

NATÁLIA ARAGÃO DE FIGUEREDO

**LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES E CONTAMINANTES E SORÇÃO DE
CÁDMIO E CHUMBO POR BIOCARVÕES DERIVADOS DE FONTES
DISTINTAS**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2015

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

T

F4751
2015 Figueredo, Natália Aragão de, 1985-
Liberação de nutrientes e contaminantes e sorção de cádmio
e chumbo por biocarvões derivados de fontes distintas / Natália
Aragão de Figueredo. – Viçosa, MG, 2015.
ix, 45f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Liovando Marciano da Costa.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Carvão vegetal. 2. Biocarvão. 3. Resíduos vegetais.
4. Adsorção. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Solos. Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de
Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 662.74

NATÁLIA ARAGÃO FIGUEREDO

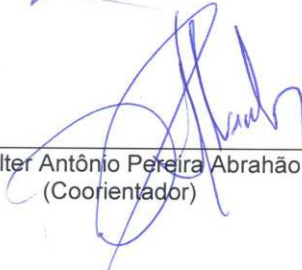
**LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES E CONTAMINANTES E SORÇÃO DE
CÁDMIO E CHUMBO POR BIOCÁRVÕES DERIVADOS DE FONTES
DISTINTAS**

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

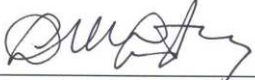
APROVADA: 23 de janeiro de 2015.


Márcio Rocha Francelino


Renato Ribeiro Passos


Walter Antônio Pereira Abrahão
(Coorientador)


José João Leis Leal de Souza


Liovando Marciano da Costa
(Orientador)

Ao meu amado Cristiano, pelo amor e companheirismo
fundamentais!

A Júlia, nosso maior presente de Deus, que mesmo antes de nascer
já é nosso encanto pela vida!

A minha família e amigos, verdadeiras fontes de amor na minha
vida!

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença em todos os momentos da minha vida.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade de realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Liovando, pela orientação, exemplo e apoio essencial para realização de mais este projeto de vida.

Aos meus coorientadores professores Leônidas e Walter pela cordialidade e ensinamentos.

Ao professor José Ambrósio Ferreira Neto e ao prof. João Luiz Lani pelos incentivos e oportunidades tão fundamentais na minha trajetória de vida.

Aos meus queridos amigos. Em especial ao Evair, Lorena, Lucíola, Leo Jackson, Camila e Rita, pelo carinho e companheirismo tão importantes ao longo desta caminhada.

Aos professores e funcionários do Departamento de Solos. Em especial, a Luciana, Carlos Fonseca e Mário pelas ajudas inestimáveis, exemplos de profissionais!

Aos professores e amigos do Departamento de Economia Rural, pelo carinho e apoio.

As estagiárias Janaína e Fabiana pelas colaborações nas atividades de laboratório.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da UFV, pelo serviço de análise por microscopia eletrônica de varredura.

A todas as pessoas que participaram da minha formação e do meu convívio diário, muito obrigada!

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUÇÃO GERAL	01
CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES DE FONTES DISTINTAS E AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES E CONTAMINANTES	03
RESUMO	03
ABSTRACT	04
1. INTRODUÇÃO	04
2. MATERIAL E MÉTODOS	07
2.1. Produção dos Biocarvões	07
2.2. Caracterização dos Biocarvões Produzidos	08
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	09
3.1. Caracterização dos Biocarvões por DRX, FTIR e MEV	15
3.2. Extração de Metais em Meio Ácido dos Biocarvões	19
4. CONCLUSÕES	23
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
CAPÍTULO 2 - SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO POR BIOCÁRVÕES DERIVADOS DE RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR, EUCALIPTO E LODO DE ESGOTO	27
RESUMO	27
ABSTRACT	27

1. INTRODUÇÃO	28
2. MATERIAL E MÉTODOS	30
2.1. Composição Química dos Biocarvões	30
2.2. Sorção de Cd e Pb pelos Biocarvões	31
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1. Composição Química dos Biocarvões	32
3.2. Adsorção de Cd e Pb pelos Biocarvões	34
3.3. Dessorção de Cd e Pb dos Biocarvões	39
4. CONCLUSÕES	42
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

RESUMO

FIGUEREDO, Natália Aragão de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2015. **Liberação de nutrientes e contaminantes e sorção de cádmio e chumbo por biocarvões derivados de fontes distintas.** Orientador: Liovando Marciano da Costa. Coorientadores: Leônidas C. Azevedo Melo e Walter Antônio Pereira Abrahão.

A pirólise de resíduos orgânicos vem sendo utilizada para aproveitamento energético e o subproduto, o biocarvão, torna-se uma forma estável de armazenar carbono, contribuindo para diminuir a quantidade de CO₂ lançado na atmosfera e também para a gestão de resíduos economicamente viáveis, manejo dos solos e sorvente de contaminantes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização dos resíduos de bagaço da cana-de-açúcar, eucalipto e do lodo de esgoto para produção de biocarvão como forma de manejo destes resíduos e também determinar as propriedades químicas, físicas, mineralógicas e a extração ácida destes materiais produzidos em temperaturas de 350 °C e 500 °C e posteriormente, avaliar a sorção e dessorção de Cd e Pb por estes materiais. Desta forma, foram avaliados os teores de: C, N, O; análise química através da calcinação e solubilização em HNO₃; caracterização dos biocarvões por difratometria de raios X, espectroscopia de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura e extração em concentrações crescentes de HNO₃. Para o ensaio de sorção foi adicionado solução de CaCl₂ (0,01 mol L⁻¹), contendo doses crescentes de Cd(NO₃)₂ e Pb(NO₃)₂ em triplicata e individualmente, ajustando o pH para 5,5. Nos resíduos remanescentes foram

adicionados 20 mL de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para a dessorção dos metais. O biocarvão de eucalipto (BC-E) apresentou maiores teores de Ca, Mg, K, Al, Zn e Cu em relação a da matéria prima e a extração foi muita baixa, mesmo elevando as concentrações do HNO_3 . Já no biocarvão de lodo de esgoto (BC-L) apresentou as maiores taxas de liberação de nutrientes. O biocarvão de cana-de-açúcar (BC-C) apresentou alta extração de Ca, P, Mg, K, S apenas com água deionizada. Os BC's apresentaram picos característicos da caulinita, goethita, calcita e quartzo e os principais grupos identificados foram: aromático, álcool e éter e fenol, álcool, ácidos carboxílicos. A capacidade de adsorção máxima (Q_{max}) dos biocarvões variou em função da matéria-prima e apresentou maior capacidade de adsorção de Pb comparado ao Cd. O BC-C apresentou maior capacidade máxima de adsorção de Pb, seguida pelo BC-L e BC-E, enquanto que para Cd a sequência de maior adsorção foi inversa: BC-E, BC-L e BC-C. A dessorção de Pb foi muito baixa em todos os BC's enquanto que a de Cd foi maior, chegando a 67% no BC-E e 45% no BC-C. A pirólise do lodo de esgoto é uma técnica promissora, uma vez que o biocarvão reduziu expressivamente a quantidade do resíduo, a concentração dos elementos tóxicos além de eliminar os organismos patogênicos e componentes orgânicos. O BC-E mostrou-se um eficiente adsorvente de Cd e o BC-C de Pb, enquanto o BC-C foi mais eficaz na dessorção de Cd e Pb.

ABSTRACT

FIGUEREDO, Natália Aragão de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2015. **Release of nutrients and contaminants and sorption of cadmium and lead by biocarvões derived from different sources.** Adviser: Liovando Marciano da Costa. Co-advisers: Leônidas C. Azevedo Melo and Walter Antônio Pereira Abrahão.

The pyrolysis of organic waste has been used for energetic use and the use of by-product, the biochar, as stable form of carbon, helping to decrease the amount of CO₂ released into the atmosphere and also for the economically viable waste management, soil management and contaminant sorbent. The aim of this study was to evaluate the use of waste sugarcane bagasse, eucalyptus and sewage sludge for production of biochar as a way of handling of this waste and also determine the chemical, physical, mineralogical properties and acid extraction of these materials produced at temperatures of 350 °C and 500 °C and subsequently, evaluate the sorption and desorption of Cd and Pb by these materials. In this way, the levels were evaluated of: C, N, O; chemical analysis through of calcination and solubilization in HNO₃; characterization of the samples by X-ray diffractometry atomic, absorption spectroscopy and scanning electron microscopy and in increasing concentration extraction from HNO₃. For sorption test was added 20 mL of CaCl₂ solution (0,01 mol L⁻¹), containing increasing doses of Cd(NO₃)₂ and Pb(NO₃)₂ in 1 g of biochar (BC) in triplicate and individually, adjusting the pH to 5,5. In the remaining wastes were added 20 mL of Ca (NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹ solution for the desorption of metals. The BC-E

(eucalyptus biochar) showed higher levels of Ca, Mg, K, Al, Zn and Cu in relation to of the raw materials and the extraction was very low, even raising HNO₃ concentrations. The BC-L (biochar from sewage sludge) presented the highest rates of nutrients release. BC-C (biochar from sugarcane) presented extraction of Ca, P, Mg, K, S only with deionized water. The BC's presented characteristic peaks of kaolinite, goethite; calcite and quartz and the main groups identified were: aromatic, alcohol and ether and phenol, alcohol, carboxylic acids. The maximum adsorption capacity (Q_{max}) of biochars was different with the raw material and presented greater Pb adsorption capacity compared to Cd. BC-C presented more the maximum adsorption of Pb, followed by BC-L and BC-E while that for larger sequence Cd adsorption was inverse: BC-E, BC-L and BC-C. The desorption of Pb was very low in all BC's while the Cd was higher, reached at 67% in BC-E and 45% in BC-C. The pyrolysis of sewage sludge is a promising technique, once the reduced quantity of biochar expressively residue, the concentration of toxic elements besides eliminate pathogenic organisms and organic components. The BC-E presented an efficient sorbent of Cd and the BC-C of Pb while BC-C was more effective on desorption of Cd and Pb.

INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, existem diversas alternativas de fontes de energia que visam atender as crescentes demandas antrópicas e, principalmente, que sejam menos poluentes. A pirólise da biomassa e de resíduos orgânicos como fontes de energia tem sido muito estudada tanto para a produção de energia, como para a proteção ambiental, através da utilização do biocarvão como forma de retenção de C, nutrientes e contaminantes.

A idealização da proposta da utilização do biocarvão teve seu início a partir da constatação que em vários solos e sedimentos, uma porção significativa do carbono era devido a materiais carbonizados, que aí persistem devido à recalcitrância da sua estrutura. Contudo, foi a partir da associação da fertilidade dos solos Terra Preta de Índio (TPI) na bacia Amazônica com o conteúdo de materiais carbonizados, que esta proposta ganhou maior aceitação (Lehmann, 2005).

A utilização de materiais como resíduos agrícolas, florestais e também cama de aviário, lixo urbano e lodo de esgoto como fontes de energia renováveis e biocarvão possui relevantes benefícios ambientais de maneira sustentável e um grande potencial econômico devido a abundância de matérias primas que podem ser exploradas. As propriedades do biocarvão para seu uso no manejo dos solos estão relacionadas às características da biomassa precursora e a temperatura de pirólise que vão influenciar diretamente na sua capacidade de reter íons, porosidade, superfície específica bem como à sua resistência física e química.

Estudos demonstraram que novas aplicações de biocarvão na agricultura têm proporcionado resultados positivos, principalmente no que se refere à rentabilidade agrícola, gestão da poluição e eutrofização do ambiente, restauração dos solos degradados, sequestro de carbono da atmosfera, redução da acidez do solo, melhoria da capacidade de troca catiônica dos solos, retenção de água e benefícios no habitat dos microrganismos dos solos (Cunha, 2005). Esses resultados são consequência do conteúdo de nutrientes e de melhorias em algumas propriedades dos solos.

O conhecimento das características químicas dos biocarvões que podem interferir nas propriedades do solo, principalmente para minimizarem a migração de contaminantes para o solo e águas subterrâneas é necessário. Neste sentido, este estudo é dividido em duas etapas: a primeira parte que é a avaliação da utilização dos resíduos de cana-de-açúcar, eucalipto e lodo do esgoto para produção de biocarvão como forma de manejo destes resíduos e também determinar as propriedades químicas, físicas, mineralógicas e a extração dos metais em meio ácido destes materiais produzidos em temperaturas de 350 °C e 500 °C, e posteriormente, avaliar a sorção e dessorção de Pb e Cd destes materiais na temperatura de 500 °C.

CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES DE FONTES DISTINTAS E AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES E CONTAMINANTES

RESUMO

O biocarvão, produto da pirólise de resíduos orgânicos, vem sendo utilizado como condicionador de solo e como alternativa na gestão de resíduos sólidos. No entanto, a matéria-prima e a temperatura de pirólise utilizadas influenciam na quantidade e na dinâmica de liberação de nutrientes e contaminantes do biocarvão. O objetivo foi avaliar a utilização dos resíduos de bagaço da cana-de-açúcar, eucalipto e lodo de esgoto para produção de biocarvão e determinar as propriedades químicas, físicas, mineralógicas e a extração ácida dos metais destes materiais. Foram avaliados os teores de C, H, N, O; cinzas; macro e micronutrientes, além de alguns contaminantes; caracterização das fases minerais por difratometria de raios X; grupos funcionais por espectroscopia de absorção de infravermelho (FTIR); microscopia eletrônica de varredura. Além disso, foi determinada a liberação de nutrientes e contaminantes pela extração em concentrações crescentes de HNO_3 (0,01-2,0 mol L⁻¹). As relações O/C e H/C diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise, o que caracteriza uma maior estabilidade do C dos biocarvões. Em geral, o biocarvão de lodo de esgoto (BC-L) apresentou as maiores taxas de liberação de nutrientes, (principalmente Ca, Mg e K) e metais contaminantes (Cd, Cr, Ni e Pb). A extração ácida dos demais biocarvões (eucalipto – BC-E e cana de açúcar – BC-C) foi muito baixa (< 20% do teor total). Os resultados indicam que a fração carbonosa do biocarvão contribui para a baixa taxa de liberação dos elementos em meio ácido.

Palavras-chaves: biocarvão, resíduos, extração ácida.

