valores do NIST Mn, Fe Cu, Zn e Pb ficaram acima de 80% , para estes valores se tem maior confiabilidade nos valores estimados pelo pXRF.

Nota-se que houve aumento da concentração de alguns metais com relação ao aumento da temperatura de pirólise. Os teores de Cd não serão discutidos pois o equipamento e o algoritmo utilizado não demonstraram eficiência na recuperação dos valores certificados, já as concentrações de Fe, Cu e Mn aumentaram. No caso do Zn só houve aumento de sua concentração nos BCB, de 96 para 119 mg kg⁻¹. Nos BBL houve uma pequena diminuição, de 42 para 34 mg kg⁻¹. Os teores de Fe e Mn avaliados com pXRF para amostras com o preparo no método do pó solto, utilizando o mesmo equipamento utilizado neste estudo, foi avaliado por Nogueira et al. (2017) e Teixeira et al., (2017) que encontrou uma boa correlação com métodos tradicionais de química úmida (ICP – MS) e com valores certificados para amostras de solos.

Outro fator que estabeleceu variação nos teores de metais foi o tipo de biomassa utilizada. É possível observar que os biocarvões de casca de banana apresentaram teores de Fe, Zn e Mn mais elevados, independentemente da temperatura, com teores máximos de 1.170 mg kg⁻¹, 119 mg kg⁻¹ e 703 mg kg⁻¹ respectivamente, no BCB6. Já para o Cu, os biocarvões de

bagaço de laranja apresentaram maiores teores que os de banana cujos valores máximos chegaram a 370 mg kg⁻¹ para no BBL6. No caso do Pb, sua concentração só foi detectada no BBL6 com 9 mg kg⁻¹. Não foram detectados teores de As, Hg e Ni. Valores semelhantes podem ser vistos na Tabela 17, que demonstra as concentrações de metais para biocarvões de diferentes biomassas e temperaturas.

Tabela 17 – Teores de metais em biocarvões de diferentes biomassas e temperaturas

Material	T °C	Pb	Cd	Ni	Fe	Zn	Cu	Mn	Referencia
Lodo de esgoto	300	115	2,62	182,5	842,5	142,5	<0,1	36,00	Hossain et al. (2011)
	400	130	2,8	165	390,00	83,5	14,75	13,00	
	500	140	3,17	292,5	342,5	52,5	17,25	24,00	
	700	132	3,22	195	212,5	0,11	<0,1	0,11	
Esterco suíno	350	2,60	0,57	16,2	-	3181	1538	-	Cantrell et al. (2012)
	700	-	0,23	25,6	-	4981	2446	-	
Estrume de confinamento	350	0,71	0,20	4,21	-	359	91,7	-	
	700	0,19	0,02	6,56	-	448	136	-	
Cama de frango	350	1,03	0,25	7,79	-	712	213	-	
	700	1,09	0,11	11,4	-	1010	310	-	
Capim elefante	650	22,3	0,87	9,95	-	102,0	2,22	-	Oleszczuk et al. (2013)
Casca de coco		23,7	0,10	-	-	30,2	3,81	-	
Vime		20,6	0,20	-	-	97,9	-	-	
Palha de trigo		21,6	0,04	-	-	32,9	-	-	
Lodo de esgoto	450	67,5	4,12	-	-	749	124,8	-	Liu (2014)
Lodo de esgoto	500	51,52	3,37	-	31123,70	-	202,44	749,27	Chen et al. (2014)
	600	-	3,70	-	33606,39	-	208,48	760,43	
	700	-	-	-	35326,67	-	242,30	833,45	
	800	-	-	-	35769,17	-	201,49	799,40	
	900	5,81	-	-	37202,34	-	183,71	836,45	
Madeira	450	-	-	-	9,33	0,67	0,11	0,98	Chen et al. (2011)
Palha de Milho	650	-	-	-	72,76	0,95	0,18	1,84	
Lodo de esgoto	400	136,5	7,2	-	-	2533,4	359,4	-	He et al. (2010)
	500	139,2	7,1	-	-	2377,4	402,8	-	
	600	151,5	8,1	-	-	2563,7	407,5	-	
	700	168,2	3,9	-	-	2412,6	425,4	-	
Lodo de esgoto	550	107	2,8	76,5		1400	536	-	Lu et al. (2012)
Madeira	400	-	-	4	-	1661	21	-	Singh et al. (2010)
Cama de frango		-	-	9	-	1449	59	-	
Estrume de vaca		-	-	22	-	557	51	-	
Resíduos pomar	500	23,3	0,03	16,6	-	513	404	444	Fellet et al. (2011)

Assim como os resultados levantados por esta pesquisa, os valores de Cu nos biocarvões estudados por Cantrell et al. (2012) tiveram aumento de seus teores com o aumento da

temperatura de pirólise de 350 a 700°C. No caso da pesquisa de He et al (2010), nota-se a mesma variação, os teores aumentam de 400 a 700°C.

Nota-se que os biocarvões de lodo de esgoto apresentaram os maiores teores de metais dentre todas as biomassas apresentadas, indicando que além da temperatura de pirólise, o tipo de biomassa também influencia nas concentrações de metais pesados na composição dos biocarvões. Para o Fe o maior teor levantado para biocarvões, excetuando-se os de lodo de esgoto, foi de 72,76 mg kg⁻¹ em biocarvão de palha de milho a 650°C, bem menor que os teores apresentados pelos biocarvões nesta pesquisa, cujo menor valor foi de 325 mg kg⁻¹ para o BBL4.

A caracterização prévia dos biocarvões é importante para determinar a usabilidade do material, de modo a verificar se o material terá efeito tóxico e se sua interação com o tipo de solo ou clima irá causar algum efeito nocivo ao meio ambiente, como a liberação de metais pesados ou nutrientes tóxicos em quantidades não recomendadas (CONZ, 2015). Por conta da presença de metais em sua composição, se faz necessária a definição de teores máximos de cada elemento considerado perigoso em concentrações acima das sugeridas. No Brasil, estes valores norteadores são definidos pela CONAMA n° 420 de 28 de dezembro de 2009, que determina valores orientadores para a qualidade do solo, quanto a presença de metais pesados em função do uso pretendido.

A norma apresenta valores de prevenção (VP) e valores de investigação (VI) para determinado uso no solo. Na Tabela 18, têm-se o comparativo dos teores de metais com os valores requeridos pela CONAMA n°420 (2009) e IBI (2015) e EBC (2015).

Tabela 18 – Teores de metais das biomassas e biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C e os valores máximos das normas do CONAMA 420/09, IBI e EBC

Metais	Biomassas		Biocarvões				CONAMA 420/09				IBI	EBC
	Casca de banana	Bagaço de laranja	BCB		BBL		VP	VI Agr	VI Res	VI Ind		
			400°C	600°C	400°C	600°C						
----- mg kg ⁻¹ -----												
As	–	–	–	–	–	–	15	35	55	150	100	–
Pb	–	6	–	–	–	9	72	180	300	900	500	< 120
Cd	33	36	37	–	42	32	1,3	3	8	20	39	< 1
Hg	–	–	–	–	–	–	0,5	12	36	70	7	< 1
Ni	–	–	–	–	–	–	30	70	100	130	600	< 30
Fe	214	157	334	1.170	325	585	–	–	–	–	–	–
Zn	38	10	96	119	42	34	300	450	1000	2000	7000	< 400
Cu	–	12	23	34	71	370	60	200	400	600	1500	< 100
Mn	238	–	419	703	–	136	–	–	–	–	–	–

VP – Valor de prevenção, VI valor de Intervenção. IBI – International Biochar Initiative; EBC – European Biochar Certificate.

De acordo com os dados levantados, a grande maioria dos metais pesados analisados possuem menores teores que os VP, determinados pela CONAMA 420/09. As exceções são os teores de Cu, onde apenas o teor do BBL6 está fora dos padrões mínimos, ultrapassando o limite do VP e do VI para uso agrícola, estando dentro dos limites para uso residencial e industrial. Provavelmente os teores tenham sido maiores por conta do método não convencional utilizado para medição, portanto, se faz necessário mais repetições para a confirmação dos valores excedidos pela norma e pelos sugeridos pelo IBI (2015) e EBC (2015). Entretanto, ressalta-se que é necessário um estudo mais detalhado da determinação dos teores de Cd pelos algoritmos automáticos utilizados pelo equipamento utilizado neste estudo (pXRF – Olympus Delta Premium), pois as bandas determinadas por alguns elementos podem se sobrepor e causar uma elevação artificial dos teores causados, pela soma de outros elementos, esta separação dos teores de elementos é possível de fazer, através da desconvolução dos espectros (van Grieken e Marcowics, 2001), mas estava fora do escopo deste estudo.

No caso dos valores sugeridos pelo IBI (2015), o único biocarvão que está fora dos padrões é o BBL4 no teor de Cd. Para o EBC (2015), os valores extrapolam para os mesmos biocarvões e elementos que foram comparados com a CONAMA n° 420 (2009).

4.9. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Diversos estudos mostram que o uso de biocarvões no solo trazem alterações em várias de suas propriedades (LEHMAN e JOSEPH, 2009; PICCOLLA, 2013; LIMA, 2016; RESENDE et al., 2018), sendo um material promissor para a remediação de diversos contaminantes em diferentes matrizes ambientais (PINTO, 2016; PUGA, 2015; WANG et al., 2014). Contudo, a adição deste composto no solo, seja como condicionador do solo, substrato ou para remediação de contaminantes, tem sido questionado devido à potencial presença dos HPA em sua estrutura (FREDDO et al., 2012; KEILUWEIT et al., 2012; BROWN et al., 2006).

Os HPA são substâncias orgânicas formadas por dois ou mais anéis aromáticos, que possuem característica hidrofóbica e, em sua maioria, baixa solubilidade em água, sendo o naftaleno o composto com maior solubilidade (31,3 mg L⁻¹). São também substâncias persistentes no meio ambiente devido à baixa tendência a degradação microbiana. Alguns são considerados carcinogênicos e mutagênicos (LOCATELLI, 2006).

Os HPA nos biocarvões são formados durante o processo de pirólise, e embora existam HPA naturalmente no solo, há uma preocupação quanto a lixiviação destes compostos e aumento de sua concentração no ambiente. Um nível mais alto do que o natural dessas substâncias no solo pode aumentar sua absorção pelas plantas, migração para as águas subterrâneas, e aumento da toxicidade para organismos vivos (QUILLIAM et al., 2012).

Tendo em vista o potencial de risco que o uso dos biocarvões no solo podem ocasionar ao meio ambiente (RESENDE, 2015), 16 HPA foram classificados como substâncias prioritárias pela *United States Environmental Protection Agency* (US EPA) e pela *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR), sendo eles: Naftaleno, Acenaftaleno, Acenaftileno, Fluoreno, Fenatreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno.

Devido a presença dos HPA em biocarvões e suas implicações, instituições como *International Biochar Initiative* (IBI) e *European Biochar Certificate* (EBC) determinaram valores limites das concentrações de HPA em biocarvões que podem ser comercializados. Para o IBI, o valor considerado limítrofe é $< 12 \text{ mg kg}^{-1}$ (valor que implicaria risco mínimo para o solo e usuários) e para o EBC $< 300 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo estes valores a soma total dos 16 HPA prioritários pela US EPA.

O Brasil há a resolução CONAMA n° 420 de 28 de dezembro de 2009, que determina critérios e valores orientadores de qualidade do solo, quanto a presença de alguns HPA, indicando os valores limites de concentração destas substâncias para a garantia da manutenção das principais funções do solo e em função de cada uso pretendido de determinada área analisada, verificando a existência de riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.

Para os biocarvões estudados, a Tabela 19 descreve as concentrações de HPA encontradas. Os valores demonstrados correspondem a soma dos 16 HPA prioritários listados pela US EPA.

Tabela 19 – Teores de HPA analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetro	BCB4	BCB6	BBL4	BBL6
	----- mg kg^{-1} -----			
HPA	6,9	7,4	6,3	42,5 (41)*

* Teor do naftaleno.

Os HPA analisados aparecem em pequenas quantidades para a maioria dos materiais. A variação das concentrações de HPA entre o BCB4 e o BCB6 foi pequena, com teores de 6,9 mg kg⁻¹ e 7,4 mg kg⁻¹, o que indica que esta variação de temperatura para este composto não foi fator significativo para alterações da concentração de HPAs.

Para os biocarvões de bagaço de laranja (BBL), nota-se uma diferenciação um pouco maior. O BBL4 apresentou teor de 6,3 mg kg⁻¹ e o BBL6 apresentou teor de 42,5 mg kg⁻¹. Nesse caso, o aumento da temperatura foi fator primordial para a diferença elevada entre os valores amostrados. Nota-se que a biomassa de laranja demonstrou comportamento diferenciado à biomassa de banana, concordando com Freddo et al. (2012), que descreve que dependendo dos tipos de matérias primas e temperaturas de pirólise, a concentração e biodisponibilidade de HPA nos biocarvões pode ser diferente.

Essa tendência da diferenciação de concentrações de HPA decorrente do aumento de temperatura e diferenciação de biomassa foi descrito por Keiluweit et al. (2012), que estudou as concentrações de 11 tipos de HPA em biocarvões de madeira e grama a 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C. Neste estudo, no biocarvão de grama a concentração de HPA aumentou de acordo com a elevação da temperatura, indo de 0,05 a 30,2 mg kg⁻¹, atingindo sua concentração máxima a 500°C. A partir de 600°C houve um decaimento drástico na concentração de HPA (1,04 mg kg⁻¹), diminuindo mais ainda na amostra de maior temperatura (700 °C) com 0,19 mg kg⁻¹. Para o biocarvão de madeira, a tendência foi a mesma (0,13 – 26,6 6 mg kg⁻¹), com valor máximo de concentração de HPA a 400°C, diferindo do biocarvão de grama. A partir de 500 °C, assim como no outro material, houve uma queda acentuada nos valores apresentados.

O mesmo foi observado no estudo de Brown et al. (2006), que estudou as concentrações de HPA em biocarvão produzido de madeira sintética a várias temperaturas (450 – 1000 °C) quantificando concentrações de 3 a 28 mg kg⁻¹, valores do somatório de 40 HPA individuais, com concentrações variadas dependendo da temperatura de carbonização da amostra, a magnitude destes valores concordam com os obtidos neste estudo, exceto o BBL6 que teve uma anomalia nos dados de naftaleno (Tabela 19).

Com relação aos valores indicativos no IBI e EBC, os biocarvões analisados estão dentro dos padrões aceitáveis (< 12 mg kg⁻¹ - < 300 mg kg⁻¹). Exceto o BBL6, que apresentou teor de 42,5 mg kg⁻¹, ultrapassando o valor máximo permitido pelo IBI, porém ainda dentro dos padrões do EBC.

Todos as amostras tiveram o naftaleno como o elemento de maior contribuição para a concentração total de HPA na composição, como descrito na Tabela 20:

Tabela 20 – Teores de HPA analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetros	BCB4	BCB6	BBL4	BBL6
	----- mg kg ⁻¹ -----			
Naftaleno	4	5,7	1,9	41
Acenaftaleno	<0,1	0,1	<0,1	<0,2
Acenaftileno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fluoreno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fenatreno	1,1	0,7	1,4	0,3
Antraceno	0,3	0,2	0,4	<0,1
Fluoranteno	0,6	0,4	0,8	0,1
Pireno	0,5	0,3	1,1	0,7
Benzo(a)antraceno	0,1	<0,1	0,2	<0,1
Criseno	0,1	<0,1	0,3	<0,1
Benzo(b)fluoranteno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(k)fluoranteno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(a)pireno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,2	<0,1	0,2	0,2
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(g,h,i)perileno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

O BCB4 apresentou menor concentração de naftaleno com relação ao BB6 (4 mg kg⁻¹ e 5,7 mg kg⁻¹). Com relação CONAMA 420/09, que define valores para o naftaleno no solo para diversos usos, estas concentrações de naftaleno dos BCB estão acima dos valores de prevenção (VP) e abaixo dos valores de investigação (VI) para uso no solo, como mostra a Tabela 21.

Tabela 21 – Concentrações limites de naftaleno no solo no Brasil regulados pela CONAMA 420/09

Naftaleno (mg kg ⁻¹)	VP ¹	VI ²		
		Uso Agrícola	Residencial	Industrial
Solo	0,12	30	60	90

¹ Valor de Prevenção (VP). ² Valor de Investigação (VI).

O VP indica a concentração de valor limite de determinada substância no solo para que possa ser capaz de sustentar suas principais funções, portanto, para a CONAMA 420/09, a concentração de naftaleno seria um fator limitante para o uso destes biocarvões no solo. Contudo, os biocarvões analisados podem ser aplicados para usos específicos, verificando o VI, que determina os limites da concentração de substâncias no solo acima da qual existam riscos potenciais a saúde humana. Esta característica foi verificada no estudo desenvolvido por Rodrigues Neto (2017), que quantificou os HPA de resíduos da queima de cana de açúcar, em que os valores apresentaram a mesma tendência quanto a aplicabilidade do material por conta das concentrações de naftaleno.

Segundo os valores da norma, o BCB4, BCB6 e BBL4 podem ser destinados para o uso agrícola, já que não ultrapassam o limite de 30 mg kg⁻¹, já o BBL6 não pode ser utilizado para

a mesma finalidade, mas pode ser aproveitado em zonas residenciais e industriais na remediação de algumas substâncias, por exemplo.

O biocarvão de bagaço de laranja pirolizado a 400°C foi o que apresentou menor teor de naftaleno dentre todos os biocarvões estudados, com 1,9 mg kg⁻¹. Quando a temperatura para esta mesma biomassa foi para 600°C, o teor de naftaleno chegou a 41 41 mg kg⁻¹, demonstrando diferenciação nos teores conforme a biomassa e temperatura de pirólise utilizada, fator observado também por Zeng et al. (2011) e Xiao et al. (2014). O teor do BBL6 apresentou um valor bem discrepante com relação aos demais, o que contribuiu significativamente para que ultrapassasse o limite do VI definido pela CONAMA 420/09 para uso agrícola. É recomendado uma repetição destas análises, que não foram feitas com repetições devido aos altos custos destas análises.

É notável a prevalência do naftaleno sobre os outros HPA em estudos envolvendo biocarvões, como relatado por Freddo et al. (2012). Em sua pesquisa, foram medidas as concentrações dos 16 HPA prioritários pela US EPA em biocarvões de pau brasil, palha de arroz, milho e bambu, onde o naftaleno foi o composto individual de HPA mais abundante em todas as matrizes de biocarvão avaliadas (com exceção de pau brasil e palha de arroz 300 C) com concentrações variando entre 0,5 mg kg⁻¹ e 5,11 mg kg⁻¹.

O autor destacou que é necessário o desenvolvimento de critérios para a escolha das matérias primas, visando restringir as concentrações de elementos potencialmente tóxicos nos biocarvões resultantes. Também verificou que as concentrações do naftaleno variaram significativamente dependendo das condições de alimentação e pirólise. Estudos mais específicos quanto a concentração de naftalenos em matérias primas com maior potencial no Brasil e as técnicas e temperaturas de pirólise são recomendados como estudos prioritários.

A mesma tendência foi observada na pesquisa de Hilber (2012), que realizou testes com biocarvões de madeira de videira a 600°C, capim elefante, resíduos de madeiras de coníferas e resíduos de coníferas caducas a 750°C para a determinação dos 16 HPA prioritários pela US EPA. Para quatro biocarvões analisados, os valores do naftaleno obtiveram as maiores concentrações dentre os HPA, contribuindo para o aumento significativo da concentração geral de HPA para cada tipo de biocarvão. Também foi constatado que o teor de naftaleno aumentou com a elevação da temperatura de pirólise, concordando com os dados levantados nesta pesquisa para o naftaleno, principalmente do BBL4 e BBL6.

Os resultados da pesquisa de Hilber (2012) também indicaram que os resíduos verdes contêm menos HPA e que a maioria dos HPA nos biocarvões, especialmente o naftaleno, provavelmente não estava originalmente presente na biomassa, mas produzido durante a

pirólise. Como o naftaleno apresentou valores bem diferenciados com relação aos demais HPA, o autor fez outras análises com repetições e preparação diferentes, porém o resultado sofreu uma variação insignificante.

Como foi visto, o naftaleno é um elemento bastante presente em biocarvões de diferentes biomassas. Dentre os HPA, é o mais solúvel. Esse elemento foi considerado pela EPA o 55º poluente prioritário numa listagem de 126, e o 80º pela ATSDR. É considerado elemento provavelmente carcinogênico para humanos pela Agencia Ambiental Europeia e Agencia Internacional para pesquisas contra o câncer (IACR).

Pesquisas mostram que contaminantes hidrofóbicos como os HPA estão fortemente ligados ao biocarvão, o que reduz sua biodisponibilidade (CORNELISSEN et al., 2005; KOELMANS et al., 2006; RHODES et al., 2010).

Kuśmierz et al (2016), estudou a persistência de HPA em solo argiloso e estimou seu potencial de lixiviação, adicionando biocarvões de palha de trigo em diferentes dosagens, pirolisados a temperaturas de 350 a 650°C. Foi constatado que a adição do biocarvão ao solo aumentou o teor de HPA no primeiros dias, e que esse aumento foi proporcional a quantidade de biocarvão adicionado. Contudo, durante o período experimental, o teor de HPA diminuiu para um nível característico para o solo de controle, observando perdas em maior parte por HPA de 3 e 4 anéis aromáticos.

Os demais HPA avaliados nos biocarvões estudados, apresentaram níveis bem abaixo dos requeridos nas legislações e proposições de limites apresentados, chegando ao máximo de 1,4 mg kg⁻¹ para o Fenatreno no BBL4, sendo os biocarvões de casca de laranja os que obtiveram maiores teores de HPA. Com relação a temperatura de pirólise, apresentaram comportamento diferenciado ao naftaleno, mantendo ou diminuindo seus teores com o aumento da temperatura.

Um recente estudo sobre a decomposição de HPA em aplicações de biocarvões no Brasil (RESENDE et al., 2018), mostrou que após alguns anos (3-6 anos) os níveis ficam bem abaixo dos níveis críticos das normas reguladoras. Para um uso seguro de biocarvões será necessário entender melhor o processo de formação e decomposição dos HPA nos biocarvões produzidos de diferentes biomassas, com diferentes técnicas de pirolise e aplicados em diferentes doses e condições ambientais.

4.10. Fenóis

A Tabela 22 descreve os valores encontrados para os Fenóis dos biocarvões de Casca de Banana e Bagaço de Laranja a 400 e 600°C analisados.

Tabela 22 – Teores de Fenóis analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetro	BCB4	BCB6	BBL4	BBL6
	----- mg kg ⁻¹ -----			
Fenóis	9,7	9,6	9,6	ND

Foram feitas análises dos teores de Fenóis dos biocarvões estudados, demonstrando valores parecidos para todos os materiais, variando de 9,6 a 9,7 mg kg⁻¹, exceto para o BBL6 cujo teor não foi detectado na leitura. Para os BCB, nota-se o aumento do teor desse elemento com o aumento da temperatura. O teor do BBL6 não foi detectado pelo equipamento de análise.

As temperaturas entre 180 e 350 °C são consideradas taxas de aquecimento ideais para a produção de biocarvões a fim de evitar a produção de constituintes tóxicos a plantas, como os aldeídos ácidos ou fenóis (BRIDGWATER e BOOCOCK, 2006).

4.11. Ensaio de equilíbrio em lote

4.11.1 Monosoluções de cloreto de amônio

As Figuras 27,28,29 e 30 apresentam os resultados dos ensaios para medir a sorção de nitrogênio amoniacal pelos biocarvões de casca de banana e biocarvões de bagaço de laranja pirolisados a 400 e 600°C, respectivamente, e suas isotermas.