ABSTRACT

The biochar, product of pyrolysis of organic waste, has been used as a soil conditioner and alternative on solid waste management. However, the raw material and pyrolysis temperature used influence the quantity and dynamics of release of nutrients and contaminants from the biochar. The objective is to evaluate the use of waste sugarcane bagasse, eucalyptus and sewage sludge for production of biochar and determine the chemical, physical, mineralogical properties and acid extraction of these materials produced at 350°C and 500°C. Were evaluated the proportion of C, H, N, O; ashes; macro and micronutrients, plus some contaminants; characterization of mineral phases by diffractometry of X-rays; functional groups by infrared absorption spectroscopy (FTIR); scanning electron microscopy. Moreover, it was determined the release of nutrients and contaminants for the extraction in increasing concentration of HNO₃ (0,01 - 2,0 mol L⁻¹). The relations O/C and H/C decreased with increasing temperature of pyrolysis, which define a greater stability of the C of biochars. In general, the biochar of sewage sludge (BC-L) showed the highest number of nutrient release, (mainly Ca, Mg and K) and contaminant metals (Cd, Cr, Ni and Pb). The solubilization of the elements in the remaining biocarvões (eucalyptus sludge – BC-E and sugar cane – BC-C) was very low (< 20% of total content). The results indicate that the carbon fraction of biochar contributes to the low number of release of the elements in acid place.

Keywords: biochar, waste, acid extraction.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe um desequilíbrio no ciclo do carbono, com emissões crescentes de CO₂ para atmosfera e menor retenção de C pelos compartimentos ambientais, tornando necessário o desenvolvimento de métodos para sequestrar C por um período mais longo. Dessa maneira, a pirólise da biomassa vem sendo objeto de diversos estudos devido ao seu aproveitamento energético e à utilização do seu subproduto, o biocarvão, como alternativa para sequestrar carbono numa forma estável.

O biocarvão (BC), ou carvão vegetal, utilizado para o sequestro de carbono e para uso no manejo do solo, é obtido quando a biomassa é pirolisada em condições de oxigenação restrita nas temperaturas entre 350 a 700 °C. A madeira de culturas energéticas e os resíduos agrícolas, florestais, industriais e outros como a cama de aviário, o lixo urbano e o lodo de esgoto, são exemplos potenciais de biomassas e materiais que podem ser utilizados como fontes de energia renováveis e contribuir para significativos benefícios ambientais (Zhang et al., 2010).

A carbonização de tais resíduos tem como vantagem não só a geração de energia, mas a redução do volume e do peso do material residual. Outra vantagem é a diversidade e abundância de materiais que podem ser utilizados como energia renovável e biocarvão, contribuindo assim tanto para mitigar os problemas ambientais derivados destes resíduos como apresentam um potencial econômico comparado aos outros meios de produção de energia.

Alguns estudos têm sugerido a pirólise do lodo de esgoto como um método de gestão, especialmente em comparação com os métodos atuais de deposição em aterro, que são uma das principais fontes de poluição ambiental (Hwang et al., 2007). O lodo de esgoto é um resíduo orgânico que normalmente contém níveis elevados de N e P, assim como significativas concentrações de macro e micronutrientes e também metais pesados, substâncias orgânicas e microrganismos patogênicos que podem comprometer a segurança ambiental e ser fonte de poluição dos solos e recursos hídricos (Jindarom et al., 2007). Entretanto, o biocarvão de lodo de esgoto pode apresentar potencial para a melhoria do solo através da liberação de P e micronutrientes (Huanliang et al., 2013). Outra vantagem é que o processo de pirólise reduz o volume do resíduo sólido, elimina os patógenos e os compostos orgânicos (Caballero et al., 1997), podendo ser utilizado também como fertilizante ou na remediação do solo através da mobilização dos contaminantes presentes nos solos (Hossain et al., 2011).

Na decomposição térmica da biomassa, os produtos sólidos formados compreendem diversos compostos de carbonos. De acordo com a temperatura que a biomassa é submetida, os sólidos produzidos podem variar seu nível de carbonização, de levemente alterados a completamente carbonizados, de amorfos a cristalinos, de partículas coloidais a grandes, restando nenhuma ou pouca evidência do material de origem (Keiluweit et al., 2010). O aumento da

temperatura e o tempo de reação favorecem o aumento da organização da estrutura do carvão produzido, aumentando também a resistência física e química (Byrne e Nagle, 1997).

As propriedades dos BC's dependem da matéria-prima e da temperatura de pirólise. No intervalo de 300 a 600 °C, a capacidade de retenção de água e absorção do BC diminui ao passo que o teor de C aumenta. Nas maiores temperaturas de pirólise, a superfície específica, a porosidade e estabilidade do C são maiores e os grupos funcionais são gradualmente perdidos, deixando o material mais recalcitrante, com estrutura policíclica aromática, com alto grau de condensação (Song et al., 2012). As temperaturas ideais de pirólise para o BC seriam de 450 a 550 °C devido à decomposição térmica dos compostos orgânicos que liberam grandes quantidades de componentes voláteis, produzindo uma matriz de C amorfa, além de gases ricos em hidrocarbonetos (Demirbas, 2004).

O BC possui alta estabilidade no solo e é um material relativamente inerte. Entretanto, sofre um processo lento de biodegradação e transformação, resultando na mobilização do carbono e na alteração das propriedades de superfície do carvão, de forma que aumenta a concentração de sítios quimicamente reativos, contribuindo para a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo (Madari et al., 2009). A aplicação de BC no solo contribui com a fertilidade do solo por meio do aumento da CTC e diminuição da lixiviação dos nutrientes (Glaser et al., 2001; Lehmann et al., 2005), melhorando suas propriedades químicas, físicas e biológicas (Schmidt e Skjemstad, 2002; Lehman et al., 2003), além de desempenhar grande função nos processos biogeoquímicos e nas reações de adsorção de metais pesados, contribuindo assim para diminuir a poluição ambiental.

A utilização de resíduos representa uma significativa contribuição para o controle da poluição do solo e das águas superficiais (Matteson e Jenkins, 2007). No entanto, são necessários mais estudos de caracterização do BC produzido a partir de diferentes resíduos e os riscos potenciais de bioacumulação que podem estar associados com as suas aplicações subsequentes e, assim, evitar a migração dos componentes nocivos para os compartimentos ambientais. O conhecimento das características químicas do BC que podem interferir nos processos envolvidos na geodisponibilidade dos

elementos químicos é fundamental, o que possibilita desenvolver medidas para diminuir a lixiviação e imobilização dos elementos tóxicos.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a utilização dos resíduos de cana-de-açúcar, eucalipto e lodo do esgoto para a produção de BC em temperaturas de 350 e 500 °C, como forma de manejo desses resíduos, e determinar as propriedades químicas, físicas, mineralógicas e a extração dos metais em meio ácido por esses biocarvões produzidos, como forma de avaliar a taxa de liberação destes elementos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Produção dos Biocarvões

Os BC's foram produzidos a partir de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar, cascas de eucalipto (*Eucalyptus globulus sp.*) e lodo de esgoto. Tais resíduos são produzidos em abundância em Minas Gerais e em outros estados do Brasil e muitas vezes não apresentam uma destinação adequada. Os bagaços de cana-de-açúcar foram coletados em uma unidade produtora de açúcar e álcool, localizada no município de Urucânia, MG. As cascas de eucalipto foram disponibilizadas pelo Laboratório de Painéis e Energia da Madeira da Universidade Federal de Viçosa. As amostras de lodo de esgoto foram coletadas em uma unidade de tratamento de esgoto domiciliar em Viçosa, MG, secas em temperatura ambiente e removidas as impurezas físicas, como plásticos e outros objetos maiores.

Os bagaços de cana-de-açúcar e lodo de esgoto foram moídos e as cascas de eucalipto cortadas em peças de 2 x 3 cm e, posteriormente, passados em peneira de 2 mm. Posteriormente, todas as amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 105 °C por 24 h. O processo de pirólise foi realizado em forno tipo mufla, com abertura na parte superior para a saída dos gases voláteis, nas temperaturas de pirólise de 350 °C e 500 °C, com taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹ e tempo de permanência de 30 minutos. Após a pirólise, as amostras foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente. O rendimento gravimétrico dos BC's foi calculado a partir da massa original e do peso do BC produzido após a conclusão da pirólise.

2.2. Caracterização dos Biocarvões Produzidos

Os teores de C, H e N foram determinados em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O), sendo o teor de O calculado por diferença, descontado o teor de cinzas. Para fins de comparação, também foi determinado o teor de C pelo método de Walkley-Black (Mendonça e Matos, 2005). Os grupos funcionais foram identificados após análises de espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR) (Jasco FTIR 4100). Os espectros foram obtidos com 60 varreduras, com número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} em pastilhas de KBr.

Para a determinação das fases minerais cristalinas, foi realizada a difratometria de raios X em pó (DRXP), utilizando o aparelho PANanalytical, modelo X` Pert Powder com tubo de cobalto e filtro de níquel no intervalo de 4 a 50 $^{\circ}2\theta$ e velocidade de varredura de 10 $^{\circ}$ por minuto, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram interpretados de acordo com Chen (1977). Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram metalizadas em películas de ouro no aparelho Sputtering-Palzers, modelo FDU-010.

Para determinação dos teores totais de nutrientes e contaminantes nas matérias-primas e nos BC's, foi realizada a calcinação de 1 g de cada amostra em cadinhos abertos em forno tipo mufla, com velocidade de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 550 $^{\circ}\text{C}$, durante 6 horas. Após a incineração, pesaram-se as cinzas, e estas foram solubilizadas em 20 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} . Após filtragem lenta, os extratos foram lidos em ICP-OES. O pH em água foi determinado na relação 1:10 mL.

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi quantificada de acordo com Song e Guo (2012), com modificações. Foram adicionados 40 mL de acetato de amônio (NH_4OAc) 1 mol L^{-1} em 0,5 g de BC, procedendo a agitação por 30 minutos e o BC retido no filtro lento foi lavado com 40 mL de NH_4OAc 1 mol L^{-1} seguido por 90 mL (três porções de 30 mL) de álcool propanol. Após essas lavagens, adicionaram-se, nas amostras retidas no filtro, 30 mL de KCl 1 mol L^{-1} e agitado por 1 hora e depois procedida a leitura do NH_4^+ por destilação (Kjeidahl). As análises foram realizadas em triplicata.

A extração em meio ácido foi realizada visando estimar a curva de liberação dos elementos Ca, Mg, K, P, Al, Fe, Zn, Cu, Cd, Cr, Co, Mn, Ni e Pb, segundo a metodologia de Amaral Sobrinho et al. (1992). Foram estudadas apenas as amostras de BC obtidas a 500 °C, devido às características químicas diferenciadas e por ser esta temperatura a mais utilizada para retenção de C no solo, podendo contribuir assim para maior aplicabilidade destes materiais no ambiente. Assim, foram adicionados 20 mL de HNO₃ nas concentrações de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 mol L⁻¹ em 1 g de amostra, em triplicata. As misturas foram agitadas horizontalmente por 24 h, procedendo à filtragem para determinação dos elementos em ICP-OES. A estatística realizada foi à descritiva, utilizando médias e desvio padrão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento gravimétrico médio dos BC's produzidos a partir de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar (BC-C), cascas de eucalipto (BC-E) e lodo de esgoto (BC-L), na temperatura de pirólise de 500 °C, diminuiu cerca de 24 %, 34 % e 15 %, respectivamente, em comparação ao rendimento a 350 °C. O BC-L teve um rendimento maior, de 74,6 % a 350°C e 63,1 % a 500 °C, em relação à massa da matéria-prima (Tabela 1). Tal diferença de rendimento, em relação às outras matérias-primas, se deve à elevada fração mineral presente no lodo de esgoto, conforme pode ser observado pelo seu alto teor de cinzas e baixo teor de C. Isso gera um BC com características mais inorgânicas do que orgânicas. Outros autores encontraram resultados semelhantes, com rendimento de 35% para carvão derivado de eucalipto (Garcia-Perez et al., 2008) e 58% em BC derivados de lodo de esgoto a 500 °C (Hossain et al., 2011). Essa perda de massa ocorre devido à liberação de vapor d'água e monóxido de carbono e à quebra das hemiceluloses, despolimerização da celulose e ruptura da lignina, que acontecem a partir de 200 °C (Browne, 1958). A pirólise de lodo de esgoto entre 300 e 600 °C resulta em perda de massa considerável e gera um produto com matriz de C amorfa, que pode ser devido à conversão da matéria orgânica no lodo de esgoto durante a pirólise em gases voláteis (Huanliang et al., 2013).

Os carvões produzidos a partir dos resíduos de cascas dos grãos, palhas e esterco geralmente produzem BC's com alto teor de cinzas, o que

pode ser resultado da sílica e do conteúdo mineral da matéria-prima e da perda gradual de C, H e O durante o processamento (Demirbas, 2004). Outros autores observaram teores de cinzas de 7 % e 9 % em BC obtido de bagaço de cana-de-açúcar e de 2 % a 4 % para BC de madeira de pinus, produzidos a 525 °C e 650 °C, respectivamente. Tais valores são compatíveis com os obtidos no presente trabalho.

O BC é um material hidrofóbico e isso propicia pouca ou nenhuma absorção de água, conforme observado nos teores de umidade (abaixo de 6 %). Gray et al. (2014) identificaram que os biocarvões de baixa temperatura absorveram menos água comparados aos de maiores temperaturas de pirólise. Essa diferença na hidrofobicidade nos biocarvões é baseada nas características da matéria prima e na temperatura de pirólise que controlam a formação de pequenos e grandes poros.

Tabela 1. Caracterização dos biocarvões (BC) produzidos a partir de diferentes biomassas e temperaturas de pirólise

	BC cana-de-açúcar		BC eucalipto		BC lodo de esgoto	
	350 °C	500 °C	350 °C	500 °C	350 °C	500 °C
Rendimento gravimétrico (%)	39,07	29,69	40,17	26,54	74,61	63,09
Cinzas (%)	7,04	12,67	3,95	3,25	51,24	65,81
Umidade (%)	4,00	2,00	3,00	3,00	6,00	3,00
pH	7,28	7,07	6,18	5,65	4,49	5,21
C (%)	47,81	60,10	55,81	74,06	24,35	20,99
H (%)	0,96	2,69	3,83	2,41	1,73	0,88
N (%)	1,44	1,04	0,46	0,66	3,17	2,90
O (%)	49,79	36,17	39,9	22,87	75,23	70,75
O/C	1,04	0,60	0,71	0,31	3,37	3,08
H/C	0,02	0,04	0,07	0,03	0,07	0,04
C/N	33,20	57,78	121,32	112,21	7,68	7,23
CWB (dag kg ⁻¹)	34,1	14,87	10,34	10,24	24,31	18,86
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	10,6±0,5	11,8±0,1	ND	4,7±0,4	9,3±0,2	10,3±0,7

ND: não determinado.