A sorção do NH₄⁺ apresentou valores promissores nos biocarvões de banana (Figuras 27 e 28), chegando a 14,57 mg g⁻¹ no BCB4, apresentando ajustes adequados para os modelos de Langmuir e Freundlich. O menor valor de sorção encontrado pelo biocarvão com esta biomassa foi para o BCB4 com 4,79 mg g⁻¹. Os valores para verificar o ajuste (R²), o menor valor chegou a 0,7289 (Tabela 23) para o BCB4 no modelo de Langmuir e de R² de 0,7275 para o modelo de Freundlich.

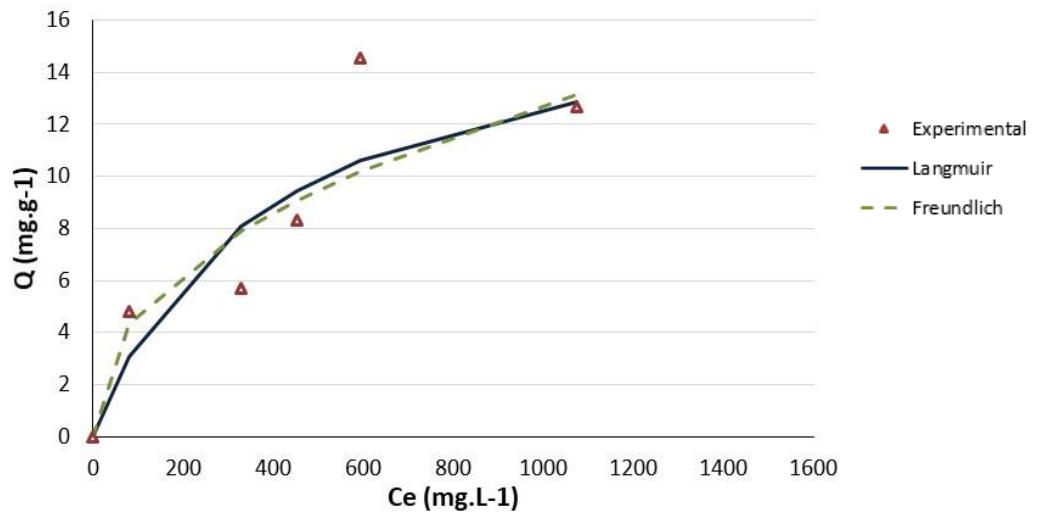


Figura 27 – Gráficos de Sorção em monossolução de NH_4^+ em biocarvão de casca de banana a 400 °C

No caso do BCB6, nota-se uma diferenciação na curva de sorção com relação as demais, isto se deu por conta de valores extrapolados medidos nos pontos correspondentes às concentrações de 50%, 75% e 100% das soluções (Apêndice A), sendo necessários estudos complementares a respeito do comportamento deste material durante os processos de sorção para concentrações maiores, já que a concentrações iniciais apresentaram disposição similar ao BCB4. Para este biocarvão, o maior valor de sorção chegou a $9,63 \text{ mg g}^{-1}$, apresentando melhor ajuste para o modelo de Langmuir, com R^2 de 0,947 modelo de Freundlich não apresentou um bom ajuste indicado pelo valor baixo do R^2 de 0,3854.

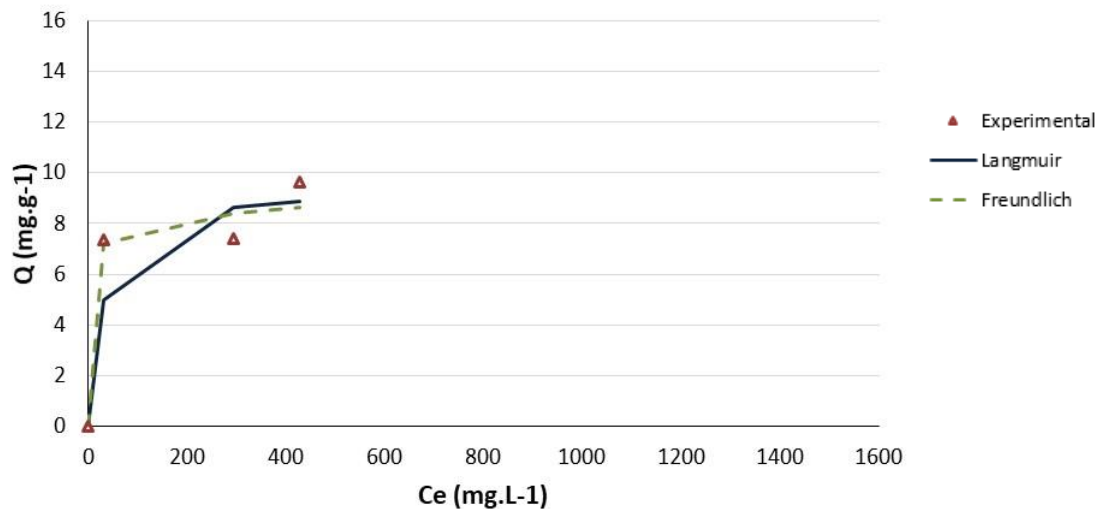
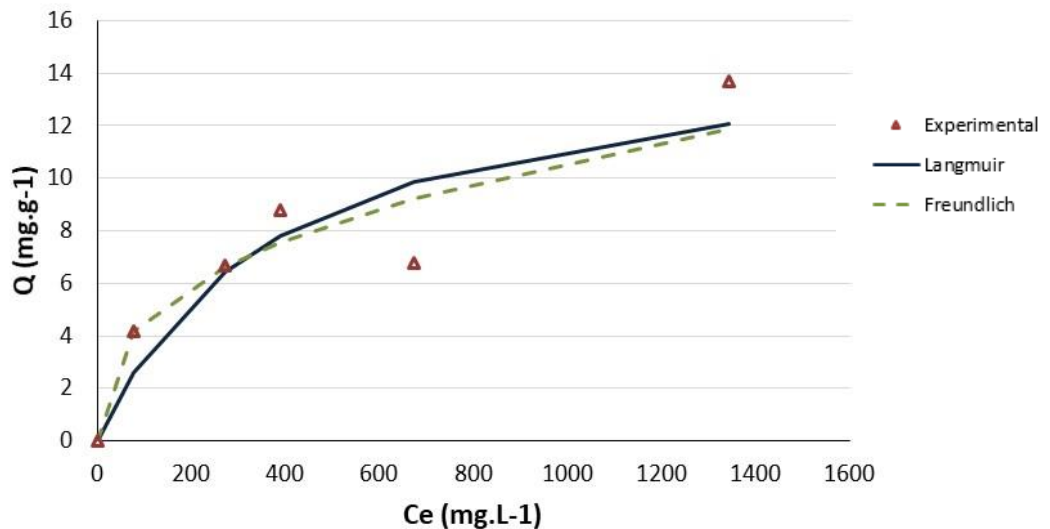


Figura 28 – Gráficos de Sorção em monossolução de NH_4^+ em biocarvão de casca de banana a 600 °C

Tabela 23 – Parâmetros de Isotermas do NH_4^+ com monosoluções

Biocarvão	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	K	b	R ²	Kf	1/n	R ²
BCB4	0,002612	17,45201	0,7289	0,6555412	0,42298	0,7275
BCB6	0,03776	9,40734	0,947	5,75175	0,0667	0,3854
BBL4	0,002615	15,50388	0,7562	0,848399	0,3663	0,8151
BBL6	0,003828	10,17294	0,7769	0,976562	0,2994	0,7859

Para os biocarvões de casca de laranja, a sorção do NH_4^+ apresentou valores semelhantes aos biocarvões de casca de banana. O BBL4 (Figura 29) obteve melhor valor de sorção, chegando a $13,64 \text{ mg g}^{-1}$ e menor valor com $4,19 \text{ mg g}^{-1}$. Nestes biocarvões, as isotermas também apresentaram-se bem ajustadas para os dois modelos, sendo o melhor valor de R^2 para o modelo de Freundlich com 0,8151 (Tabela 23).

Figura 29 – Gráficos de Sorção em monosolução de NH_4^+ em biocarvão de bagaço de laranja a $400 \text{ }^\circ\text{C}$

No caso do BBL6 (Figura 30), o maior valor de sorção foi de $10,84 \text{ mg g}^{-1}$, apresentando ajustes adequados para os modelos de Langmuir e Freundlich, com mais tendência para o Freundlich com melhor valor de R^2 de 0,7859. Para este biocarvão, o menor valor de sorção foi de 3,82. Este valor foi também o menor apresentado por todos os biocarvões com a sorção da monosolução.

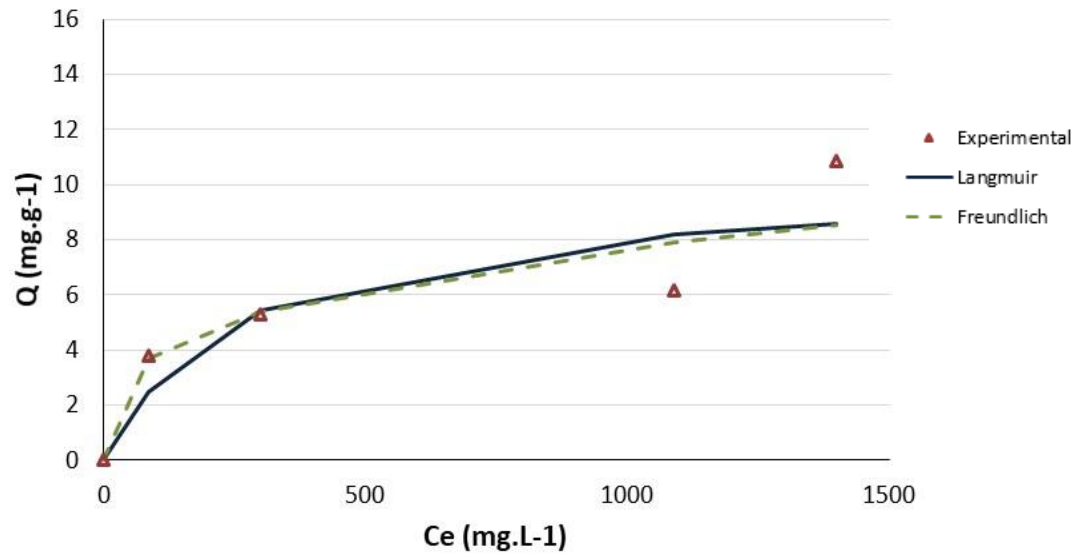


Figura 30 – Gráficos de Sorção em monossolução de NH_4^+ em biocarvão de bagaço de laranja a 600 °C

Em termos gerais, os biocarvões provenientes da biomassa da casca de banana apresentaram melhor eficiência quanto a sorção do NH_4^+ (14,57 mg.g^{-1} para o BCB4) concordando com os resultados levantados por Melgaço (2018), que utilizou bentonita para a adsorção de monossolução NH_4^+ , com 12 mg.g^{-1} , valores mais aproximados aos desta pesquisa.

Estudos de adsorção utilizando biocarvões de casca de banana demonstram capacidades sortivas que variam de 2,55 mg.g^{-1} para cobalto a 7,97 mg.g^{-1} para chumbo, valores semelhantes foram obtidos também pela casca de laranja (ANNADURAI et al., 2003). Em outro estudo (MEMON et al., 2009), utilizou biocarvão de casca de banana para remover o Cromo (Cr) de efluentes industriais, cujos resultados mostraram boa sorção Cr e os autores concluem que o baixo custo e a alta capacidade de sorção foram as principais vantagens da casca de banana.

Comparando as isotermas de biocarvões carbonizados a 400°C, o BCB possui uma capacidade de sorção ligeiramente maior que o BBL, cujos valores máximos de sorção apresentados foram 14,57 e 13,67 mg.g^{-1} respectivamente. A mesma tendência não ocorre nos biocarvões a 600°C, onde o BBL apresentou melhor capacidade sortiva (10,84 mg.g^{-1}) com relação ao BCB (9,63 mg.g^{-1}), ainda que a diferença seja pequena para ambos os casos.

Com relação a influência da temperatura de pirolise dos BBL, a sorção foi mais eficiente para o BBL4, chegando a 13,67 mg.g^{-1} . Para este biocarvão, o aumento da temperatura não aumentou sua capacidade sortiva, pois a 600° o BBL alcançou apenas 10,84 mg.g^{-1} como maior valor de sorção. Quanto a este comportamento, há uma suposição de que o biocarvão produzido a temperaturas mais baixas podem ter melhor capacidade de adsorção de amônio devido à

presença de aumento de grupos funcionais carregados negativamente como os carboxílicos (LIANG et al., 2006).

Resultados semelhantes são apresentados por Wang et al. (2015), que verificou a capacidade de adsorção do NH_4^+ utilizando biocarvão de serragem de carvalho a 300, 400, 500 e 600°C, constatando que os melhores valores de adsorção para o NH_4^+ estão para os biocarvões de menores temperaturas. Já na pesquisa de Takaya et al. (2016), que pesquisaram o potencial de biocarvões a 400 e 600°C e hidrochar a 250°C produzidos a partir de madeira de carvalho, resíduos de estufas, resíduos urbanos e resíduos anaerobicamente digeridos para adsorver amônio e fosfato, os resultados mostraram que as capacidades de adsorção de amônio e fosfato variaram entre 105-150 e 0-30 mg g^{-1} respectivamente. Fator semelhante também foi relatado por Zeng et al. (2013), que pesquisou a sorção de amônio em biocarvões de 4 espécies de plantas pirolisados a 500, 600 e 700°C, constatando que a capacidade de troca de cátions e a área superficial específica do biocarvão variou com as espécies de plantas e com a temperatura de pirólise utilizadas, sendo o de 600°C o que obteve maior capacidade de sorção.

A partir do exposto, verifica-se a importância em levar em consideração as influências da temperatura de pirólise e o tipo de biomassa utilizada para a produção dos biocarvões em sua capacidade sortiva, bem como, o que se pretende adsorver. Sendo necessários estudos mais aprofundados destas relações para que sejam desenvolvidos materiais mais eficazes em função de sua aplicabilidade.

Foi verificado que o biocarvão de casca de banana obteve maior eficiência na sorção quando pirolisado a 400°C. Porém, mesmo adsorvendo concentrações menores a 600°C (até 10,84 mg g^{-1}), os valores são maiores quando comparados as concentrações de NH_4^+ adsorvidas em outros materiais, como relatado por Ritter et al. (1999), cuja sorção de NH_4^+ em misturas com misturas de solos produzidas em laboratório com 80% de caolim e 20% de bentonita, com uma CTC de 18,8 meq/100 g, alcançou máximos de 2,2 e 2,6 mg g^{-1} presentes em soluções de NH_4^+ . Resultados semelhantes foram levantados por Melgaço (2018), que utilizou solo de aterro sanitário e geotêxtil, componente do *Geosynthetic Clay Liner* (GCL), onde o geotêxtil está encapsulando a bentonita, na adsorção de monossolução de NH_4^+ , alcançando valores máximos de sorção de 1 mg.L^{-1} para o solo. No caso do geotêxtil a sorção foi quase nula com valores não representativos.

4.11.2. Sorção de NH_4^+ em lixiviado de aterro

As Figuras 31 e 32 apresentam as isotermas para a sorção do NH_4^+ em lixiviado com os biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 600°C . A sorção apresentou valores promissores e aproximados aos valores com a monossolução. Para o biocarvão de banana a sorção foi maior, com teor máximo de $12,64 \text{ mg g}^{-1}$ e menor teor de $2,64 \text{ mg g}^{-1}$. Já para a laranja o maior teor de sorção foi de $8,43 \text{ mg g}^{-1}$.

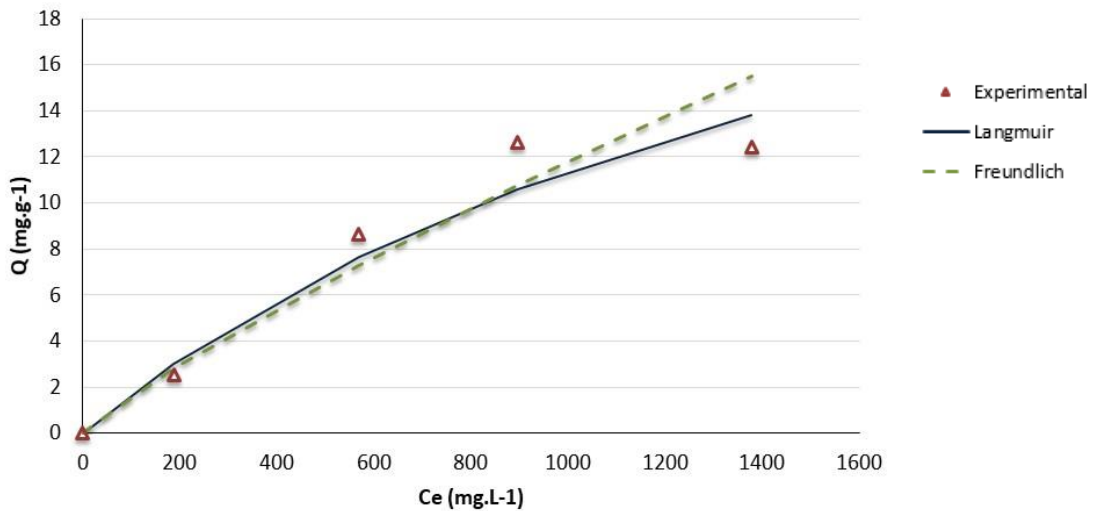


Figura 31 – Gráficos de sorção do lixiviado em biocarvão de casca de banana a 600°C

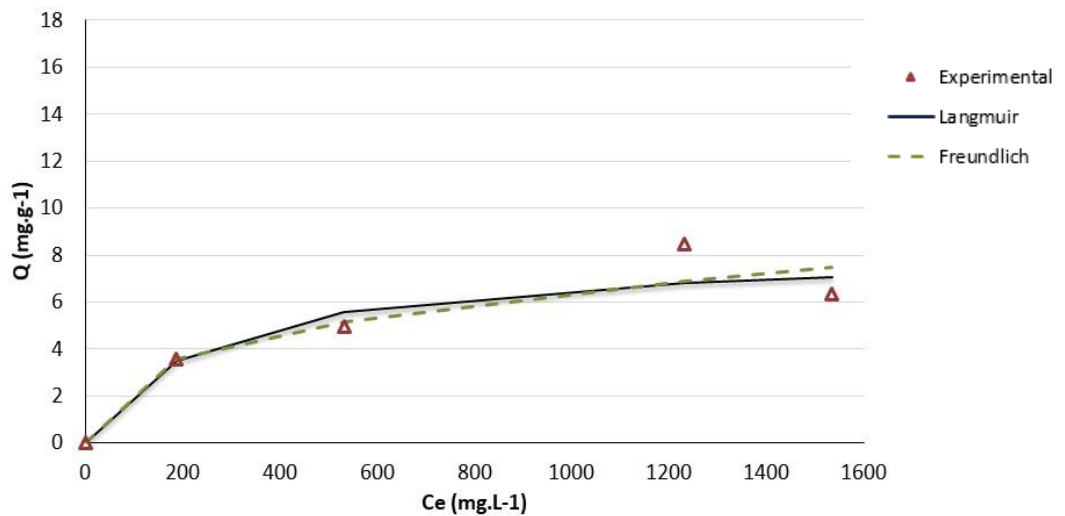


Figura 32 – Gráficos de sorção do lixiviado em biocarvão de bagaço de laranja a 600°C

Estes resultados mostraram-se promissores quando comparados a valores de sorção do NH_4^+ em lixiviado por outros materiais, como os demonstrados no trabalho de Silva (2013) utilizando argila de Gramacho apresentando sorção máxima de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal no lixiviado. No trabalho de Melgaço (2018), o maior teor de sorção do NH_4^+ em lixiviado para o solo foi de $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$, já para a bentonita, componente do GCL, foi de $14,43 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabela 24 – Parâmetros de Isotermas do NH_4^+ em lixiviados

Biocarvão	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	K	b	R ²	K _f	1/n	R ²
BCB6	0,000564	31,54574	0,5967	0,033067	0,851	0,9317
BBL6	0,003996	8,196721	0,8942	0,567675	0,3513	0,8251

Quanto as isotermas, foi visto que os modelos de Freundlich e Langmuir ajustaram bem aos resultados, observando os valores de R² (Tabela 24), com 0,9317 para o BCB6 para o modelo de Freundlich (melhor ajuste) e 0,8942 no BBL6 para o modelo de Langmuir, sendo este modelo o melhor ajuste.

Em termos de capacidade de sorção, o BCB6 apresenta para 1000 mg L^{-1} cerca de 12 mg g^{-1} enquanto o BBL6 tem metade, cerca de 6 mg g^{-1} . Potencialmente, a maior capacidade sorvida (cerca de 150 mg g^{-1} , ver Tabela 14) de potássio no BCB6, aliado ao fato de a casca de banana ser composta por carboidratos, fibras, grupos funcionais de proteínas, lipídios, N-H, O-H e Si-O, grupos alifáticos e anéis aromáticos que são todos responsáveis para adsorção, permite uma maior troca com o amônio presente no lixiviado (ASLAM et al., 2004).

O mesmo foi observado por Amin et al. (2018) ao utilizar biocarvão da casca de banana a 600°C para verificar a capacidade de adsorção de cobre e chumbo, cujos resultados demonstraram que houve um aumento linear na remoção dos metais, e que era ainda mais otimizado à medida que era adicionado maiores quantidades do adsorvente. Segundo os autores, este aumento se deu provavelmente pela maior disponibilidade de área de superfície (atribuída a temperatura de pirolise elevada) e maior número de sites de adsorção ativa ou o aumento do números de grupos funcionais com aumentos nas doses de biocarvão que resultam em interações cátion/biocarvão mais fortes.

A Figura 33 apresenta uma comparação dos resultados dos biocarvões, indicando maior sorção do BCB6 para o lixiviado, com $12,64 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto o BBL6 apresentou maior teor de sorção de $8,49 \text{ mg g}^{-1}$.

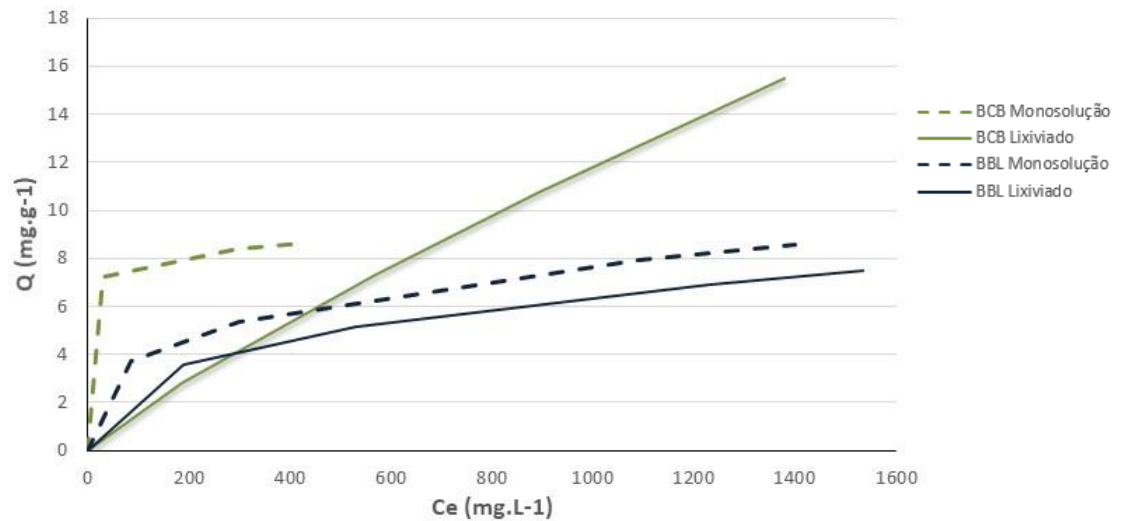


Figura 33 – Comparação das isothermas de Freundlich entre a monossolução e o lixiviado nos biocarvões a 600°C

Nota-se que, assim como nas monossoluções, a biomassa de casca de banana apresentou-se mais eficaz na sorção que o bagaço de laranja. Maia et al. (2017), em seu estudo utilizando biocarvão de casca de laranja, observou que esta biomassa quando pirolisada a temperaturas mais altas, tende a ficar mais reativa, provavelmente por conta do aumento em suas áreas superficiais, porém observa que a pirólise em temperaturas muito altas pode fazer com que o pó de casca de laranja se transforme em cinzas, reduzindo as propriedades adsorvedoras do carvão, o que pode ter ocorrido com as amostras de BBL deste estudo, dada sua baixa capacidade sortiva em relação ao BCB, ou também por conta da presença de vários elementos e competição de cátions presentes no lixiviado.