O aumento da temperatura de pirólise provoca a perda dos grupos oxigenados e conseqüentemente aumenta a concentração de C nos BC's. Isso foi observado no BC-C e BC-E, em função do aumento da temperatura de pirólise de 350 °C para 500 °C (Tabela 1). Porém, o mesmo não foi observado para o BC-L, sendo que houve decréscimo no teor de C com o aumento da

temperatura. No estudo de Huanliang et al. (2013) com BC's de lodo de esgoto, os autores identificaram de 15,24 a 33,18 % de C. Gaskin et al. (2008) também encontraram maiores teores de C nos BC's à base de plantas (cascas de amendoim e de pinheiros) do que no BC a base de esterco de aves em maiores temperaturas. O lodo de esgoto possui baixo teor de C comparado aos outros materiais de biomassa e é provável que a perda dos componentes voláteis durante a pirólise tenha causado diminuição no conteúdo de C nos BC's comparada com a matéria-prima,

O teor de C pelo método de Walkley-Black, que correspondente ao carbono facilmente oxidável (CO), diminuiu consideravelmente no BC-C e no BC-L com o aumento da temperatura de pirólise. Esse resultado sugere maior recalcitrância do C em BC's produzidos em maiores temperaturas de pirólise. A 500 °C os radicais alifáticos e ricos em oxigênio da lignina e hemicelulose são quase completamente volatilizados, permanecendo as cadeias carbônicas que se reorganizam, formando estruturas aromáticas policondensadas (Oliveira et al., 1982; Lehmann et al., 2007). O teor de CO no BC-C correspondeu a 50 % e 25 % do teor de C total quando produzido a 350 °C e a 500 °C, respectivamente. Por outro lado, o BC-E possui uma fração carbonosa bem mais estável e o teor de CO representou cerca de 18 % (350 °C) e 13 % (500 °C) do C total. Já no BC-L quase todo o C foi oxidado por dicromato, o que sugere baixa estabilidade do C neste BC, independente da temperatura de pirólise aqui avaliada. Estes valores são importantes para avaliar a estabilidade e a capacidade de retenção de C destes materiais no solo.

Os BC's ricos em C e produzidos em alta temperatura (acima de 500 °C) podem ter maiores valores de C sequestrado no solo do que os biocarvões de baixa temperatura (Nguyen et al., 2010). Por outro lado, BC's de esterco como cama de frango, especialmente sintetizado em baixas temperaturas, podem conter uma proporção considerável de C alifático e baixa do grupo aril (McBeath e Smernik, 2009). Devido a esse fato e ao seu alto teor de nutrientes, os BC's à base de esterco podem mineralizar e liberar nutrientes mais rapidamente no solo do que os BC's à base de plantas, que possuem elevadas estruturas aromáticas condensadas (Singh et al., 2010).

O grau de estabilidade de C também pode ser indicado pelas razões molares O/C e H/C. Tais relações diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise, o que indica maior grau de condensação e estruturas com anéis

aromáticos, em grande parte responsável pela sua estabilidade química. A pirólise acarreta perda de O e H e a condensação de cadeias carbônicas, aumentando assim a resistência à degradação microbiana no solo (Kookana et al., 2011). A maior estabilidade de C pode ser devido às reações secundárias que ocorrem em carbonização com velocidade muito lenta, o que resulta na formação mais recalcitrante de BC. O BC-L também apresentou baixa relação H/C, mas maior relação O/C comparado aos BC's das biomassas, o que pode refletir em aumento dos grupos funcionais e menor proporção de anéis aromáticos. O teor de C e as relações H/C, O/C e C/N controlam a formação dos grupos funcionais de superfície e apresentam grande influência na sorção de metais (Uchimiya et al., 2011). Em geral, isso está relacionado com o aumento de O nos grupos funcionais de superfície, e conseqüentemente o poder de adsorção de metais na própria estrutura do BC.

O teor de N foi baixo no BC-C e BC-E, sendo superior apenas no BC-L. Para o BC-E, o teor de N aumentou de 0,46 % para 0,66 % com o aumento da temperatura de pirólise, o que demonstra que esta concentração pode indicar a presença de compostos nitrogenados com estruturas não facilmente decompostas em 350 °C. A relação C/N variou de 33 a 121 no BC-E e BC-C, enquanto no BC-L foi próxima de 7. Os valores mais baixos no BC-L podem evidenciar uma decomposição mais rápida dos compostos presentes nesse material. A perda de nitrogênio com o aumento da temperatura de pirólise é dependente da composição da matéria-prima utilizada. A alta temperatura de pirólise levou a uma redução ainda maior nos teores de C e N dos BC's à base de esterco, mas uma tendência inversa foi encontrada nas BC's à base de plantas devido ao teor de C ser superior (Gaskin et al., 2008).

Os valores de pH em água no BC-L foram baixos, quando comparados aos demais BC's. Hossain et al. (2011) relataram que os BC's produzidos de lodo de esgoto em baixas temperaturas (300 e 400 °C) tiveram caráter ácido enquanto que nas temperaturas elevadas (500 e 600 °C) os mesmos foram alcalinos. Isto sugere que pode ser adequada a utilização dos BC's para melhoria de solos ácidos e alcalinos, controlando a temperatura de pirólise. O aumento do pH foi associado à perda progressiva da superfície ácida dos grupos funcionais nos estudos de Reeves et al. (2007).

Os valores de CTC foram superior no BC-C com 11,86 cmol_c kg⁻¹, seguido pelo BC-L com 10,3 cmol_c kg⁻¹ (Tabela 1). Estes dados foram

superiores aos identificados por Song e Guo (2012) nos BC's de casca de amendoim e pinho a 500 °C, com valores de 4,5 e 6,0 cmol_c kg⁻¹, respectivamente.

A maioria dos elementos analisados (nutrientes ou contaminantes) concentrou no BC, em relação à matéria-prima original (Tabela 2). Em relação às biomassas, o eucalipto apresentou menores concentrações dos elementos, sendo apenas o Ca e o Mn superior ao bagaço de cana-de-açúcar e ao lodo de esgoto. Os elementos mais abundantes no bagaço de cana-de-açúcar foram P, K, Mg, Zn, Cu, Si e Al. Já o lodo de esgoto apresentou elevadores teores de P (46 g kg⁻¹), Fe (19.498 mg kg⁻¹), Zn (448,2 mg kg⁻¹) e Cu (460 mg kg⁻¹) e também concentrações significativas de Al (83,5 g kg⁻¹), Ni (31,2 mg kg⁻¹), Cr (55,8 mg kg⁻¹) e Pb (65,54 mg kg⁻¹). Deste modo, esses valores foram próximos ao encontrado por Mellis (2006) que identificou valores para P (13,8 a 26,9 g kg⁻¹), Cu (379 a 2.404 mg kg⁻¹) e menores para Zn (683 a 4327 mg kg⁻¹), Pb (119 a 835 mg kg⁻¹) e Cr (1.545 a 2.227mg kg⁻¹) em lodo de esgoto. Dessa maneira, os resultados são semelhantes aos identificados na literatura, que demonstram a aplicabilidade desse material para uso agrícola devido aos altos teores de nutrientes.

Tabela 2. Concentração dos elementos nas matérias primas e nos biocarvões de bagaço cana-de-açúcar, eucalipto e lodo de esgoto pirolisado a 500 °C

Elementos	Bagaço de cana-de-açúcar		Casca de eucalipto		Lodo de esgoto	
	Matéria-prima	Biocarvão	Matéria-prima	Biocarvão	Matéria-prima	Biocarvão
Al (g kg ⁻¹)	5,5±0,8	36 ±3	0,29±0,06	2,6±0,3	43±1	83±3
Ca (g kg ⁻¹)	2,3±0,3	12±0,6	5,7 ±0,5	17±0,9	4,9±0,3	10±1
K (g kg ⁻¹)	5,5±0,3	39±1	5,3±0,4	26±0,1	1,2±2	0,76±0,1
Mg (g kg ⁻¹)	1,5±0,1	9,1±0,5	0,91±0,03	17±1	0,75±0,2	1,2±0,2
P (g kg ⁻¹)	2,9±0,8	1,6±0,5	5,2±0,3	11±0,8	46±1	96±2
S (g kg ⁻¹)	ND	6,2±0,4	ND	4,1±0,6	2,2±0,1	23±1
Co (mg kg ⁻¹)	ND	2,5±0,2	ND	ND	4,5±0,5	3,7±0,1
Cr (mg kg ⁻¹)	ND	7,2±0,5	ND	ND	55±2	69±2
Cu (mg kg ⁻¹)	13±0,3	93±3	1,5±0,02	64±1	460±21	375±15
Fe (mg kg ⁻¹)	1402±2	1.410±7	137±8	1.590±4	19.498±23	26.113±23
Mn (mg kg ⁻¹)	100±4	ND	132±2	68±4	85±9	167±5
Ni (mg kg ⁻¹)	3,1±0,6	9,5±0,3	4,4±0,5	9,7±0,7	31±1	17±1
Pb (mg kg ⁻¹)	ND	8,8±0,7	ND	4,3±0,4	67±11	30±1
Si (mg kg ⁻¹)	1.495±25	1.356±4	107±11	724±2	1.266±32	ND
Zn (mg kg ⁻¹)	40±2	133±5	14±1	363±13	448±27	480±7

Média (n = 3) ± desvio padrão; ND: não detectado.

Quando se avalia a diferença dos elementos nos BC's comparados, as concentrações iniciais dos elementos nas matérias primas, houve um comportamento diferenciado, sendo que os teores aumentaram e outros diminuíram durante o processo de pirólise. Em todos os BC's o Ca, Mg e Al apresentaram concentrações muito superiores em relação a matéria-prima. O bagaço de cana-de-açúcar apresenta concentração maior de P comparados ao BC e o de Fe e Si foram menos afetado com a pirólise. O BC-E teve as maiores concentrações dos elementos comparados às originárias das cascas de eucalipto.

Essa variabilidade dos micronutrientes e concentração de alguns elementos estão correlacionados aos componentes das biomassas precursoras. A lignina, celulose e hemicelulose estão associadas às paredes celulares e espera-se que durante a termodecomposição os compostos produzidos e volatizados pudessem transportar mais nutrientes, como K, Mg e Ca associados à lignina (Chan e Xu, 2009).

O BC-L apresentou uma redução na concentração de K, Cu, Co, Ni e Pb em relação ao lodo de natura. O Ni e Pb tiveram redução de aproximadamente 50% da concentração inicial da matéria-prima. Os elevados teores de nutrientes contidos no BC-L podem ser benéficos se aplicados ao solo, no entanto é preciso cuidado devido aos elementos tóxicos. As concentrações dos metais tanto do lodo de esgoto quanto do BC produzidos a partir dele estavam abaixo dos teores médios de lodo de esgoto encontrados no Brasil em mg kg^{-1} é de Cr (545-2.227); Cu (379-2404), Fe (34.954-170.955); Mn(54-80); Ni (378- 1331); Pb (119-835) e Zn (683-4.327) (Oliveira, 2003).

Huanliang et al. (2013) relataram que as amostras de BC produzidas de lodo de esgoto apresentaram altas concentrações de Cu, Zn, Cr e Ni. Já Singh et al. (2010) identificaram que os elementos-traços estavam bem abaixo dos níveis de investigação ($< 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, torna-se necessário melhor avaliação na quantificação destes metais, principalmente no que se refere aos extratores utilizados, já que podem estar subestimando essas concentrações. Considerando que nos estudos de Singh et al. (2010) e Hossain et al. (2011), os métodos de digestão consistiram na mistura de ácido perclórico e ácido nítrico utilizado para determinar o conteúdo total dos elementos-traços pode não fornecer os valores totais, especialmente para as

BC's à base de lodo de esgoto que contem uma elevada fração mineral inorgânica.

As concentrações dos metais pesados obtidas no presente estudo estão muito abaixo dos valores limítrofes estabelecidos pela Resolução Conama 375 para uso agrícola, o que torna os BC's avaliados seguros para aplicação ao solo em relação aos elementos Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Cr e Pb. O processo de pirólise, em geral, aumentou a concentração dos elementos potencialmente tóxicos, mas para valores ainda baixos, mesmo no caso do lodo de esgoto. Vale destacar que a pirólise pode eliminar organismos patogênicos e componentes orgânicos, os quais têm impacto negativo, sobretudo na utilização do lodo de esgoto em áreas agrícolas.

3.1. Caracterização dos Biocarvões por DRX, FTIR e MEV

Na difratometria do BC-C a 350 °C foi possível detectar picos da caulinita (7.14; 3.58; 2.34 Å), quartzo (3.33; 4.27; 2.28 e 1.82 Å) e hematita (1.44 e 1.83 Å), já no mesmo BC a 500 °C, só foi identificado o quartzo. Os BC's de eucalipto (350 e 500 °C) foram essencialmente amorfos. No estudo de Song e Guo (2012), os BC's de eucalipto apresentam picos de calcita, dolomita e silvita. Os difratogramas das amostras de BC de lodo de esgoto a 350° e 500°C foram bem semelhantes e apresentaram picos característicos da caulinita (7.10; 4.32; 3.56; 2.32 Å); goethita (3.38; 4.20; 2.45; 2.14 Å); calcita (3.80, 2,28 e 2.10 Å) e quartzo (4.36; 3.34 Å) (Figura 1). Percebe-se uma influência dos componentes do solo nos materiais da cana-de-açúcar e lodo de esgoto e isso contribuem para uma maior concentração de elementos e uma significativa diferença na solubilidade dos metais. Singh et al. (2010) identificaram silvinita, quartzo e calcita em BC's à base de esterco de galinha e no BC de lodo, a calcita foi a predominante fase cristalina e um pico de pequena intensidade de caulinita também foi identificada.

A carbonização é um processo que envolve o aumento de estruturas aromáticas e a polimerização, podendo contribuir também para o poder de retenção de metais na estrutura do BC. A estrutura molecular da radiação do infravermelho foi semelhante nos BC's produzidos, com número de ondas de 3600, 2360, 1700, 1600, 1300, 1200 e 1030 cm^{-1} característico das ligações C=C, C=O e C-O (Figura 2).

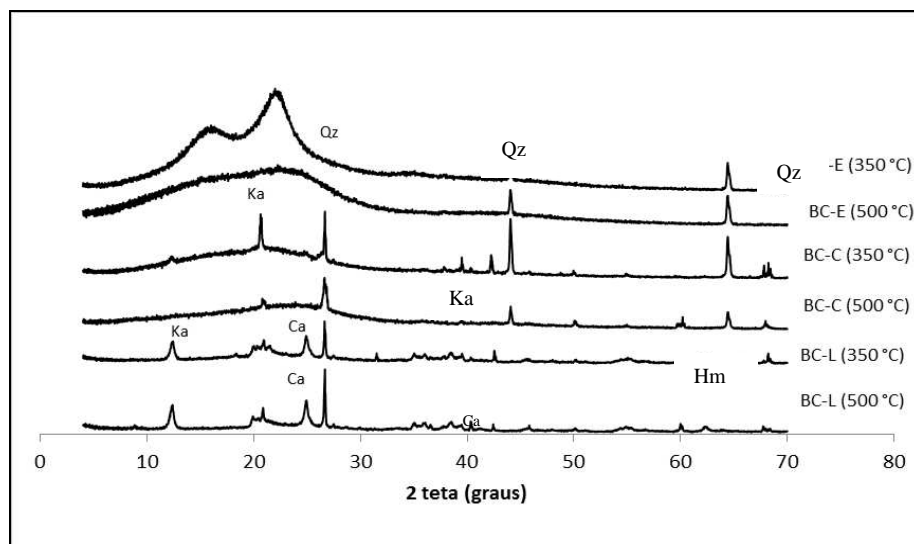


Figura 1. Difratoograma de raios X dos biocarvões de eucalipto (BC-E), bagaço de cana-de-açúcar (BC-C) e lodo de esgoto (BC-L) produzidos a 350 °C e 500 °C. Legenda: Qz: quartzo; Ca: calcita; Ka: caulinita e Hm: hematita.