Os biocarvões decorrentes das biomassas apresentadas demonstraram alta capacidade sortiva de NH_4^+ porém estudos complementares são necessários para a verificação da aplicabilidade desta técnica em campo como parte do tratamento dos lixiviados de aterros sanitários.

Como o fenômeno de sorção é de superfície, biocarvões com elevada superfície específica (SE) devem ser melhores sorventes, em especial se tiverem elevada densidade e troca de cargas associada.

A capacidade de troca de cátions (CTC) não foi analisada, mas não se conseguiu resultados possíveis usando a metodologia tradicional em análises de solos (Teixeira et al., 2017), pois o volume do titulante (solução aquosa de hidróxido de sódio) é menor que o gasto com o branco, o que leva a valores negativos. São necessários estudos para adaptação do método, como já mencionado por Tammeorg et al., (2017).

Os dados da retenção de água no potencial KPa apresentados pela Figura 26 indica que o BCB6 apresenta um provável elevada microporosidade e SE (inferida pela elevada retenção em cerca de 600% da massa do biocarvão). A correlação de altos valores de retenção de água a elevados potenciais com a SE é apresentado por Tuller e Or (2005).

A concentração de potássio nos biocarvões (Tabela 14) apresentaram valores de 125 e 157 g kg⁻¹ para o BCB4 e BCB6, respectivamente, enquanto que para o BBL4 e BBL6 valores de 33 e 50 g kg⁻¹, respectivamente. Estas concentrações de potássio mais alta para os BCB podem ter sido a causa de sorção do amônio maior para estes biocarvões, pois este pode ter sido trocado pelo potássio. Pesquisas adicionais tem de ser realizadas para melhor entendimento deste comportamento.

CONCLUSÕES

○ **Caracterização dos Biocarvões**

Os ensaios para a caracterização dos biocarvões demonstraram que estes materiais sofrem variações em suas propriedades físicas e químicas devido ao tipo da biomassa utilizada para sua fabricação e também com o aumento da temperatura de pirólise.

Os biocarvões demonstraram propriedades de interesse para algumas aplicações agrícolas (quantidade elevada de alguns nutrientes, por exemplo o K no BCB, pH alcalino, elevada capacidade de retenção de água), quanto para a remediação ambiental de contaminantes (alto potencial sortivo). Apresentou também teores de C em torno de 50% para o biocarvão de casca de banana e 60% para o biocarvão de bagaço de laranja, indicando um potencial de aumento do carbono no solo pela sua aplicação.

O biocarvões de casca de banana fora os que apresentaram maior concentração de elementos minerais, indicado por uma alta condutividade elétrica, em especial o K.

Com relação as teores de metais analisados, os biocarvões apresentaram concentrações elevadas, mas abaixo dos valores de referência com a norma nacional de regulação de qualidade do solo para substâncias químicas, com exceção dos teores de Cu. Considerando o método de análise não convencional utilizado para estas estimativas, torna-se necessário a realização de mais análises e o comparativo com outros métodos de referência.

No estudo dos HPA, destaca-se os altos teores de naftaleno encontrados no BCB6, este biocarvão não poderia ser utilizado na agricultura, embora pesquisas demonstram a aplicação de outros biocarvões com características afins em solo sem resultar em maiores prejuízos a biota local e à culturas, e sua possível degradação nas condições dos solos tropicais. Entretanto, são necessárias mais pesquisas a respeito da dessorção e biodisponibilidade deste material no meio ambiente quando da aplicação deste material em diferentes tipos de solo para prever seu comportamento.

Quanto a retenção de água, os biocarvões apresentaram diferentes capacidades de retenção de água nos potenciais testados, em função da biomassa e temperatura de carbonização, sendo os BCB e os de maior temperatura os que apresentaram maior de retenção de água. O BBL foi o que apresentou menor potencial de retenção de água quando comparado aos BCB e o biocarvão de madeira, para baixas e altas tensões.

Estes biocarvões apresentam o potencial de ser utilizados como condicionador ou componente de substrato, com a finalidade de aumentar a capacidade de retenção de água e da água disponível.

○ **Ensaio de Sorção**

Quanto a sorção de nitrogênio amoniacal, os ensaios mostraram para monossoluções que entre os biocarvões e temperaturas estudados os de casca de banana a 400 °C tiveram a melhor sorção com valor de 14,57 mg de NH_4^+ g^{-1} .

Para o lixiviado de aterro, a maior sorção de nitrogênio amoniacal foi testada apenas na temperatura de 600 °C e o biocarvão de casca de banana apresentou o maior valor de 12,64 mg de NH_4^+ g^{-1} .

Verificou-se que a temperatura de pirólise e a biomassa utilizada na carbonização da matéria-prima influenciam na capacidade de sorção do material. Os biocarvões de casca de banana foram os que apresentaram melhores resultados para a sorção, a temperatura de 400° para as monossoluções e a temperatura de 600°C para o lixiviado, provavelmente por conta da alta concentração de íons trocáveis na composição destes biocarvões, principalmente de K.

A isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos ensaios de sorção, demonstrando que não há limite para a capacidade de adsorção dos biocarvões, levando em consideração que a quantidade adsorvida vai aumentando a medida que a concentração da solução aumenta.

RECOMENDAÇÕES

- Estudar o comportamento dos biocarvões em diferentes tipos de solo, quanto a retenção e água, a disponibilidade de nutrientes e seu potencial tóxico.
- Fazer estudos de caracterização de biocarvões comparando metodologias tradicionais com metodologias inovadoras de baixo custo e reduzida produção de resíduos, como as análises de XRF.
- Realizar experimentos sobre a biodisponibilidade e persistência dos metais e do naftaleno nos biocarvões no solo e suas consequências à biota.

- Estudar em que condições o processo de pirólise reduziria os teores de HPA e metais nos biocarvões.
- Estudar o uso dos biocarvões como revestimento de fundo e/ou barreira de proteção em aterros sanitários.

REFERÊNCIAS

- ABEL, S.; PETERS, A.; TRINKS, S.; SCHONSKY, H.; FACKLAM, M.; & WESSOLEK, G. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil, *Geoderma*, v. 202, p. 183 – 191, 2013.
- ABRELPE. Atlas Brasileiro de emissões de GEE e Potencial energético na Destinação de Resíduos sólidos - Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2017.
- AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J. K.; YANG, J. E.; & OK, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource technology*, v. 118, p. 536-544, 2012.
- AKINBILE, C. O.; YUSOFF, M. S. Environmental impact of leachate pollution on groundwater supplies in Akure, Nigeria. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 2, p. 81, 2011.
- ALEXANDRINO, A. M.; FARIA, H. G. D.; SOUZA, C. G. M. D.; & PERALTA, R. M. Reutilisation of orange waste for production of lignocellulolytic enzymes by *Pleurotus ostreatus* (Jack: Fr). *Food Science and Technology*, v. 27, p. 364-368, 2007.
- ALLER, D.; RATHKE, S.; LAIRD, D.; CRUSE, R.; & HATFIELD, J. Impacts of fresh and aged biochars on plant available water and water use efficiency. *Geoderma*, v. 307, p. 114-121, 2017.
- ALMEIDA, B. G. de.; VIANA, J. H. M.; TEIXEIRA, W. G.; DONAGEMMA, G. K. Densidade do solo. In: Paulo César Teixeira, Guilherme Kangussu Donagemma, Ademir Fontana, Wenceslau Geraldes Teixeira. (Org.). *Manual de métodos de análises de solo*. 3ed. Brasília: Embrapa, p. 65 – 75, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM. ASTM D 1762-84: Standard method for chemical analyses of wood charcoal. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2p.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 43, p. 5711-5722, 2018.

ANDRADE, C. de L. T de; JÚNIOR, J. C. F. B.; COUTO, L. Características Físico-Hídricas e Dinâmica de Água no Solo. In: ALBUQUERQUE, P. E. P. de; DURÃES, F. O. M. Uso e manejo de irrigação. Brasília: Embrapa Informação tecnológica, p.71-143, 2008.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*, v. 47, p. 185-190, 2003.

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 42, p.1619-1640, 2003.

DE ARRUDA, M. R.; PEREIRA, J. C. R.; MOREIRA, A.; & TEIXEIRA, W. G. (2007). Enraizamento de estacas herbáceas de guaranzeiro em diferentes substratos. In Embrapa Pecuária Sudeste-Artigo em anais de congresso (ALICE). *Ciência e Agrotecnologia*, v. 31, p. 236-241, 2007.

ARRUDA, M. R. de.; TEIXEIRA, W. G. Utilização de resíduos de carvão vegetal associado a fontes orgânicas de nutrientes no manejo sustentável do solo e do guaranzeiro (*Paullinia cupana* var. *sorbilis* (Mart.) Ducke) na Amazônia Central. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W.. (Org.). *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus: *Amazônia Ocidental*, v. CD-ROM, p. 306 – 313, 2009.

ASLAM, M. M.; HASSAN, I.; MALIK, M.; & MATIN, A. Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem*, v. 3, p. 658-664, 2004.

BACELAR, H. A. M. Tratamento de Lixiviados Produzidos em Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos por meio de Evaporação Forçada. 2010. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BARBOSA, C. F. Caracterização de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidas a 350 e 600°C. 2016. 76f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2016.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Burlington, Academic Press, 365 p., 2010.

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

BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G.; RESENDE, M. E.; PIMENTA, A. S. Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: aprendendo com as Terras Pretas de Índio. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W.I. (Org.). *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus: Editora da Universidade Federal do Amazonas / Embrapa Amazônia Ocidental, p. 285 – 296, 2010.

BERNARD, C.; COLIN, J. R.; & ANNE, L. D. D. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates: 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests. *Chemosphere*, v. 35, p. 2783-2796, 1997.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J.; COTRIM, S. L. da S. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de filtros percoladores. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19º Feira Internacional de Tecnologias de Saneamento Ambiental. ABES. p. 14, 1997.

BILA, D. M. Aplicação de processos combinados no tratamento do chorume. Dissertação (Mestrado) – PEQ/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2000.

BITTELLI, M.; FLURY, M. Errors in water retention curves determined with pressure plates. *Soil Science Society of America Journal*, v. 73, p. 1453-1460, 2009.

BOYER, T.H. Physical-Chemical Processes for Nitrogen Removal. *Wastewater Treatment and Reuse. Reference Module in earth Systems and Environmental Sciences Comprehensive Water Quality and Purification*. v.3, p.163-195, 2014.

BRAILE JUNIOR, F. Construção e Operação de Wetland como Polimento de Lixiviado de Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos, 2015. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BRASIL. Resolução CONAMA nº420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias, 2009.

BREWER, C. E.; SCHMIDT-ROHR, K.; SATRIO, J. A.; & BROWN, R. C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*, v. 28, p. 386-396, 2009.

BREWER, C. E.; CHUANG, V. J.; MASIELLO, C. A.; GONNERMANN, H.; GAO, X.; DUGAN, B.; ... & DAVIES, C. A. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy*, v. 66, p. 176-185, 2014.

BRIDGWATER, A.; BOOCOCK, D. G. B. *Science in thermal and chemical biomass conversion*. Newbury: CPL Press., 2006. 984p.

BROWN, R.A.; KERCHER, A. K.; NGUYEN, T. H.; NAGLE, D. C.; & BALL, W. P. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Org. Geochem.*, v. 37, p. 321-333, 2006.

BROWNSORT, P. A. *Biomass pyrolysis processes: performances parameter and their influence on biochar system benefits*. 2009. 83 p. Dissertation (M.S.) – University of Edinburgh, Edinburgh, 2009.