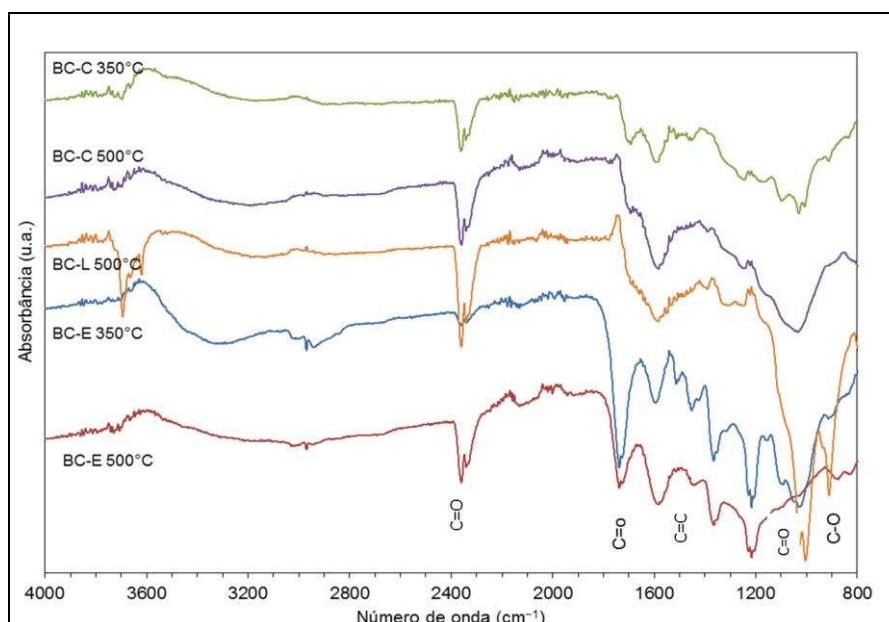


Figura 2. Espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier dos biocarvões de eucalipto (BC-E), bagaço de cana-de-açúcar (BC-C) e lodo de esgoto (BC-L) produzidos a 350 °C e 500 °C.

No BC-C a 350 °C houve maior absorbância entre 1700 e 1740 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupo carboxílico (C=O) e das ligações moleculares C=C dos compostos aromáticos (1600 a 1475 cm^{-1}), comparada ao mesmo BC produzido a 500 °C. Na temperatura de 500 °C foi identificada a vibração molecular de C=O que caracteriza o grupo das cetonas (2300 cm^{-1}). Outras vibrações de alongamento presentes nestas amostras são de 1300 a 1000 cm^{-1} atribuídas às ligações C-O e C-H, indicando as formações do grupo

álcool e ésteres e vibrações típicas dos grupos aromáticos. Keiluweit et al. (2010), em estudos de BC de madeira e gramínea, identificaram o alongamento da vibração 1600 cm^{-1} da ligação C=C do grupo aromático como característica dominante desses materiais. A maior evidência de C aromático é fornecida pelo estiramento dos anéis heterocíclicos de CH e N/O.

No BC-E o número de onda correspondente à maior absorbância foi de 2300 cm^{-1} da ligação C=O do grupo cetona e do estiramento dos grupos aromáticos (1600 a 1475 cm^{-1}). Observa-se que essas ligações tornaram-se menos evidentes no mesmo BC a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nas amostras de BC's de lodo de esgoto produzidas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram identificadas o número de onda: 1600 cm^{-1} , atribuída ao grupo aromático C=C; 2400 cm^{-1} do grupo cetonas C=O e próximo de 1000 cm^{-1} da ligação C-O do grupo álcool e éter. Na amostra de BC a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi possível observar o estiramento entre 3700 a 3600 cm^{-1} das ligações O-H que pode pertencer aos grupos fenol, álcool, ácidos carboxílicos e a água.

Os grupos funcionais dos ácidos carboxílicos são capazes de reagir com cátions em soluções aquosas, ao passo que os compostos aromáticos e alifáticos tornam os BC's mais recalcitrantes. A estabilidade e a recalcitrância do BC, uma vez incorporado no solo, pode contribuir a longo prazo para a retenção de água e nutrientes no solo. No entanto, os grupos funcionais ácidos, especialmente o carboxílico, podem aumentar consideravelmente após a oxidação do BC no solo (Cheng et al., 2006).

É possível identificar na microscopia eletrônica de varredura realizada nos BC's uma diferença no arranjo estrutural como tamanhos de partículas e feições morfológicas que são relacionadas à matéria-prima (Figura 3). O BC-C possui estrutura alongada, com superfície irregular relacionada aos corpos silicosos. No BC-E produzido a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ é possível identificar a morfologia da estrutura do xilema da madeira e a textura desuniforme com porosidade anelar. Nessa temperatura, ocorrem alterações na morfologia da madeira já que a partir de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia a degradação térmica dos polímeros como a celulose, hemicelulose e lignina e a redução de 70 % da sua massa original, alterando assim suas propriedades mecânicas (Figueroa e Moraes, 2009). O BC-L produzido a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ possui estrutura maciça com dimensões variadas e presença de minerais, constituídos pelos elementos C, O, Al, Si, Fe e Ca, conforme visto anteriormente na difratometria.

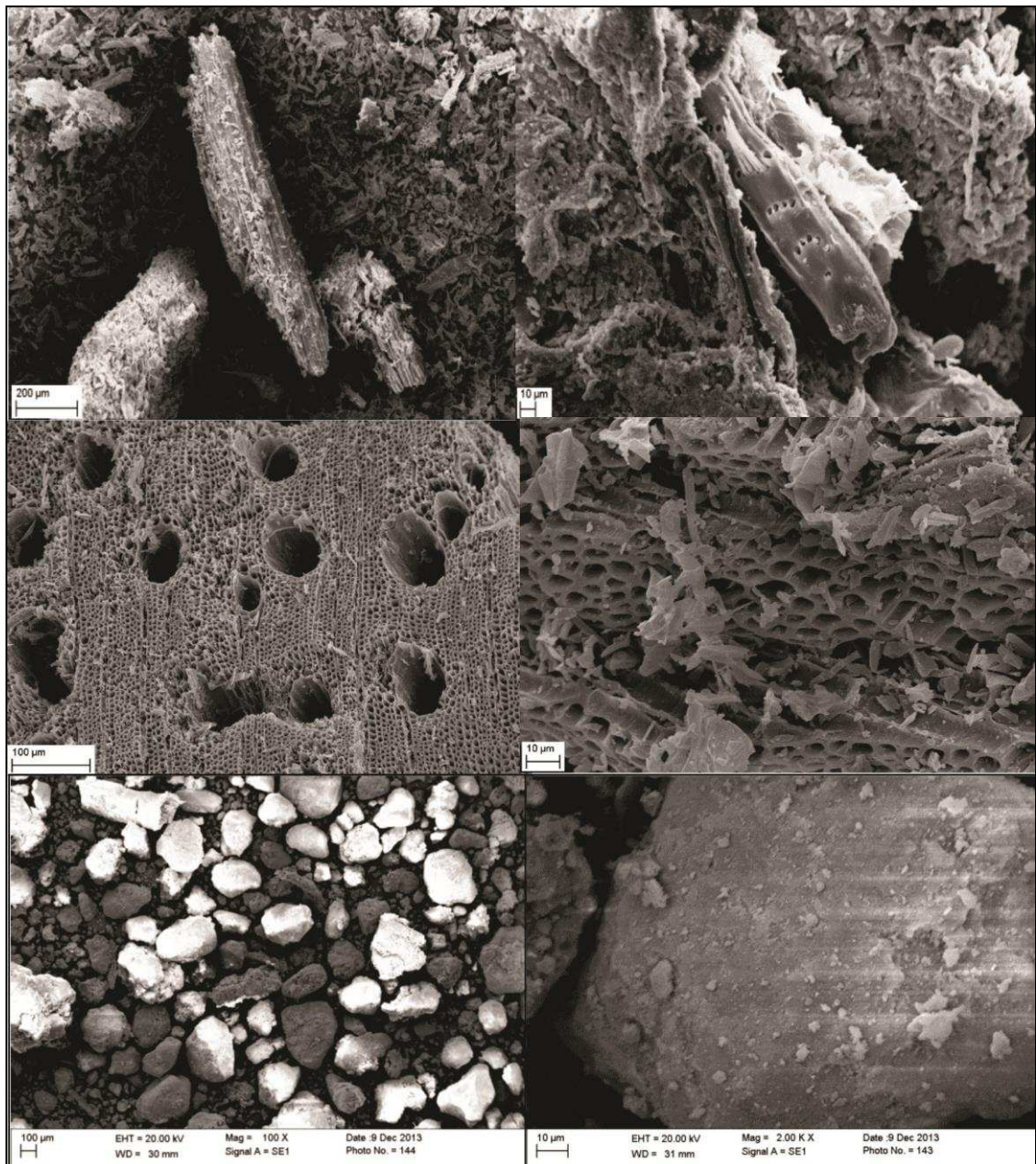


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de biocarvão (BC) produzidos a 500 °C de bagaço de cana-de-açúcar na escala de 200 μm e 10 μm (A), de eucalipto na escala de 100 μm e 10 μm (B) e lodo na escala de 100 μm e 10 μm.

Algumas matérias-primas de biomassa e as condições de processamento são os principais fatores que determinam a distribuição de tamanho de poros em BC, e, portanto, sua superfície total. Durante a decomposição térmica da biomassa ocorre a perda de massa pelos voláteis orgânicos, deixando para trás vazios, que formam uma extensa rede de poros (Song e Guo, 2012). A área do poro de madeira derivado do carvão vegetal

pode variar de aproximadamente $10 \mu\text{m}^2$ ($3,56 \mu\text{m}$) a aproximadamente $3000 \mu\text{m}^2$ ($62 \mu\text{m}$), dependendo da espécie do qual é derivado (Keech et al., 2005).

3.2. Extração de Metais em Meio Ácido dos Biocarvões

A extração dos metais em meio ácido avalia o grau de disponibilidade destes elementos em condições de acidez e também a recalcitrância dos diferentes BC's, contribuindo para a avaliação da retenção de C e dos elementos que possam contribuir para a fertilidade dos solos e os aspectos ambientais, como retenção de elementos fitotóxicos.

A extração ácida dos elementos químicos com HNO_3 , em concentrações crescentes, nos BC's produzidos a 500°C ocorreu de forma distinta. Nas curvas de extração do Ca, Mg, K, P, S, Al, Fe, Zn e Cu verificou-se que houve maior extração desses elementos à medida que se aumentou a concentração do HNO_3 . Entretanto, quando se avalia a extração apenas com água deionizada, também houve liberação de Ca, P, Mg, K, S, Cu e Zn nas amostras de BC-L e BC-C (Figura 4). Dessa maneira, o Zn, S e K tiveram liberação de 12 %, 11 % e 8 %, respectivamente, e os outros elementos próximos de 3 % do teor total apenas com água deionizada (Tabela 2).

O BC-L apresentou, de uma forma geral, maior extração dos elementos, quando comparado aos demais BC's. O K, P, Fe, Zn e Cu tiveram total liberação na concentração de 1 mol L^{-1} de HNO_3 . O Ca, Mg e S apresentaram liberação a partir de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , sendo superior a 50 % do teor total contido da amostra ($10,2$; $1,1$ e $23,8 \text{ g kg}^{-1}$). Este biocarvão possui características muito diferenciadas no que se refere as maiores concentração dos elementos, mineralogia composta por caulinita, goethita e calcita; alta CTC, um pH mais ácido e uma maior relação O/C maior que indica mais grupos funcionais em relação aos biocarvões das biomassas. Estes fatores influenciaram na carga de superfície e gerando compostos entres os grupos funcionais e os minerais liberando mais elementos nestas condições ácidas.

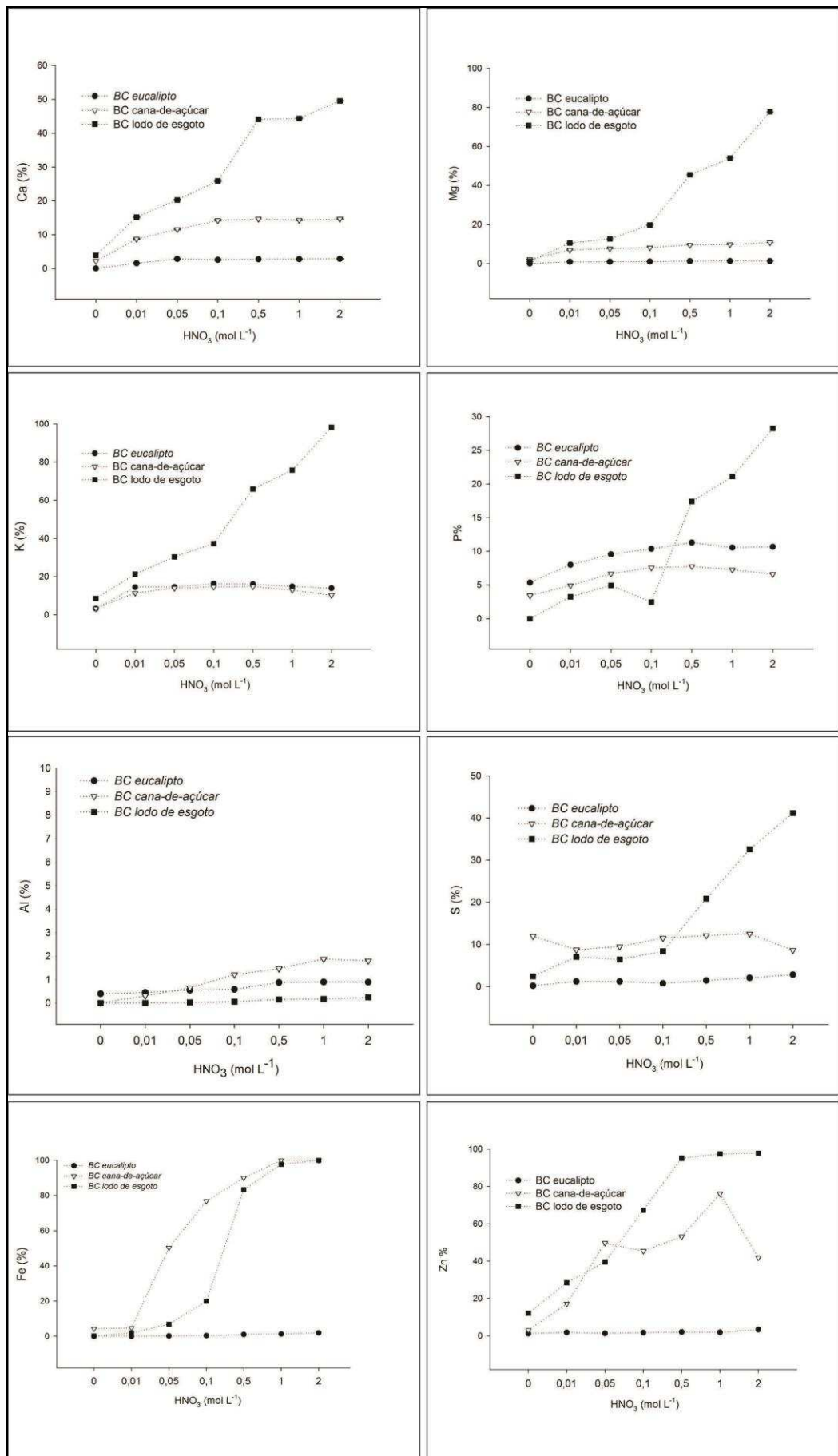


Figura 4. Extração dos elementos químicos Ca, Mg, K, P, Al, S, Fe e Cu das amostras de biocarvões (BC) de bagaço cana-de-açúcar, eucalipto e lodo de esgoto produzidos a 500 °C.

Em relação ao BC-C, este apresentou extração total de Fe, Zn e Cu na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , sendo a liberação crescente a partir de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, o que evidencia que em uma situação de acidez esses elementos são liberados para a solução. Os outros elementos foram pouco solubilizados em ácido, sendo o Ca, K, P e S maiores, próximos a 10 % do total e mantendo-se constante com o aumento da concentração de HNO_3 . Assim como o BC-L, a concentração mais elevada dos elementos químicos comparado ao BC-E, os minerais presentes (caulinita e hematita), alta CTC e pH mais alcalino influenciaram nas reações de liberações dos nutrientes e contaminantes destes materiais em meio ácido.

A liberação dos elementos químicos no BC-E foi muito baixa, mesmo elevando as concentrações do HNO_3 . As maiores liberações foram de P, K, Al, menos de 10 % da concentração total com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , mantendo-se constante com o aumento da concentração ácida. Essa baixa extração representa um poder de retenção dos elementos químicos neste BC-E, seja devido às baixas concentrações dos nutrientes neste material, a mineralogia amorfa e estrutura mais recalcitrante. Outro fator importante é a presença dos grupos alifáticos (carboxílicos e cetonas) que podem interagir com os cátions e H^+ da solução ácida.

Os BC's apresentaram altos teores de Zn e Cu, mas a extração destes elementos ocorreu apenas no BC-C e BC-L. A liberação de Zn e Cu foi total no BC-L, 480 mg kg^{-1} e 375 mg kg^{-1} , respectivamente. Já no BC-C houve a liberação para a solução de 15 % do total de Zn da amostra com a concentração mais baixa de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e em condição de maior concentração do ácido (1 mol L^{-1}) chegou a 76 % do total que é de 133 mg kg^{-1} . O Cu no BC-C começou a ser solubilizado para a solução a partir de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , atingindo liberação total na concentração de 1 mol L^{-1} . Da mesma forma que ocorreu para os macronutrientes, o BC-E apresentou baixa solubilidade, não liberando Cu para a solução e para o Zn houve uma pequena liberação, próximo a 10 % do teor total (363 mg kg^{-1}) (Figura 5). Estes micronutrientes apresentaram maiores solubilidade comparados aos Ca, Mg, P e K mesmo em condições de baixa acidez. Dessa maneira, em condições ácidas, esses elementos já começam a ser liberados para a solução.

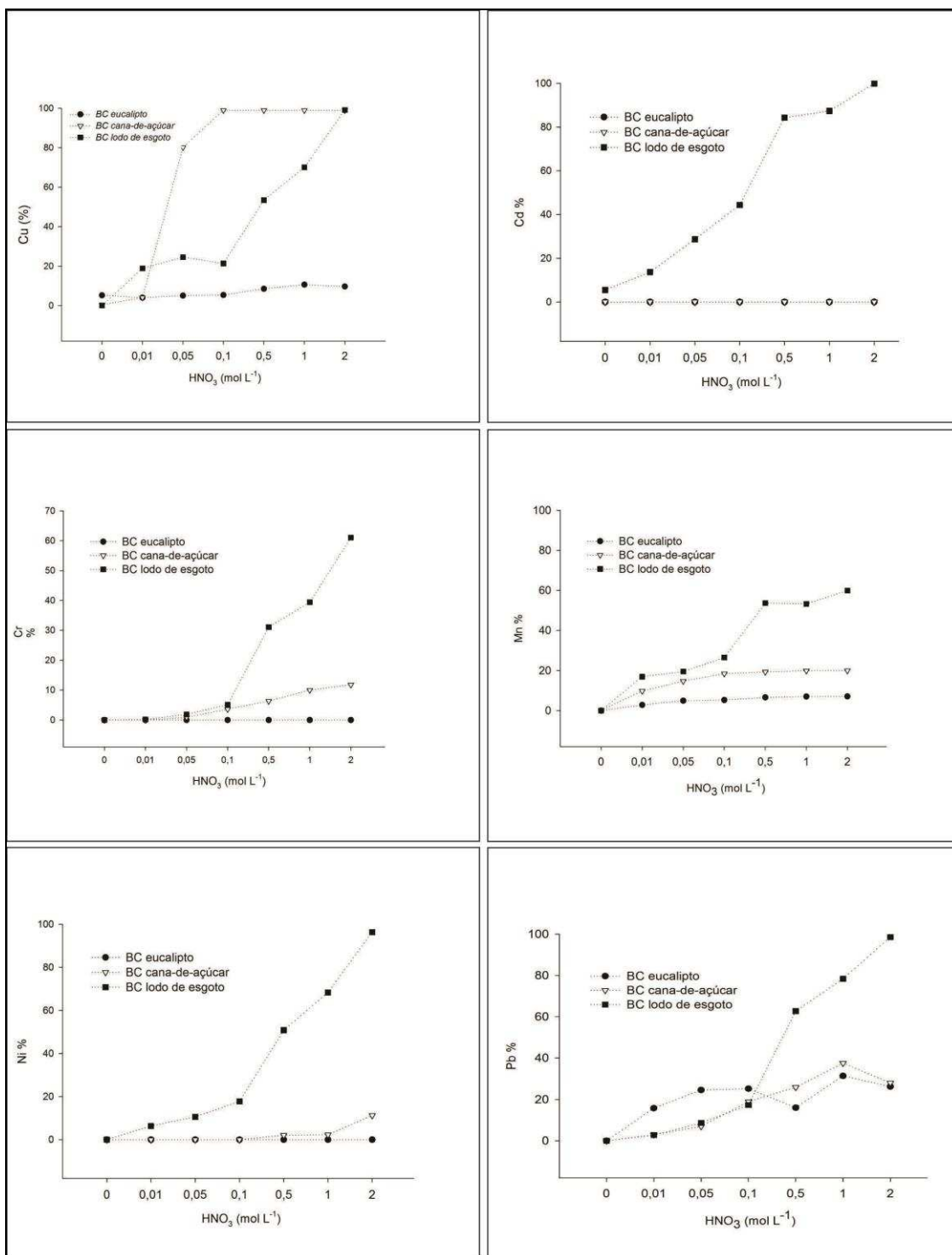


Figura 5. Extração dos elementos Cu, Cd, Cr, Mn, Ni e Pb nas amostras de biocarvões (BC) de bagaço de cana-de-açúcar, eucalipto e lodo de esgoto produzidos a 500 °C.

A liberação do Mn foi próxima a 50 % do total e foi constante mesmo com incremento de 0,5 para 2 mol L⁻¹ de HNO₃. O Co foi quantificado apenas no BC-L, apresentando extração a partir de 0,01 mol L⁻¹ de HNO₃, chegando a 80 % do total na concentração de 2 mol L⁻¹. No que se refere aos elementos

fitotóxicos, houve um crescente aumento na liberação destes elementos para a solução à medida que a concentração de HNO_3 aumentou. O Pb e o Cr foram extraídos quase totalmente com HNO_3 2 mol L^{-1} . O Pb, altamente poluente e tóxico, teve uma liberação de 50 % no BC-E e 39,5 % no BC-C, sendo disponibilizado em reação com 0,01 mol L^{-1} de HNO_3 . Já no BC-L, o Cd foi totalmente liberado para a solução e o Pb e Cr foram próximo do total com HNO_3 (2 mol L^{-1}) (Figura 5). Deste modo, em situações ácidas, esses metais são extraíveis, o que se torna necessária um controle da aplicação destes materiais no ambiente para evitar contaminação dos solos e dos recursos hídricos.

4. CONCLUSÕES

– A pirólise destes resíduos estudados é uma forma de gestão e manejo destes materiais já que reduz significativamente seu volume e peso residual e ainda pode contribuir para melhorias nos solos devido as concentrações significativas de C e dos nutrientes.

– O biocarvão de lodo de esgoto apresentou uma diversidade de nutrientes que podem ser biodisponíveis e contribuir para uma melhoria na fertilidade do solo.

– O risco ambiental da aplicação do biocarvão derivado de lodo de esgoto pode ser baixo e minimizado com temperatura de 500 °C de pirólise já que reduz os elementos tóxicos e elimina os compostos orgânicos e organismo patogênicos;

– Os elementos-traços foram totalmente extraíveis em condições ácidas em todos os biocarvões, com destaque para o BC-L, podendo ser uma fonte de poluição se não forem aplicados em condições controladas.

– O BC de eucalipto possui maior estabilidade química, o que faz com que sua capacidade de liberação dos elementos químicos seja baixa, o que pode ser altamente benéfico no ambiente ao reter os íons, mesmo em condições ácidas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amaral Sobrinho, N.M.B.; Costa, L.M.; Oliveira, C.; Velloso, A.C. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 16: 271-276, 1992.
- Browne, F.L. Theories of the combustion of wood and its control. Madison, A Survey of the Literature, FPL - Forest Products Laboratory, 1958, 68p.
- Byrne, C.E.; Nagle, D.C. Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon*, 35:259-266, 1997.
- Caballero, J.A.; Front, R.; Marcilla, A.; Conesa, J.A. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40: 433-450, 1997.
- Chan, K.Y.; Xu, Z.H. 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.
- Chen. P.Y. Table of key lines in x-ray powder diffraction patterns of mineral and clays and associated rocks. Indiana: Bloomington. Department of Natural Resources Geological Survey Occasional Paper, 1977. 65p.
- Cheng, C.H.; Lehmann, J.; Thies, J.E.; Burton, S.D.; Engelhard, M.H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, 37:1477-1488, 2006.
- Demirbas, A. Determination of calorific values of biochars and pyroils from pyrolysis of beech trunkbarks, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72: 215-219, 2004.
- Figuroa M.J.M; Moraes, P.D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. *Ambiente Construído*, 9:157-174, 2009.
- Garcia-Perez, M.; Wang, X.S; Shen, J.; Rhodes, M.J.; Lee, W.J; Li, C.Z. Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. Effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 1846-1854, 2008.
- Gaskin JW.; Steiner, C.; Harris, K.; Bibens, B. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochars for agricultural use. *Transactions of the Asabe*, 51: 2061-2069, 2008.
- Glaser B.; Haumaier L.; Guggenberger G.; Zech W. The Terra Preta phenomenon - a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*. 88: 37-41, 2001.
- Gray, M.; Johnson, M.G.; Dragila, M. I.; Kleber, M. Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy*, 61, 196-205, 2014.

Hossain, M.K.; Strezov, V.; Ziolkowski, A.; Peter, F.N. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92: 223-228, 2011.

Huanliang, L.; Shizhong, W.; Luwen, Z.; Yuxi, Y.; Rongliang, Q. Characterization of sewage sludge-derived biochar from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102: 137-143, 2013.

Hwang, I.H.; Ouchi, Y.; Matsuto, T. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. *Chemosphere*, 68: 1913-1919, 2007.

Jindarom, C.; Meeyoo, V.; Kitiyanan, B.; Rirksomboon, T.; Rangsunvigit, P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, 133: 239-246, 2007.

Keech, O.; Carcaillet, C.; Nilsson, M.C. Adsorption of allelopathic compounds by wood-derived charcoal: The role of wood porosity. *Plant and Soil*, 272: 291-300, 2005.

Keiluweit, M.; Nico, P.S.; Johnson, M.G.; Kleber, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, 44: 1247-1253, 2010.

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*. San Diego, 112: 103-143, 2011.

Lehmann, J.; da Silva, J.; Steiner, C.; Nehls, T.; Zech, W.; Glaser, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, 249: 343-357, 2003.

Lehmann, J.; Liang, B.; Solomon, D.; Lerotic, M.; Luizão, F.; Kinyangi, J.; Schäfer, T.; Wirrick, S.; Jacobsen, C. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: application to black carbon particles. *Global Biogeochemical Cycles*, 19, 2005.

Lehmann, J. Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5: 381-387, 2007.

Madari, B. E.; Ferreira, T.J.; Novotny, E.H.; Milori, D.M.B.; Neto, L.M.; Benites, V.M. Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo. In: Teixeira, W. G. et al. *As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus: EMBRAPA Amazônia Ocidental, 2009. p. 174-18.

Matteson, G.C.; Jenkins, B.M. Food and processing residues in California: Resource assessment and potential for power generation. *Bioresource Technology*, 98: 3098-3105, 2007.

- McBeath, A.V.; Smernik, R.J. Variation in the degree of aromatic condensation of chars. *Organic Geochemistry*, 40, 1161-1168, 2009.
- Mellis, E. Adsorção e Dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodo de esgoto. Universidade de São Paulo: Piracicaba, 2006 (tese de doutorado).
- Mendonça, E.S.; Matos, E.S. *Matéria orgânica do solo: métodos de análise*. Editora UFV, 2005. 107p.
- Nguyen, B.T.; Lehmann, J., Hockaday, W.C.; Joseph, S.; Masiello, C.A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environmental Science & Technology*, 44: 3324–3331, 2010.
- Oliveira, J.B.; Mendes, M.G.; Gomes, P.A.G. Produção de carvão vegetal – aspectos técnicos. In: *Produção e utilização de carvão vegetal*. CETEC, 59-74, 1982.
- Oliveira, C.; Amaral, N.M.B.C.; Mazur, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, 27: 171-181, 2003.
- Reeves, J.B.; McCarty, G.W.; Rutherford, D.W.; Wershaw, R.L. Near infrared spectroscopic examination of charred pine wood, bark, cellulose and lignin: implications for the quantitative determination of charcoal in soils. *J. near Infrared Spectroscopy* 15, 307–315, 2007.
- Singh, B.; Bhupinder, P.S.; Cowie, A.L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 48: 516–525, 2010.
- Song, W.; Guo, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94: 138-145, 2012.
- Uchimiya, M.; Chang, S.C.; Klasson, K.T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 432–441, 2011.
- Zhang, L.; Chunbao, C., Xu, Pascale, C. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*. Elsevier, 51:969–982, 2010.