BULC, T.; VRHOVSĚK, D.; KUKANJA, V. The use of constructed wetland for landfill leachate treatment. *Water Sci. Technol.* v. 35, p. 301–306, 1997.

BYRNE, C. *Polymer, Ceramic, and Carbon Composites Derived from Wood*, PhD thesis, The Johns Hopkins University, US, 1996.

CALABRÒ, P.S.; SBAFFONI, S.; ORSI, S.; GENTILI, E.; & MEONI, C. The landfill reinjection of concentrated leachate: Findings from a monitoring study at na Italian site. *Journal of Hazardous Materials*. v. 181, p. 962-968, 2010.

CAMPBELL, G.S. Soil water potential measurement: An overview. *Irrigation Science*, v. 9, p. 265-273, 1988.

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*, v. 107, p. 419-428, 2012.

CANTRELL, K.; RO, K.; MAHAJAN, D.; ANJOM, M.; & HUNT, P. G. Role of thermochemical conversion in livestock waste-to-energy treatments: obstacles and opportunities, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 8918–8927, 2007.

CARVALHO, M. T. M. et al. Properties of a clay soil from 1.5 to 3.5 years after biochar application and the impact on rice yield. *Geoderma (Amsterdam)*, v. 276, p. 7 – 18, 2016.

CASTILHOS JUNIOR, A.B. et al. Resíduos Sólidos Urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 280p.

CASTILLA, C. M. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83-94, 2004.

CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y., ULMANU, M., ANGER, I., & MARAÑÓN, E. Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill Leachate. *Waste Management*, v. 30, p. 228-235, 2010.

CHAN, K. Y. & XU, Z. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann, J. & Joseph, S., eds. *Biochar for environmental management: science and technology*. Londres, Earthscan, p. 67-84, 2009.

CHAN, K. Y.; VAN ZWIETEN, L.; MESZAROS, I.; DOWNIE, A.; & JOSEPH, S. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Soil Research*, v. 45, p. 629-634, 2008.

CHAUDHARI, L. B.; MURTHY, Z. V. P. Treatment of landfill leachates by nanofiltration. *Journal of Environmental Management*, vol. 91, p. 1209-1217, 2010.

CHEN, B.; CHEN, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, v. 76, p. 127-133, 2009.

CHEN, B.; YUAN, M.; LIUA, H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, p. 436 – 442, 2011.

CHEN, C.; Cheng, C. H.; Huang, Y. H.; Chen, C. T.; Lai, C. M.; Menyailo, O. V.; ... & Yang, Y. W. Converting leguminous green manure into biochar: changes in chemical -composition and C and N mineralization. *Geoderma*, v. 232/234, p. 581-588, 2014.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDTSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ... & HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied geochemistry*, v. 16, p. 659-718, 2001.

CLEMENT B, JANSSEN RC AND DU-DELEPIERRE A. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests. *Chemosphere*, v.35, p. 2783-2796,1997.

CONNOLLY, R.; ZHAO, Y.; SUN, G.; & ALLEN, S. Removal of ammoniacal-nitrogen from an artificial landfill leachate in downflow reed beds. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 1971-1976, 2004.

CONZ, R. F. Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura. 2015. 133f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, Ö.; BUCHELI, T. D.; JONKER, M. T.; KOELMANS, A. A.; & VAN NOORT, P. C. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environ. Sci. Technol*, v. 39, p. 6881-6895, 2005.

CURBELO, F. D. da S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por Adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. 2 ed. São Paulo: CEMPRE, 2000.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 93, p. 135-224, 2001.

DERMIBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M. T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource Technology*, v. 99 5368 – 5373, 2008.

DEVI, P. & SAROHA, A. K. Effect of temperature on biochar properties during paper mill sludge pyrolysis. *International Journal of Chemistry Tech Research*, v. 5, p. 682-687, 2013.

DIAS, C. M. da F. 2014. Estudos de adsorção de CO₂ gasoso em biocarvão (Biochar). 2014. 174f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

EL – FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE, W.; & ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*, v. 22, p. 269-282, 2002.

ENDERS, A.; LEHMANN, J. Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar. *Communications in soil science and plant analysis*, v. 43, p. 1042-1052, 2012.

ERNANI, P. R. Química do solo e disponibilidade de nutrientes. 230 p, 2008.

European Biochar Certificate (EBC), 2015. Guidelines for a Sustainable Production of biochar. Version 6.3E, 2015.

FEITOSA, A. A.; RITTER, E.; TEIXEIRA, W. G.; DE REZENDE, F. A.; & KERN, J. Sorption of Ammonium in Banana Peel and Orange Bagasse Biochars. *Environmental Science and Engineering*. 1ed.Singapore: Springer Singapore, p. 577 – 584, 2019.

FELLET, G.; MARCHIOL, L.; DELLE VEDOVE, G.; & PERESSOTTI, A. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, v. 83, p. 1262-1267, 2011.

FERREIRA, P. A. S. Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção, 2014. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

FLECK, E. Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. 2003. 323f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FREDDO, A.; CAI, C.; & REID, B. J. Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar. *Environmental Pollution*, v. 171, p. 18-24, 2012.

FREDLUND, D. G.; XING, A. Equations for the soil-water characteristic curve. *Canadian geotechnical journal*, v. 31, p. 521-532, 1994.

Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – FEEMA: NT-202.R-10: Critérios e Padrões para Lançamento de efluentes Líquidos. Rio de Janeiro, 1986.

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, p. 219 – 230, 2002.

GOMES, L.P. Estudos de Caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. In. Gomes L.P (coord.) *Resíduos Sólidos Urbanos: aterro Sustentável para municípios de pequeno porte*. Rio de Janeiro. RIMA. ABES, p. 360, Brasil, 2009.

GRABER, E. R. et al. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant and soil*. v. 337, p. 481-496, 2010.

GRAY, M.; HAREL, Y. M.; KOLTON, M.; CYTRYN, E.; SILBER, A.; DAVID, D. R.; ... & ELAD, Y. Water uptake in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 196-205, 2014.

GUBIANI, P. I.; REICHERT, J. M.; CAMPBELL, C.; REINERT, D. J.; & GELAIN, N. S. Assessing errors and accuracy in dew-point potentiometer and pressure plate extractor measurements. *Soil Science of America Journal*, v. 77, p. 19-24, 2012.

GUIMARAES, R. S.; PADILHA, F. J.; CEDANO, J.; DAMACENO, J.; GAMA, R. T.; DE OLIVEIRA, D. M.; ... & FALCÃO, N. D. S. Efeito Residual de Biocarvão e Pó de Serra nos Teores de Carbono e Nitrogênio Total em Latossolo Amarelo na Amazônia. *Revista Virtual de Química*, v. 9, p. 1944 – 1956, 2017.

HALE, S. E.; ALLING, V.; MARTINSEN, V.; MULDER, J.; BREEDVELD, G. D.; & CORNELISSEN, G. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere*, v. 91, p. 1612-1619, 2013.

HARDIE, M.; CLOTHIER, B.; BOUND, S.; OLIVER, G.; & CLOSE, D. Does biochar influence soil physical properties and soil water availability?. *Plant and Soil*, v. 376, p. 347-361, 2014.

HARTER, J.; KRAUSE, H. M.; SCHUETTLER, S.; RUSER, R.; FROMME, M.; SCHOLTEN, T.; ... & BEHRENS, S. Linking N₂O emissions from biochar-amended soil to the structure and function of the N-cycling microbial community. *The ISME journal*, v. 8, p. 660, 2014.

HE, Y. D.; , ZHAI, Y. B.; LI, C. T.; YANG, F.; CHEN, L.; FAN, X. P.; ... & FU, Z. M. The fate of Cu, Zn, Pb and Cd during the pyrolysis of sewage sludge at different temperatures. *Environmental technology*, v. 31, p. 567-574, 2010.

HILBER, I.; BLUM, F.; LEIFELD, J.; SCHMIDT, H. P.; & BUCHELI, T. D. Quantitative determination of PAHs in biochar: a prerequisite to ensure its quality and safe application. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 6012, p. 3042-3050, 2012.

HO, Y. S. & MCKA, Y. G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, v. 70, p.115-124, 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.

International Biochar Initiative – IBI: Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. IBI biochar standards, 2015.

INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W.; & ZIMMERMAN, A. R. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8868–8872, 2010.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. *Active Carbon*, Ellis Horwood ltda, New York, 1991.

JAYAWARDHANA, Y.; MAYAKADUWA, S. S.; KUMARATHILAKA, P.; GAMAGE, S.; & VITHANAGE, M. Municipal solid waste-derived biochar for the removal of benzene from landfill leachate. *Environmental geochemistry and health*, p. 1-15, 2017.

JEFFERY, S.; MEINDERS, M. B.; STOOF, C. R.; BEZEMER, T. M.; VAN DE VOORDE, T. F.; MOMMER, L.; & VAN GROENIGEN, J. W. Biochar application does not improve the soil hydrological function of a sandy soil, *Geoderma*, v. 251, p. 47 – 54, 2016.

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, p. 6613-6621, 2014.

JORGENSEN, T.C.; WEATHERLEY, L.R. Ammonia removal from wastewater by íon Exchange in the presence of organic contaminats. *Water Research*. v.37. p.1723-1728, 2003.

KALINKE, C. Avaliação da potencialidade eletroanalítica de biochar, obtido em diferentes temperaturas, em eletrodos modificados para determinação de espécies de interesse. 2015. 142f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

KAMEYAMA, K. MIYAMOTO, T.; SHIONO, T.; & SHINOGI, Y. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcaric dark red soil. *Journal of Environmental Quality*, v. 41, p. 1131-1137, 2012.

KARIM, A. A.; KUMAR, M.; MOHAPATRA, S.; PANDA, C. R.; & SINGH, A. Banana peduncle biochar: characteristics and adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution. *Methodology*, 2014.

KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; SPARROW, M. A.; SIMONEIT, B. R.; & PRAHL, F. G. Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: influence of pyrolysis temperature and feedstock. *Environmental science & technology*, v. 461, p. 9333-9341, 2012.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P., BAUN, A., LEDIN, A., & CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 297-336, 2002.

KLOSS, S. ZEHETNER, F.; DELLANTONIO, A.; HAMID, R.; OTTNER, F.; LIEDTKE, V.; ... & SOJA, G. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of environmental quality*, v. 41, p. 990-1000, 2012.

KOELMANS, A. A.; JONKER, M. T.; CORNELISSEN, G.; BUCHELI, T. D.; VAN NOORT, P. C.; & GUSTAFSSON, Ö. Black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere*, v. 63, p. 365-377, 2006.

KOOKANA, R. S.; SARMAH, A. K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; & SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. *Advances in Agronomy*, v. 112, p. 103-143, 2011.

KUMAR D.; ALAPPAT B. J. A technique to quantify landfill leachate pollution. In: *Proceedings of the 9th international landfill symposium*. Cagliari, Sardinia, Paper n. 400, 2003.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S.; Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 28, p. 80-100, 2006.

KUŚMIERZ, M.; OLESZCZUK, P.; KRASKA, P.; PAŁYS, E.; & ANDRUSZCZAK, S. Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar-amended soil. *Chemosphere*, v. 146, p. 272-279, 2016.

KWAPINSKI, W.; BYRNE, C. M.; KRYACHKO, E.; WOLFRAM, P.; ADLEY, C.; LEAHY, J. J.; ... & HAYES, M. H. Biochar from biomass and waste. *Waste and Biomass Valorization*, v. 1, p. 177-189, 2010.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar* Band. v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Geração e Características do Lixiviado. *PROSAB 3*, 2009.

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

LEHMANN, J.; RILLIG, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; & CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota—a review. *Soil biology and biochemistry*. v. 43, p. 1812-1836, 2011.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, v. 11, p. 403-427, 2006.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Routledge, 2015.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London & Sterling, VA. p, 416, 2009.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; ... & NEVES, E. G. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 70, p. 1719-1730, 2006.

LIBARDI, P. L. Água no solo. In: VAN LIER, Q. de J. *Física do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, p. 103-152, 2010.