CAPÍTULO 2 - SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO POR BIOCARVÕES DERIVADOS DE RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR, EUCALIPTO E LODO DE ESGOTO

RESUMO

Biocarvões produzidos a partir de diversos materiais têm sido proposto como sorvente de contaminantes inorgânicos e orgânicos e podem ter uma contribuição para diminuir a poluição dos solos e recursos hídricos. O objetivo deste trabalho é avaliar a sorção e dessorção de Cd e Pb em biocarvões produzidos a partir de resíduos de cana-de-açúcar, eucalipto e lodo de esgoto pirolisados a 500 °C. Os biocarvões foram caracterizados quimicamente e para o experimento de sorção foram adicionados 20 mL de solução de CaCl_2 (0,01 mol L^{-1}), contendo doses crescentes de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Nos resíduos remanescentes foram adicionados solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para a dessorção dos metais. A capacidade de sorção máxima dos biocarvões foi maior para Pb em comparação ao Cd. A Q_{max} seguiu a seguinte ordem para Pb: BC-C > BC-L > BC-E e para Cd seguiu a ordem inversa: BC-E > BC-L > BC-C. A dessorção de Pb foi muito baixa em todos os BC's, enquanto que a de Cd chegou a 77% no BC-E e 45% no BC-C.

Palavras-chaves: biocarvão, sorção, dessorção.

ABSTRACT

Biochars produced from different materials has been proposed as sorbents of inorganic contaminants. The aim of this study is to evaluate the sorption and desorption of Cd and Pb in biochars produced from waste of sugarcane, eucalyptus and pyrolised sewage sludge to 500° C. The biochars were characterized chemically and for the sorption experiment were added 20 mL of CaCl_2 (0.01 mol L^{-1}) solution, containing increasing doses of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ separately, in 1 g of biochar (BC), by adjusting the pH to 5,5. In the remaining wastes were added 20 mL of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L^{-1} solution for the desorption of metals. The maximum sorption capacity (Q_{max}) of biochars was

higher for Pb in comparison to Cd. The Qmax followed the next order for Pb: BC-C > BC-L > BC-E and for Cd followed the inverse order: BC-E > BC-L > BC-C. The desorption of Pb was very low in all BC's while Cd reached 67% in BC-E and 45% the BC-C.

Keywords: biochar, sorption, desorption.

1. INTRODUÇÃO

Os impactos das atividades humanas estão no bojo das discussões sobre as mudanças climáticas e, principalmente, na manutenção da qualidade ambiental do Planeta. Esses impactos vêm esgotando os recursos naturais do Planeta e produzindo impactos ambientais de grandes proporções, como considerável aumento na emissão dos gases de efeito estufa (GEE) e também dos níveis de contaminantes no ambiente. Diante disso, atualmente, alguns estudos têm demonstrado o potencial de aproveitamento de resíduos florestais e orgânicos, como lodo de esgoto, bagaço e palha de cana de açúcar em biocarvões como forma de sequestrar carbono nos solos e atuarem como fertilizantes e condicionadores dos solos (Matteson e Jenkins, 2007; Zhang et al., 2010).

A aplicação de biocarvão ao solo pode aumentar o rendimento das culturas, reduzir a lixiviação de nutrientes e estimular a atividade microbiana (Singh et al., 2010). As adições de biocarvão ao solo também influenciam as propriedades químicas do solo, como pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica (CTC) e retenção de nutrientes (Amonette e Joseph, 2009) e, conseqüentemente, a eficiência de sorção de metais (Uchimiya et al., 2010; Trakal et al., 2011). O biocarvão possui alta superfície específica e grande porosidade, o que lhe confere a capacidade de interagir com os componentes do solo, de reter umidade bem como aumentar a estabilidade de agregados de solos (Piccolo et al., 1990).

O biocarvão produzido a partir de resíduos tem sido um método promissor para remover metais pesados devido a sua acessibilidade, baixo custo e características químicas (Chen et al., 2011; Yang e Jiang, 2014). O biocarvão é geralmente obtido em temperaturas baixas abaixo de 500 °C e as frações carbonizadas e não carbonizadas determinam o seu comportamento de

sorção. As propriedades de retenção dependem principalmente da fonte de biomassa utilizada e da temperatura de pirólise empregada (Keiluweit et al., 2010; Uchimyia et al., 2011).

Estudos recentes mostram o potencial do biocarvão em reter metais em solos contaminados e também como sorvente de contaminantes orgânicos (Beesley e Marmiroli, 2011) e inorgânicos (Xu et al., 2014), desempenhando um papel importante no controle de poluentes orgânicos no ambiente. Além disso, estudos indicam que o biocarvão pode contribuir de forma significativa para a imobilização de metais como o Cd, Zn e Pb no solo (Cao et al., 2009; Beesley et al., 2010). A biodisponibilidade de Cd, Pb, Tl, e Zn em uma mina de rejeitos diminuiu após a adição de biocarvão derivado de resíduo de ameixa (Fellet et al., 2011). Jiang et al. (2012) demonstraram que houve maior adsorção de Pb pela adição de biocarvão derivado de palha de arroz no solo. O biocarvão apresenta também grande capacidade de remover Cu, Pb e Cd em soluções (Mohan et al., 2006; Tong et al., 2011).

Os metais pesados no solo são estabilizados pelos processos de adsorção e precipitação e têm sido amplamente pesquisados. No entanto, uma sistemática compreensão química dos metais pesados em relação aos biocarvões, solos e plantas ainda é necessária. Apesar das diferenças físico-químicas significativas entre biocarvão derivado de plantas e outros materiais, o processo de sorção de metais pesados ocorre predominantemente via troca, através da desprotonação dos grupos funcionais e a ligação C-metal (Jiang et al., 2012).

O biocarvão pirolisado de lodo de esgoto vem recebendo cada vez mais atenção devido à grande quantidade de nutrientes e de C e mostrou-se eficaz para remover contaminantes residuais da água (Smith et al., 2010) ou para melhorar a fertilização do solo (Hossain et al., 2011). Essa função do biocarvão como adsorvente vem sendo relatado como sendo um método promissor para a eliminação de metais pesados a partir de solução aquosa, devido à sua disponibilidade abundante, baixa custo e às favoráveis características físicas e químicas da superfície (Lu et al., 2012). Dessa maneira, este trabalho tem como objetivo avaliar a sorção e dessorção de Cd e Pb dos biocarvões produzidos a partir de resíduos de cana-de-açúcar, eucalipto e lodo de esgoto pirolisados a 500 °C.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os biocarvões (BC's) foram produzidos a partir de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar (BC-C), cascas de *Eucalyptus globulus* (BC-E) e lodo de esgoto (BC-L). Os bagaços de cana-de-açúcar foram coletados na Usina Jatiboca Açúcar e Álcool, localizada no município de Urucânia, Minas Gerais e as cascas de eucalipto foram disponibilizadas pelo Laboratório de Painéis e Energia da Madeira da Universidade Federal de Viçosa. As amostras de lodo de esgoto foram coletadas na unidade de tratamento do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) em Viçosa, Minas Gerais.

O bagaço de cana-de-açúcar e lodo de esgoto foram secos ao ar, moídos e passados em peneira com malha de 2 mm de abertura e as cascas de eucalipto foram cortadas em peças de 2 x 3 cm. O processo de pirólise foi realizado em forno tipo mufla com abertura na parte superior para saída dos voláteis. A temperatura de pirólise foi de 500 °C, com taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹ e tempo de permanência de 30 minutos. O material foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente para, em seguida, proceder à abertura da mufla.

2.1. Composição Química dos Biocarvões

Os teores de C, H e N dos biocarvões foram quantificados em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O), sendo o teor de O estimado por diferença. As amostras foram caracterizadas pela espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR) em pastilha de KBr. Os elementos químicos foram quantificados por ICP-OES, após incineração das amostras a 550 °C por 6 horas e posterior solubilização das cinzas em HNO₃ (2 mol L⁻¹)

O pH em água foi determinado na relação 1:10 mL e a CTC foi quantificada por meio de extração por acetato de amônio (NH₄OAc), adaptado de Songh & Guo (2012). Foram adicionados 40 mL de NH₄OAc 1 mol L⁻¹ em 0,5 g de BC, em triplicata, procedendo a agitação horizontal por 20 minutos e o BC retido no filtro lento foi lavado com 40 mL de NH₄OAc 1 mol L⁻¹, seguido por 90 mL de álcool propanol (dividido em três porções de 30 mL). Após essas lavagens, adicionaram-se 30 mL de KCl 1 mol L⁻¹, sendo completado com água

deionizado e agitado por 1 hora. O material foi novamente filtrado e no sobrenadante foi realizada a dosagem do N-NH_4^+ pelo método de Kjeldahl, e a titulação foi com ácido bórico.

2.2. Sorção de Cd e Pb pelos Biocarvões

Para o ensaio de adsorção de Cd e Pb, foi pesado 1 g das amostras de biocarvão de cana-de-açúcar, lodo de esgoto e eucalipto em tubo de polietileno e foram adicionados 20 mL de solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), com pH ajustado para 5,5 ($\pm 0,2$) por meio da adição de solução saturada de Ca(OH)_2 ($11,12 \text{ mmol L}^{-1}$). Em seguida, foram adicionadas, separadamente, as soluções de $\text{Pb(NO}_3)_2$ com concentrações equivalentes a 0; 50; 100; 200; 300; 400; 500 e 600 mg L^{-1} e de $\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com 0; 5; 10; 20; 50; 100; 200; 300 mg L^{-1} . Posteriormente, foram agitadas de forma horizontal e contínua por 72 horas em tubos de polietileno, sendo filtradas e o sobrenadante armazenado em geladeira até o momento da leitura. As concentrações de Cd e Pb nos extratos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica de chama e calculadas pela diferença entre a quantidade de metal adicionada e a quantidade remanescente na solução de equilíbrio. O pH foi ajustado em 5,5 conforme Kolodyn et al. (2012), onde a sorção de Cd e Pb tiveram um efeito significativo em biocarvão com pH entre 5,0 e 5,5.

Para a dessorção dos metais, os resíduos remanescentes do experimento de adsorção foram lavados com água deionizada e secos em estufa. Em seguida, procedeu-se a pesagem dos biocarvões para quantificar o material perdido. Após a secagem, foram adicionados 20 mL de solução de $\text{Ca(NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com pH ajustado em 5,5 com solução de Ca(OH)_2 $11,12 \text{ mmol L}^{-1}$, repetindo-se o mesmo procedimento da adsorção.

A partir das isotermas de adsorção foram ajustados os modelos de Langmuir e de Freundlich. A equação de Langmuir é dada pela expressão: $x/m = (abC)/(1 + aC)$, em que x/m é a concentração de Cd e Pb adsorvidos, em mg kg^{-1} ; “b” é a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Cd e Pb, em mg kg^{-1} ; “C” é a concentração de Cd e Pb na solução de equilíbrio (sobrenadante), em mg L^{-1} ; e “a” é a constante relacionada com a energia de adsorção dos elementos à amostra, em mg L^{-1} . A equação de Freundlich é expressa por: $x/m = kC^{1/n}$, em que “K” é o coeficiente de adsorção de Freundlich, em $\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$; “C”

é a quantidade de Pb e Cd na solução de equilíbrio; e “n” é a estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Composição Química dos Biocarvões

O conteúdo de C foi diferente nos biocarvões, sendo superior nos BC's de biomassas e menor no BC-L (20,9 %). Os biocarvões de biomassas possuem maiores teores de C e menores teores de cinzas. Os baixos valores de H/C e O/C no BC-E e no BC-C indicam maior estabilidade química do C com estruturas mais aromáticas. O BC-L possui um alto teor de cinzas (65,81%) e uma variação mineralógica superior aos demais biocarvões.

Todos os materiais apresentaram variações na composição elementar, bem como no valor de pH, variando de 5,21 a 7,07, dependendo da origem de cada BC. O valor de pH é, geralmente, um parâmetro muito importante durante o processo de sorção de metal e afeta não só a carga de superfície do adsorvente, como também a especiação de íons metálicos na solução (Lu et al., 2012). Os valores mais elevados de pH favorecem a desprotonação do grupo carboxílico presente na superfície e, assim, são criados sítios negativos nos biocarvões (Mohan et al., 2006).

Os valores de CTC foram distintos nos biocarvões, sendo mais elevada no BC-C, com 11,8 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, seguida pelo BC-L com 10,3 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Além disso, o BC-C possui maiores teores de Ca e Mg, enquanto no BC-L as concentrações de P, Al e Fe são muito elevadas, mas no que se refere aos cátions trocáveis, os valores são inferiores. O BC-E, de forma geral, possui uma concentração de nutrientes menores (Tabela 1).

Os valores de CTC obtidos no presente estudo estão próximos aos encontrados por Trakal et al. (2014), que variou entre 84 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ a 4,02 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ em biocarvões derivados de resíduos de cascas de nozes, palha de trigo, uvas e amexias. Inyang et al. (2010) identificaram em BC de bagaço de cana-de-açúcar, valores de CTC entre 11,9 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ e 14,30 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Já no estudo de Lu et al. (2012), em biocarvões de lodo de esgoto, o valor de CTC foi de 11,36 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Esses valores de CTC nos biocarvões estão relacionados com o conteúdo de grupos carboxílicos, a composição mineralógica e

elementar, principalmente pelos teores de K, Ca e Mg trocáveis (Harvey et al., 2011). Esses parâmetros podem afetar significativamente a sorção de metais nos biocarvões estudados.

Tabela 1. Composição química dos biocarvões estudados

	Biocarvão		
	Cana-de-açúcar	Eucalipto	Lodo de esgoto
Cinzas (%)	12,67	3,25	65,81
pH	7,07	5,65	5,21
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	11,86±0,11	4,77±0,46	10,39±0,75
C (%)	60,10	74,06	20,99
H (%)	2,69	2,41	0,88
N (%)	1,04	0,66	2,90
O (%)	36,17	22,87	70,75
Ca (g kg ⁻¹)	17 ±0,9	12±0,6	10,2±1
Mg (g kg ⁻¹)	17±1	9,1±0,5	1,19±0,2
K (g kg ⁻¹)	2,6±0,1	39±1	0,76±0,1
P (g kg ⁻¹)	11±0,8	1,61±0,5	96±2
Al (g kg ⁻¹)	2,6±0,3	36 ±3	83±3
Fe (mg kg ⁻¹)	1.590±4	1.410±7	26.113±23
Cu (mg kg ⁻¹)	64±1	93±3	375±15
Zn (mg kg ⁻¹)	363±13	133±5	480±7
Pb (mg kg ⁻¹)	4,3±0,4	8,8±0,7	30±1

Quando se avaliam as concentrações dos micronutrientes, o BC-L apresentou concentração elevada de Fe (26.113 mg kg⁻¹), Cu (375 mg kg⁻¹) e Zn (480 mg kg⁻¹). No que se refere aos elementos tóxicos, o Pb apresentou valores próximos a 30 mg kg⁻¹ para o BC-L. Conforme Resolução Conama 375, a concentração máxima permitida para Pb é de 300 mg kg⁻¹ para atender os requisitos mínimos de qualidade do lodo de esgoto ou produto derivado destinado à agricultura.

Em relação aos grupos funcionais, foram identificados cetonas, ácidos carboxílicos, éteres e fenólicos e compostos aromáticos no BC-E. No BC-C e no BC-L, identificaram-se os grupo cetonas, álcoois e éteres além dos compostos alifáticos e aromáticos.

3.2. Adsorção de Cd e Pb pelos Biocarvões

As isotermas de adsorção de Cd e Pb pelos biocarvões estudados são mostrados na Figura 1. Os dados ajustados indicam que os melhores ajustes foram obtidos pelo modelo de Langmuir, com valores de R^2 superiores aos obtidos pelo modelo de Freundlich (Tabela 2). A capacidade de adsorção máxima (Q_{max}) dos biocarvões variou entre as diferentes matérias-primas, sendo que o Pb apresentou maior capacidade de adsorção comparado ao Cd. O BC-C apresentou o valor de capacidade máxima de adsorção de Pb, cerca de 20 mg g^{-1} , equivalente a 96 mmol kg^{-1} , seguida pelo BC-L ($12,78 \text{ mg g}^{-1}$). A adsorção máxima do BC-C foi duas vezes mais elevada do que a do BC-E, sugerindo que os componentes orgânicos e minerais presentes no BC-C possuem maior capacidade de sorção. Inyang et al. (2010) identificaram nos biocarvões derivados de bagaço de cana-de-açúcar, uma capacidade máxima de sorção de Cd de $6,49 \text{ mg g}^{-1}$ e $135,5 \text{ mg g}^{-1}$ de Pb. Dessa forma, os resultados sugerem o potencial de utilização destes materiais na adsorção do Pb.

A pirólise de lodo de esgoto é uma técnica promissora, uma vez que o biocarvão reduziu expressivamente a disponibilidade dos metais pesados em alta temperatura e apresentou uma alta sorção de Pb ($12,78 \text{ mg g}^{-1}$) e considerável de Cd ($3,92 \text{ mg g}^{-1}$). Esses valores foram próximos nos biocarvões de lodo de esgoto estudados por Lu et al. (2012), em que a quantidade de Pb adsorvida foi de $10,76 \text{ mg g}^{-1}$ a pH 5. No entanto, o aumento do pH resultou na diminuição da capacidade de adsorção do BC. Quando o pH da solução é maior que 5,5 ocorre a precipitação ou formação de complexos de hidróxido de Pb (II) e pode resultar em uma diminuição da capacidade de adsorção (Kolodynska et al., 2012).

Inyang et al. (2010) sugerem que o alto teor de P o P induz a formação de minerais insolúveis de fosfato de Pb, contribuindo para a precipitação de Pb, que pode ser o caso do BC-L. Cao et al. (2011) demonstraram que o biocarvão produzido de esterco possui potencial para adsorver metais e materiais orgânicos, sendo um importante material para servir de remediação.

A adsorção do Pb pelo biocarvão pode ser atribuída a um combinado dos mecanismos de precipitação e sorção. O mecanismo de sorção envolve a formação de complexos de esfera interna com carboxilas e hidroxilas livres dos

grupos funcionais, íons de substituição entre Pb e alcalino-terrosos assim como a precipitação e complexação com os óxidos de Fe e Al (Yang et al., 2014). Pesquisadores relataram a complexação de Pb com o grupo funcional carboxílico em biocarvão (Cao et al., 2009; Lu et al., 2012). Dessa maneira, a adsorção específica pode estar relacionada com a fração alifática presente no BC. A partir de 300 °C a fração alifática diminui e fica uma forma mais aromática (razão H/C menor que 0,8) (Chen et al., 2011), como é o caso deste estudo.

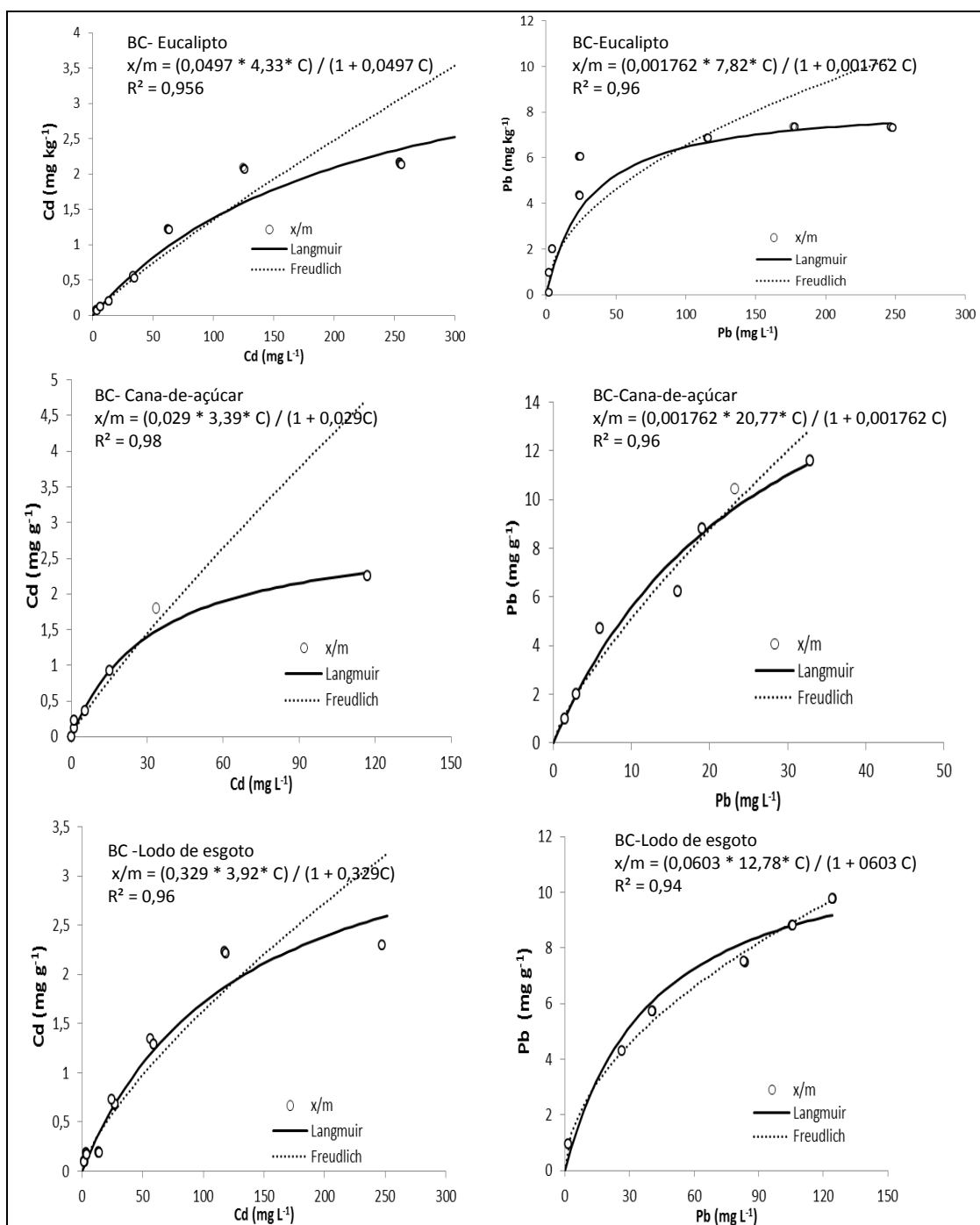


Figura 1. Sorção de Cd e Pb pelos biocarvões derivados de cana-de-açúcar (BC-C), lodo de esgoto (BC-L) e eucalipto (BC-E) pirolisados a 500 °C.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados para a adsorção de cádmio e chumbo pelos biocarvões derivados de cana-de-açúcar (BC-C), lodo de esgoto (BC-L) e eucalipto (BC-E) pirolisados a 500 °C.

Biocarvão	Metal	Langmuir			Freundlich		
		R ²	b	a	R ²	k	n
BC-C	Cd	0,98	3,39	0,02	0,85	22,44	1,20
	Pb	0,96	20,77	0,03	0,94	1,09	1,44
BC-E	Cd	0,95	4,33	3,33	0,85	12,62	1,08
	Pb	0,96	7,82	0,07	0,81	1,01	2,48
BC-L	Cd	0,96	3,92	7,73	0,87	8,97	1,34
	Pb	0,94	12,78	7,73	0,85	14,53	2,07

Legenda: “b”: capacidade máxima de adsorção (CMA) de Cd e Pb, em mg kg⁻¹; “a” é a constante relacionada com a energia de adsorção dos elementos à amostra, em mg L⁻¹; “k” é o coeficiente de adsorção de Freundlich, em cm³ kg⁻¹ e “n” é a estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional).

As diferenças de distribuição de cargas nos distintos BC's podem ter influenciado as sorções de Pb e Cd. Como visto anteriormente, O BC-C possui maior valor de CTC (11,8 cmol_c kg⁻¹), o que contribuiu para uma maior sorção de Pb, mas não tanto para Cd. O valor de pH (7,07) do BC-C também influenciou na dissociação dos grupos funcionais e no aumento da carga de superfície. Esse ponto é importante, já que o aumento do pH frequentemente favorece a formação de complexo de esfera interna e o processo de precipitação.

O biocarvão contém grandes quantidades de grupos funcionais (-COO e -OH) e estes podem formar complexos com Pb (II) e, assim, aumentar a adsorção específica de Pb (II) (Jiang, 2012). O Pb possui forte fixação nos compostos orgânicos e alta afinidade com óxidos e hidróxido de Mn e Fe (Bridle, 2001). Os óxidos de Fe são os principais adsorventes de adsorção específica de íons em solos de carga variável (Yu, 2009) e pode ter influenciado nos biocarvões estudados.

Zhang et al. (2013) concluíram que a sorção de Pb (II) em biocarvão produzido a 300 °C de casca de arroz ocorreu somente via adsorção dos sítios de troca de cátions. A contribuição da troca eletrostática é importante, já que a presença de elementos como Si, P, Ca e Mg podem formar complexos ou co-precipitados com os metais por meio das formas minerais de carbonato, silicato e fosfato. Em valores de pH acima de 4, ocorre uma transição na sorção de Pb

de complexo de esfera interna para co-precipitação, em grande parte atribuída aos ânions dissolvidos, como silicato, fosfato, carbonato (Lu et al., 2012).

O Pb pode, portanto, formar complexos estáveis com os metais e/ou precipitar na superfície do BC (Yin et al., 2002). Os grupos hidroxilas e carboxilas desprotonados podem estar envolvidos na coordenação com Pb. O grupo álcool presente nestes biocarvões também pode formar coordenação com o Pb (Swiatkowski et al., 2004). Comparado com grupos carboxílicos, a ligação mais fraca entre hidroxila e Pb torna mais fácil de ser transformados em co-precipitados (Lu et al., 2012).

Nos estudos de Zhang et al. (2013), a preferência de imobilização nos biocarvões foi: Pb > Zn > Cd, semelhante com o que ocorre com as substâncias húmicas nos solos. Este fato pode ser atribuído à maior afinidade do Pb aos grupos funcionais (carboxílicos e fenólicos) presentes no biocarvão. Inyang et al. (2010) relataram que a rápida remoção de Pb da solução aquosa por biocarvão foi seguido por um abrandamento quando a sorção aproximou do equilíbrio, sendo a taxa de adsorção de Pb nos biocarvões entre 3,0 e 9,1 mg g⁻¹. Estes autores sugeriram que o mecanismo para a remoção de Pb foi controlado por difusão, sendo regida pelo tamanho dos poros do biocarvão.

No que se refere à sorção de Cd, as isotermas para Cd apresentaram menor capacidade máxima de sorção comparado ao Pb e menor inclinação em altas concentrações. O BC-E apresentou maior capacidade de sorção com 5,83 mg g⁻¹ (0,5 mmol_c kg⁻¹) comparativamente aos outros BC's e o melhor ajuste foi para a isoterma de Langmuir, com R² de 0,93 (Tabela 2). Os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos podem ter influenciado na sorção do Cd neste biocarvão. Outro mecanismo importante na adsorção do Cd no BC-E pode ser atribuído à mobilidade e difusão da solução nos macroporos, ficando em equilíbrio com 0,10 mg L⁻¹ de Cd(NO₃)₂ (Figura 1).

No estudo de Harvey et al. (2011), a concentração de Cd (II) na superfície do biocarvão variou 0,07-3,8 mmol_ckg⁻¹ a pH 5 e o mecanismo de sorção ocorreu na desprotonação dos grupos funcionais. Nos biocarvões que contém grupos funcionais, estes podem funcionar como doadores de prótons para coordenar com Cd²⁺. A complexação na superfície e liberação de cátions como Ca e Mg afetou o comportamento da adsorção de Cd no BC. Nos estudos de Lu et al. (2014), as reduções na concentração de Cd, Cu, Pb e Zn na parte aérea com a adição de biocarvão no solo foi atribuída à precipitação

ou co-precipitação dos metais com o aumento do pH do solo e introdução de sais de fosfato e silicato (Ahmad et al., 2012).

Comparativamente aos biocarvões de biomassas, o BC-L apresentou sorção de Cd de $3,44 \text{ mg g}^{-1}$, cujo valor foi próximo do obtido com BC-C, mas inferior ao BC-E. O BC-L contém vários grupos funcionais e uma elevada fração inorgânica, alto valor de CTC ($10,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e elevadas concentrações de nutrientes que apresentam contribuições significativas para o comportamento na sorção de Cd e Pb. As condições de pirólise podem afetar a superfície da estrutura e as propriedades químicas dos próprios componentes orgânicos, mas podem também influenciar a quantidade dos minerais. Consequentemente, essas condições podem determinar a capacidade de adsorção e de afinidade de íons metálicos na fase aquosa.