LIMA, I. da S. Parâmetros físico-hídricos, lixiviação de nutrientes e desenvolvimento do girassol (*Helianthus annuus* L) em argissolo amarelo tratado com biocarvão. 2016. 79f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) – Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.

LIU, J.; LUO, J.; ZHOU, J.; LIU, Q.; QIAN, G.; & XU, Z. P. Inhibitory effect of high-strength ammonia nitrogen on bio-treatment of landfill leachate using EGSB reactor under mesophilic and atmospheric conditions. *Bioresource Technology*, v. 113, p. 239-243, 2012.

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, p. 271-275, 2014.

LIU, Z.; DUGAN, B.; MASIELLO, C. A.; & GONNERMANN, H. M. Biochar particle size, shape, and porosity act together to influence soil water properties. *Plos one*, v. 12, p.e0179079, 2017.

LOCATELLI, M. A. F. Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromaticos (HPA) na bacia do rio Atibaia. 2006. 86f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

LOPES, H. M. Caracterização química e física de biocarvão de lodo de esgoto sob diferentes temperaturas de pirólise. Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2014.

LORENZ, K.; LAL, R. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 177, p. 651-670, 2014.

LU, H.; ZHANG, W.; YANG, Y.; HUANG, X.; WANG, S.; & QIU, R. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water research*, v. 46, p. 854-862, 2012.

MADARI, B. E.; SILVA, M. A.; CARVALHO, M. T.; MAIA, A. H.; PETTER, F. A.; SANTOS, J. L.; ... & ZEVIANI, W. M. Properties of a sandy clay loam Haplic Ferralsol and soybean grain yield in a five-year field trial as affected by biochar amendment. *GEODERMA*, v. 305, p. 100 – 112, 2017.

MADARI, B. E.; MAIA, C. M. B. F.; NOVOTNY, E. H. Context and importance of biochar research. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 47, p. i-ii, 2012.

MAIA, A. A. D.; DE LUCCA GATTÁS, P. L.; DE MORAIS, L. C. Uso de resíduos industriais na descontaminação aquática: estudo cinético do biocarvão da casca de laranja. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 6, p. 368-384, 2017.

MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. Advances in biochar research in Brazil, *Dynamic Soil, Dynamic Plant*, v. 5, p. 53-58, 2011.

MAJOR, J.; STEINER, C.; DOWNIE, A.; & LEHMANN, J. Biochar effects on nutrient leaching. In: *Biochar for environmental management*. Routledge, p. 303-320, 2012.

MANNARINO, C. F. Uso de Wetland Sub-superficial no Tratamento de Efluente de Estação de Tratamento de Chorume por Lodos Ativados. 2003. 106f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

MASULILI, A.; UTOMO, W. H.; SYECHFANI, M. S. Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil 1. The characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in West Kalimantan, Indonesia. *Journal of Agricultural Science*, v. 2, p. 39, 2010.

MATSUURA, F. C. A. U.; COSTA, J. I. P.; FOLEGATTI, M. I. S. Marketing de banana: preferências do consumidor quanto aos atributos de qualidade dos frutos. *Rev. Bras. Frutic, Jaboticabal*, v. 26, p. 48 – 52, 2004.

MAURÍCIO, R. G. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processos de separação de membranas e zeólita natural, 2014. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola a Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MCCABE W. L.; SMITH J. C.; HARRIOTT P. *Unit operations of chemical engineering*. 5^a ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MELGAÇO, S. Estudos de sorção utilizando lixiviado e monossoluções de nitrogênio amoniacal e bisfenol A em GCL e solo. 2018. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

MELO, L. C. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw–derived biochar. *BioResources*, v. 8, p. 4992-5004, 2013.

MEMON, J.R.; MEMON, S. Q.; BHANGER, M. I.; EL-TURKI, A.; HALLAM, K. R.; & ALLEN, G. C. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 70, p. 232 – 237, 2009.

METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. New York. McGraw-Hill Editors. 2003.

MOLLINEDO, J.; SCHUMACHER, T. E.; CHINTALA, R. Influence of feedstocks and pyrolysis on biochar's capacity to modify soil water retention characteristics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 114, p. 100-108, 2015.

MONTEIRO, V. E. D. Análises físicas, químicas e biológicas no estudo do comportamento do aterro da Muribeca. 2003. 251f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

MORAVIA, W. G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. 2010. 262f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

MORAVIA, W.G. Estudos de Caracterização, Tratabilidade e Condicionamento de Lixiviados visando tratamento por lagoas. 2007. 161f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M.; LAIRD, D. A.; & HICKS, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and bioenergy*, v. 34, p. 67-74, 2010.

MYERS, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1999.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; CRESSONI, F.; & KALAKI, R. O retrato da citricultura brasileira. Ribeirão Preto: Citrus BR, 2010.

NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J.; HOCKADAY, W. C.; JOSEPH, S.; & MASIELLO, C. A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 3324-3331, 2010.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY - NIST. Certificate of Analysis Standard Reference Material® NIST 2017a, NIST 2017b, NIST 2019. Disponível em: <https://www.nist.gov/>. Acesso em: 10 janeiro 2019.

- NÓBREGA, I. P. C. Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: - Sequestro de carbono no solo. 2011. 46f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.
- NOGUEIRA, J. do N. P.; TEIXEIRA, W. G.; VASQUES, G. de M. Uso de espectrômetro de fluorescência de raios X portátil (pXRF) para avaliação de teores de titânio (Ti) em amostras de solo. In: SEMINÁRIO PIBIC EMBRAPA SOLOS, 2016-2017, Rio de Janeiro. Seminário PIBIC Embrapa Solos 2016/2017. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 32-35, 2017.
- NUNES, M. M. Carvão vegetal como componente de substrato para produção de mudas de castanheira-do-brasil (*Bertholletia excelsa* H. B. K.) em substrato argiloso e arenoso. 2010. Dissertação (Mestrado em Agronomia Tropical) – Universidade Federal do Amazonas, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Amazonas, 2010.
- OLESZCZUK, P.; JOŚKO, I.; & KUŚMIERZ, M. Biochar properties regarding to contaminants content and ecotoxicological assessment. *Journal of hazardous materials*, v. 260, p. 375-382, 2013.
- OLSON, K. R. Soil erosion and crop yields, in: R. Lal (Ed.), *Soil Quality and Soil Erosion*, CRC Press, p. 259–283, 2015.
- OZTURK, N.; KAVAK, D. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, p. 81–88, 2005.
- PALA, A.; ERDEN, G. Chemical pretreatment of landfill leachate discharged into municipal biological treatment systems. *Environmental engineering science*, v. 21, p. 549-557, 2004.
- PANDOLFO, A. G.; AMINI-AMOLI, M.; KILLINGLEY, J. S. Activated carbons prepared from shells of different coconut varieties, *Carbon*, v. 32, p. 1015–1019, 1994.
- PANUCCIO M. R.; M. R.; SORGONÀ, A.; RIZZO, M.; & CACCO, G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Bath experimental studies. *Journal of Environmental Management*. v. 90, p. 364 – 374, 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*, v. 75, p. 484, 2016.

PEGORARO, T. Sorção de carbamazepina e lincomicina em biocarvão. 2015. 76f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.

PERTILE, C. Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. 2013. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PICCOLLA, C. D. Características químicas de biocarvões produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e a disponibilidade de fósforo no solo. 2013. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

PINTO, T. de O. Potencialidades do vermicomposto, de seu resíduo sólido (da extração de substâncias húmicas), do biochar e de humina para o uso na remediação de solo contaminado com cádmio. 2016. 61f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2016.

PIRES, J. A. C. Estudo de barreira de proteção com solo compactado em célula experimental no aterro sanitário de rio das ostras (RJ). 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PRENDERGAST-MILLER, M. T.; DUVALL, M.; SOHI, S. P. Biochar–root interactions are mediated by biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability. *European Journal of Soil Science*, v. 65, p. 173-185, 2014.

PUGA, A. P. Biocarvão na mitigação da toxicidade de metais pesados em solos de área de mineração. 2015. 116f. Tese (Doutorado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônomo de Pós Graduação, Campinas, 2015.

QUILLIAM, R. S.; MARSDEN, K. A.; GERTLER, C.; ROUSK, J.; DELUCA, T. H.; & JONES, D. L. Nutrient dynamics, microbial growth and weed emergence in biochar amended soil are influenced by time since application and reapplication rate, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 158, p. 192–199, 2012.

REICHARDT, K. Parte II: Os processos. A água em equilíbrio. In: REICHARDT, K. Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera. 4^o edição revista e ampliada. Campinas: Fundação Cargil, p. 98-165, 1985.

REICHERT, G. A. Resíduos Sólidos: Projeto, operação e monitoramento de aterros sanitários. Guia do Profissional em treinamento da rede CESA-Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental. p. 109, 2007.

RENEOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; & MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 468-493, 2008.

RESENDE, M. F. de. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em diferentes matrizes ambientais. 2015. 119f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

DE RESENDE, M. F.; BRASIL, T. F.; MADARI, B. E.; NETTO, A. D. P.; & NOVOTNY, E. H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar amended soils: Long-term experiments in Brazilian tropical areas, *Chemosphere*, v. 200, p. 641 – 648, 2018.

RHODES, A. H.; MCALLISTER, L. E.; CHEN, R.; & SEMPLE, K. T. Impact of activated charcoal on the mineralisation of ¹⁴C-phenanthrene in soils. *Chemosphere*, v. 79, p. 463-469, 2010.

RINGER, M.; PUTSCHE, V.; SCAHILL, J. Large-Scale Pyrolysis Oil. *Environmental Science*. v. 17, p. 21-33, 2006.

RITTER, E.; EHRLICH, M.; BARBOSA, M. C. Difusão E Sorção De Soluções Múltiplas e Monossoluções Em Solos Argilosos Salinos E Não Salinos. *REGEO*, v. 99, p. 331–338, 1999.

RODRIGUES NETO, L. L. Aproveitamento do resíduo de queima de bagaço de cana-de-açúcar: caracterização físico-química e efeitos na germinação e crescimento de plantas. 2017. 66f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BRACHMAN, R.; & ROWE, R. K. Barrier Systems for Waste Disposal Facilities, Taylor & Francis Books Ltd (E & FN Spon) London, p. 587, 2004.

ROY, W. R. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. 100 p. EPA Environmental Protection Agency. Estados Unidos, 1992.

SAGRILO, E.; RITTL, T. F.; HOFFLAND, E.; ALVES, B. J.; MEHL, H. U.; & KUYPER, T. W. Rapid decomposition of traditionally produced biochar in an Oxisol under savannah in Northeastern Brazil. *Geoderma Regional*, v. 6, p. 1 – 6, 2015.

SANTOS, A. S. P. Aspectos técnicos e econômicos do tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário com esgoto domésticos em lagoas de estabilização. 2010. 233f. Tese (Doutorado EM Engenharia Civil) – Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SCOTT, H. L.; PONSONBY, D.; ATKINSON, C. J. Biochar: an improver of nutrient and soil water availability-what is the evidence?. *CAB Reviews: Perspectives in Agriculture, Veterinary Science, Nutrition and Natural Resources*, v. 9, p. 1-19, 2014.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. Separation process principles. 2ª ed., Hoboken, N. J.: J. Wiley, 2006.

SHRIVER & ATKINS. Química inorgânica. 4 ed. Guanabara Koogan, 2008.

SIEBENEICHLER, E. A. Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*). 2011. 61f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

SILVA, E. F. dos; ASSIS JUNIOR, R. N. de; SOUZA, J. I. G. Efeito da qualidade da água de irrigação sobre atributos hídricos de um Neossolo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 29, p. 389-396, 2005.

SILVA, Q. S. da. Estudo da contaminação e da toxicidade do solo do Aterro Metropolitano de Gramacho, Duque de Caxias - RJ. 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SINGH, B.; SINGH, B.P. & COWIE, A.L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research*, v. 48, p. 516-525, 2010.

SOBOTKOVA, M.; SNEHOTA, M.; DOHNAL, M.; RAY, C. Determination of hydraulic properties of a tropical soil of Hawaii using column experiments and inverse modeling. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, p. 1229-1239, 2011.

SONG, Y.; WANG, F.; BIAN, Y.; KENGARA, F. O.; JIA, M.; XIE, Z.; & JIANG, X. Bioavailability Assessment of Hexachlorobenzene in Soil as Affected by Wheat Straw Biochar. *JHazard Mater*, v. 217-218, p. 391-397, 2012.

SOUTO, G. D.; POVINELLI, J. Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. 2007. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, de 2 a 7 de Setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.

SOUZA, G. K. A.; TEIXEIRA, W. G.; REIS, R. A.; CHAVES, F. C. M.; & XAVIER, J. J. B. N. Growth of Crajiru (*Arrabidaea chica* Verlot.) in different growing media, *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 8, p. 61 - 65, 2006.

SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. 2da ed. Academic press. California. USA, 2003.

SPOKAS, K. A. Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials. *Global Change Biology Bioenergy*, v. 5, p. 165-176, 2012.

Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. ASTM, D. D 1762–84, United States, 2001.

STEINER, C.; C.; TEIXEIRA, W. G.; NARAYAN, S.; MAJOR, J.; LEHMANN, J.; ZECH, W.; BLUM, W. E. H. Corte e carbonização como uma alternativa ao corte e queima: estudos na Amazônia. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, I. W. (Ed.). *As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus: EDUA/Embrapa Amazônia Ocidental, p. 298-306, 2010.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; WOODS, W. I.; & ZECH, W. Indigenous knowledge about Terra Preta formation. In: Woods, W. I.; TEIXEIRA, W. G., Lehmann J.; Steiner, C.; WinklerPrins A. M. G. A.; Rebellato, L. (Org.). *Amazonian dark earths: Wim Sombroek's vision*. Berlin: Springer, p. 193-204, 2009.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; DE MACÊDO, J. L. V.; BLUM, W. E.; & ZECH, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and Soil*, v. 291, p. 275 – 290, 2007.

STEINER, C.; GLASER, B.; GERALDES TEIXEIRA, W.; LEHMANN, J.; BLUM, W. E.; & ZECH, W. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* (1999), v. 171, p. 893 – 899, 2008.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; ZECH, W. Effects of charcoal in Banana (*Musa sp*) planting holes - an on-farm study in central Amazonia, Brasil. In: William I Woods, Wenceslau G Teixeira, Johannes Lehmann, Christoph Steiner, Antoinette M G A WinklerPrins, Lilian Rebellato. (Org.). *Amazonian Dark Earth: Wim Sombroek's vision*. Berlin: Springer, p. 423 – 432, 2009.

SUN, F.; LU, S. Biochars improve aggregate stability, water retention, and pore-space properties of clayey soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 177, p. 26 – 33, 2014.

SUZUKI M. *Adsorption Engineering*. Kodansha Ltda. Japan, 1990.

SWAMI, S. N.; STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; & LEHMANN, J. Charcoal making in the Brazilian Amazon: economic aspects of production and carbon conversion efficiencies of kilns. In: Woods, W.I., Teixeira, W.G., Lehmann, J., Steiner, C., WinklerPrins, A.M.G.A., Rebellato, L.. (Org.). *Amazonian Dark Earths: Win Sombroek's vision*. Berlin: Springer, p. 411 – 423, 2009.

TAKAYA, C. A.; FLETCHER, L. A.; SINGH, S.; ANYIKUDE, K. U.; & ROSS, A. B. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere*, v. 145, p. 518-527, 2016.

TAMMEORG, P. B.; BASTOS, A. C.; JEFFERY, S.; REES, F.; KERN, J.; GRABER, E. R.; ... & CORDOVIL, C. M. D. S. Biochars in soils: towards the required level of scientific understanding. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, v. 25, p. 1 – 16, 2016.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Wastewater Engineering: treatment and reuse. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. Manual de métodos de análise de solo. 3. ed. Brasília: Embrapa, v. 1. 573 p, 2017.

TEIXEIRA, P. C; CAMPOS, D. V. B.; SALDANHA, M F. C. pH do Solo. In: Paulo César Teixeira, Guilherme Kangussu Donagemma, Ademir Fontana, Wenceslau Geraldes Teixeira. (Org.). Manual de métodos de análise de solo. 3ed.Rio de Janeiro: Embrapa, p. 199 – 202, 2017.

TEIXEIRA, W. G.; TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. (ORG.); MADARI, B. (ORG.); LIMA, H. N. (ORG.); WOODS, W. I. (ORG.). As terras pretas de índio da Amazônia : sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. 2. ed. Manaus: Editora da Universidade Federal do Amazonas / Embrapa Amazônia Ocidental, v. 1, 420p, 2010.

TEIXEIRA, W. G.; STEINER, C.; MARTINS, G. C.; ARRUDA, M. R. de. Charcoal (Biochar) as soil conditioner to enhance fertilizers and water use efficiency in agriculture in acid tropical soils in the Central Amazon Basin. In: 16th World Fertilizer Congress of CIEC, 2014, Rio de Janeiro. Technical innovation for a sustainable tropical agriculture : proceedings 16th World Fertilizer Congress of CIEC. Rio de Janeiro: CIEC - Embrapa Soils, p. 346 – 349, 2014.

TEIXEIRA, W. G.; de OLIVEIRA, J. D. M.; STEINER, C.; FLANAGAM, R. Retenção de água em carvão de bambu e madeira produzidos a diferentes temperaturas. In: DRUMOND, P. M; WIEDMAN, G. (Org.). Bambus no Brasil: da biologia à tecnologia. 1ed.Rio de Janeiro: ICH, p. 370 – 383, 2017.

TEIXEIRA, W. G.; BHERING, S. B. Retenção de água no solo pelos métodos da mesa de tensão e da câmara de Richards. In: Paulo César Teixeira, Guilherme Kangussu Donagemma, Ademir Fontana, Wenceslau Geraldes Teixeira. (Org.). Manual de métodos de análise de solo. 3 ed.Rio de Janeiro: Embrapa, p. 34 – 46, 2017.

TEIXEIRA, W. G.; VASQUES, G de M.; NOGUEIRA, J. N. Uso de espectrômetro de fluorescência de raios X portátil (pXRF) para avaliação de teores de ferro e manganês em amostras de solo. In: XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2017, Búzios. Anais do XVI

Coongresso Brasileiro de Geoquímica. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica, p. 1 – 5, 2017.

TONG, H.; Hu, M.; Li, F. B.; Liu, C. S.; & Chen, M. J. Biochar enhances the microbial and chemical transformation of pentachlorophenol in paddy soil. *Soil Biology and Biochemistry*, v.70, p.142-150, 2014.

TULLER, M.; OR, D. Water films and scaling of soil characteristic curves at low water contents. *Water Resources Research*, 41, 2005.

United States Environmental Protection Agency – EPA: Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. Technical Resource Document, EPA/530-SW-87-006-F, 99p., 1992.

United States Environmental Protection Agency – USEPA: Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Report, 1992.

VAN GRIEKEN, R.; MARKOWICZ, A. (Eds.). (2001). *Handbook of X-ray Spectrometry*. CRC press.

VIANA, J. H. M.; TEIXEIRA, W. G; DONAGEMMA, G. K. Densidade de partículas. In: Paulo César Teixeira, Guilherme Kangussu Donagemma, Ademir Fontana, Wenceslau Geraldes Teixeira. (Org.). *Manual de métodos de análise de solo*. 3ed. Rio de Janeiro: Embrapa, p. 76 – 81, 2017.

VIEIRA, M. L. Propriedades físico-hídrico-mecânicas do solo e rendimento de milho submetido a diferentes sistemas de manejo. 2006. 115f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2006.

VON SPERLING ,M. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade da Águas e ao Tratamento de Efluentes. 2000. Tese (Doutorado Engenharia Sanitária e Ambiental), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

VU, T. M.; DOAN, D. P.; VAN, H. T.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; & NGO, H. H. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*, v. 579, p. 612-619, 2017.

WANG, Y.; HU, Y.; ZHAO, X.; WANG, S.; & XING, G. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. *Energy & Fuels*, v. 27, p. 5890-5899, 2013.

WANG, Z.; GUO, H.; SHEN, F.; YANG, G.; ZHANG, Y.; ZENG, Y.; ... & DENG, S. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). *Chemosphere*, v. 119, p. 646-653, 2015.

WANG, Z.; WU, L.; WU, Q. J. Water-entry value as an alternative indicator of soil water-repellency and wettability. *Journal of Hydrology*, v. 231, p. 76-83, 2000.

WOODS, W. I. *Amazonian Dark Earth: Win Sombroek's vision*. 1. ed. Heidelberg: Springer, 309p, 2009.

XIAO, X.; CHEN, B.; ZHU, L. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures. *Environmental science & technology*, v. 48, p. 3411-3419, 2014.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; & ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 25-34, 2005.

YAO, Y.; GAO, B.; ZHANG, M.; INYANG, M.; & ZIMMERMAN, A. R. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*, v. 89, p. 1467-1471, 2012.

YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.; WARKENTIN, B.P. *Principles of contaminant transport in soils*, Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1992.

YU, X.-Y.; YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, v. 76, p. 665-671, 2009.

ZENG, F.; ALI, S.; ZHANG, H.; OUYANG, Y.; QIU, B.; WU, F.; & ZHANG, G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants, *Environ. Pollut*, v. 159, p. 84-91, 2011.

ZENG, Z.; LI, T. Q.; ZHAO, F. L.; HE, Z. L.; ZHAO, H. P.; YANG, X. E.; ... & RAFIQ, M. T. Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants. *J. Zhejiang Univ. Sci.* v. 14, p. 1152-1161, 2013.

ZHANG, Q. Q.; TIAN, B. H.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C. R.; & HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. *Waste Management*, v. 33, p. 2277-2286, 2013.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; & ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 256/257, p. 1-9, 2013.

ZIMMERMAN, A. R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environmental science & technology*, v. 44, p. 1295-1301, 2010.

ZOLTEN, N.G. Leachate treatment in landfills. *Water Environ. Technol.* v. 3, p. 63–66, 1991.

APÊNDICE A – ensaios de sorção com a monossolução de nitrogênio amoniacal

BCB4				
Diluição (%)	C_o	C_{eq}	C-C_{eq}	S
10	177,0664	81,2	95,89	4,79
25	442,6661	329,1	113,53	5,68
35	619,7325	453,4	166,37	8,32
50	885,3322	593,8	291,50	14,57
75	1327,998	1074	254,04	12,70

BCB6				
Diluição (%)	C_o	C_{eq}	C-C_{eq}	S
10	177,0664	30,1	146,98	7,35
25	442,6661	294,9	147,75	7,39
35	619,7325	427,2	192,54	9,63
50	885,332	205,5	679,86	33,99
75	1328,000	329,9	998,08	49,90
100	1770,66	600,7	1169,94	58,50

BBL4				
Diluição (%)	C_o	C_{eq}	C-C_{eq}	S
10	161,5852	77,7	83,84	4,19
25	403,963	271,0	133,00	6,65
35	565,5481	389,4	176,14	8,81
50	807,9259	672,4	135,51	6,78
100	1615,852	1342,4	273,43	13,67

BBL6				
Diluição (%)	C_o	C_{eq}	C-C_{eq}	S
10	161,5852	85,2	76,37	3,82
25	403,963	298,4	105,58	5,28
75	1211,889	1088,8	123,05	6,15
100	1615,852	1399,0	216,80	10,84

APÊNDICE B – Ensaios de sorção com lixiviado

BCB6				
Diluição (%)	C_o	C_{eq}	C-C_{eq}	S
10	238,22	187,36	50,85	2,54
25	741,26	567,94	173,32	8,67
35	1147,06	894,35	252,71	12,64
50	1626,59	1377,92	248,67	12,43

BBL6				
Diluição (%)	C_o	C_{eq}	C-C_{eq}	S
10	259,34	188,07	71,27	3,56
25	630,79	531,60	99,20	4,96
50	1399,72	1229,87	169,85	8,49
75	1660,91	1534,30	126,60	6,33
100	1619,84	1613,09	6,75	0,34