A menor sorção de Cd pelo BC-L pode ser devido ao seu elevado teor de cinzas, o qual os minerais presentes afetam a adsorção de Cd quanto de Pb. No biocarvão de palha de arroz, o alto teor de Si pode ter ajudado na adsorção do Cd (Wu et al., 2013). O processo de sorção de metal foi previamente descrito como um resultado de três mecanismos diferentes: troca iônica com Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ ; complexação de metal com os grupos funcionais, como carbonilo, carboxilo, álcool, hidroxila fenólico; e co-precipitação ou precipitação em superfície pelos minerais (Inyang et al., 2010; Lu et al., 2012.; Xu et al., 2014). No entanto, existe uma lacuna de conhecimento em comparar diferentes mecanismos que ocorrem durante a sorção de metal em contraste com biocarvão, provenientes de diferentes materiais residuais.

O biocarvão produzido em baixas temperaturas é apropriado para utilizações agrícolas, enquanto que as temperaturas mais elevadas podem aumentar a sua porosidade e, assim, melhorar a sua eficácia na adsorção de contaminantes no solo. A conversão de lodo de esgoto para biocarvão é um método promissor para gerenciar esses resíduos e, simultaneamente, aproveitar os benefícios ambientais como uma estratégia eficaz para sequestrar carbono ao mesmo tempo em que melhora a retenção de nutrientes e podem reduzir a mobilidade dos metais pesados (Verheijen et al., 2009).

O BC de lodo de esgoto é uma fonte de P, N e micronutrientes e pode afetar positivamente as propriedades dos solos. Entretanto, os teores de metais pesados podem ser um problema para aplicações no solo e ser fonte de

contaminação. Contudo, os constituintes inorgânicos do lodo de esgoto adsorvem especificamente os metais pesados. Além disso, o pH do solo, o teor de matéria orgânica, a composição da fração argila, a competição entre metais pelos sítios de adsorção, as reações de complexação e a atividade microbiana exercem influência sobre as taxas de decomposição dos resíduos orgânicos e, por conseguinte, sobre a solubilidade e mobilidade dos metais pesados no solo (Brown et al., 2009).

As propriedades distintas de Pb e Cd influenciaram nos comportamentos individuais de sorção no BC, refletindo suas características de superfície em vários aspectos. Dessa maneira, no BC-C a capacidade máxima de sorção de Pb foi 6 vezes superior ao do Cd enquanto que no BC-L essa proporção foi cerca de 3 vezes, sendo menor ainda no BC-E. Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por Trakal et al. (2014), em que a adsorção de Cd e Pb foi de 0,45 e 2,87 mmol kg⁻¹, respectivamente, e de Zhang et al. (2013), em que os biocarvões testados removeram 0,45 mmol kg⁻¹ Cd e 2,87 mmol kg⁻¹ de Pb.

3.3. Dessorção de Cd e Pb dos Biocarvões

Os resultados obtidos a partir do ensaio de dessorção de Pb foram muito baixos, abaixo de 4% do teor adsorvido pelos biocarvões. A dessorção do Cd foi maior, chegando a 77% no BC-E; 45% no BC-C e 27% no BC-L com a solução Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹ (Figura 2). As variações dos valores de pH entre os biocarvões podem explicar suas tendências na dessorção destes metais. Kistler et al. (1987) relataram que os BC's com um valor de pH elevado tendem a diminuir a liberação de metais pesados. Dessa maneira, o pH destes biocarvões (5,21 a 7,07) pode explicar sua capacidade de reter o Pb, mas isso não seria significativo para Cd, já que houve maior dessorção. Esse comportamento contrastante da dessorção dos metais estudados pode estar relacionado à maior estabilidade e afinidade de Pb com a matéria orgânica, conforme visto anteriormente que a preferência de imobilização é Pb>Zn>Cd.

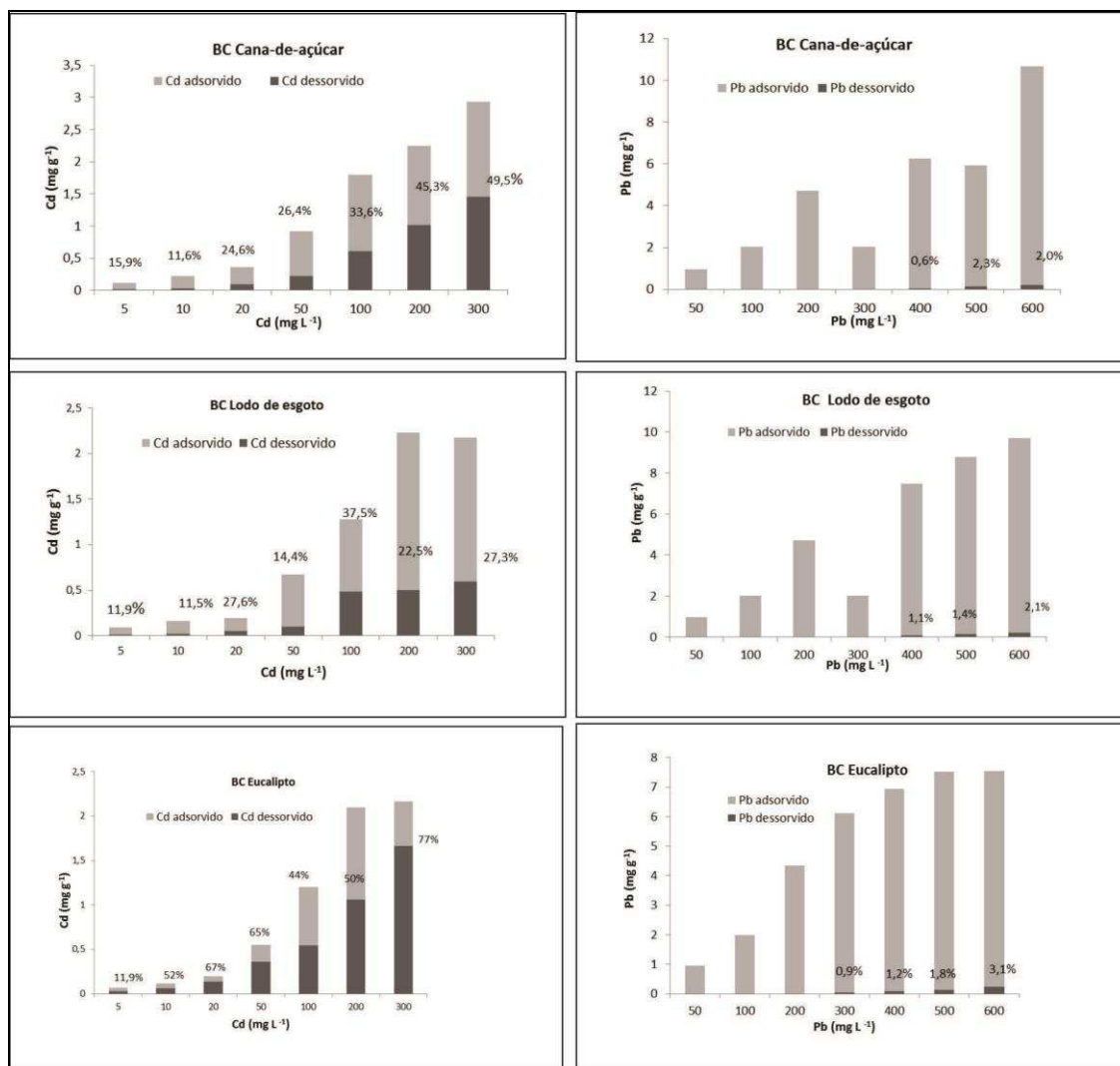


Figura 2. Total da Dessorção de Cd e Pb nos BC's de cana-de-açúcar, eucalipto e lodo de esgoto pirolisados a 500 °C. Legenda: eixos "x" são representados as doses adicionadas de Cd e Pb, em mg L⁻¹ e nos eixos "Y" o total de Cd e Pb adicionado pela amostra, em mg g⁻¹ e as barras cinzas claras demonstram o Cd e Pb adsorvido e as cinzas escuras, o Cd e Pb desorvido, também representado pelas porcentagens.

Da mesma maneira que na adsorção, o BC-E apresentou maior desorção de Cd, o que pode estar relacionada à baixa concentração dos elementos químicos, mineralogia amorfa e estrutura química aromática que diminuem os mecanismos de adsorção e complexos destes materiais, principalmente para o Cd que possui uma menor força de ligação com os componentes orgânicos e inorgânicos.

O BC-L apresentou a menor desorção de Cd comparado aos demais BC's, que pode ser devido à concentração elevada dos elementos químicos como P, minerais silicatados, óxidos de Fe e calcita como também dos grupos funcionais que fixaram mais o Cd e o Pb na estrutura deste BC.

Da mesma maneira, a variedade dos constituintes orgânicos e inorgânicos presentes no BC-C contribuíram para uma menor dessorção de Cd comparado ao BC-E. Entretanto, teve uma dessorção quase duas vezes superior ao BC-L que pode ser explicado pela menor concentração de P, minerais e constituintes orgânicos.

Estes resultados da alta dessorção de Cd são provavelmente devido à fraca ligação de Cd e forte ligação de Pb com as ligações poli-orgânicas, por meio da sorção física e fixação dos metais nas estruturas dos biocarvões, causada principalmente pela liberação de cátions. Além disso, a concentração de cinzas nos biocarvões estudados influenciou parcialmente a sorção de Cd, mas não de Pb. Isto poderia ser atribuído à maior quantidade de cinzas que são responsáveis pela liberação de cátions como K, Ca ou Mg (Harvey et al., 2011).

Os resultados corroboram com os de Trakal et al. (2011), que identificaram nos biocarvões uma baixa dessorção de Cd ($3,29 \text{ mmol g}^{-1}$) e Pb (48 mmol g^{-1}) com KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Agrafioti et al. (2013) encontraram em BC de lodo de esgoto 1 a 3% da concentração total de metais pesados. Nos BC's produzidos de pinus, foram relatados por Harvey et al. (2011) que a dessorção de Pb foi menor que 1,4% enquanto a dessorção de Cd foi mais elevada, 20,4%.

Da mesma maneira que nos mecanismos de sorção de Pb, a baixa dessorção pode ser atribuída à complexação esfera interna com as substâncias húmicas ou minerais, precipitação ou co-precipitação com Ca^{2+} e Mg^{2+} e complexação de superfície com os grupos funcionais e outras formas de precipitação (Lu et al., 2012). Esses mecanismos foram menos evidentes para o Cd, que apresentou menor sorção e maior dessorção, o que pode relacionar a uma força menor da ligação deste metal com os constituintes orgânicos e minerais presentes nos biocarvões.

Conforme visto, o BC-L possui alta aplicabilidade na sorção de Pb e Cd que é reflexo da sua variedade de minerais (caulinita, goethita e calcita) determinado também pelo elevado teor de cinzas (65%), elevada CTC e mais grupos funcionais em predomínio de aromáticos (maior relação OC). O BC-C também apresentou uma alta sorção de Pb e menor de Cd que também pode ser atribuído a mineralogia, alta CTC, pH alcalino e presença de grupos funcionais que formaram complexos estáveis com o Pb. O BC-E demonstrou

menor potencial de retenção de Cd devido à alta dessorção destes materiais, mas no que se refere ao Pb teve uma expressiva sorção e baixa dessorção. Dessa forma, os dados demonstram o potencial de sorção principalmente de Pb nestes biocarvões derivados de resíduos, podendo contribuir de forma sustentável para diminuição e controle da poluição ambiental.

4. CONCLUSÕES

- Os melhores ajustes nas isotermas de adsorção de Cd e Pb foram obtidos pelo modelo de Langmuir.
- O BC-C apresentou maior capacidade máxima de adsorção de Pb em relação ao Cd, sendo diretamente afetado pelos componentes orgânicos e minerais presentes destes materiais.
- O BC-E apresentou maior capacidade de sorção e dessorção de Cd, os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos e sua estrutura mais amorfa.
- O BC-L apresentou a menor dessorção de Cd comparado aos demais BC's, que pode ser devido à concentração elevada dos elementos químicos como P e micronutrientes, minerais silicatados, óxidos de Fe e calcita como também os grupos funcionais que fixaram mais o Cd e o Pb na estrutura deste BC.
- A pirólise do lodo de esgoto é uma técnica promissora, uma vez que o biocarvão reduziu expressivamente a disponibilidade dos metais pesados em alta temperatura e apresentou uma alta sorção de Pb.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrafiotia, E.; Bourasa, G.; Kalderisb, D.; Diamadopoulou, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101: 72–78, 2013.
- Ahmad, M.; Soo Lee, S.; Yang, J.E.; Ro, H.M.; Han Lee, Y.; Sik Ok, Y. Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 79, 225–231, 2012.
- Amonette, J.E.; Joseph, S. Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann, J. (Eds). *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscan, London, 2009. p. 207.

Beesley, L.; Moreno-Jiménez, E.; Gomez-Eyles, J.L. Effects of biochar and green waste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158: 2.282-2.287, 2010.

Beesley, L.; Marmiroli, M. The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*, v.159: 474-480, 2011.

Bridle, T.R.; Pritchard, D. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Water Science and Technology* 50:169-175, 2001.

Brown, R. Biochar production technology. *Biochar for environmental management: Science and Technology*, 127-146, 2009.

Cao, X.; Bingão, L.; Harris, W. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environmental Science & Technology*, 43:3285–3291, 2009.

Cao, X.; Ma, L.; Liang, Y.; Gao, B.; Harris, W. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental Science & Technology*. 45, 2011, 4884–4889.

Chen, B.; Zhou, D.; Zhu, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology*. 42:5.137–5.143, 2011.

Fellet, G.; Marchiol, L.; Delle Vedove, G.; Peressotti, A. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, 83: 1.262–1.267, 2011.

Harvey, O.R.; Herbert, B.E; Kuo, L.J. Metal Interactions at the Biochar-Water Interface: Energetics and Structure-Sorption Relationships Elucidated by Flow Adsorption Microcalorimetry. *Environment Science Technologic*, 45: 5550–5556, 2011.

Hossain, M.K.; Strezov.V.; Ziolkowsk., A.; Peter, F.N. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92: 223-228, 2011.

Inyang, M.; Gao, B.; Pullammanappallil, P.; Ding, W.; Zimmerman, A.R. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresources Technologic*. 101: 8.868–8.872, 2010.

Jiang, T.Y.; Jiang, J.; Xu, R.K; Li, Z. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*, 89(3): 249-56, 2012.

Keiluweit, M.; Nico, P.S.; Johnson, M.G.; Kleber, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, 44: 1247-1253, 2010.

Kistler, F. Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge, *Environmental Science and Technology* 21:704–708, 1987.

Kołodyn D., Wnętrzak R., Leahy J. J., Hayes M. H. B., Kwapiński W., Hubicki Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 197: 295–305, 2012.

Lua, K.; Yang, X.; Shenb, J.; Robinsonc, B.; Huangd, H.; Liu, D.; Bolane, N.; Peib, J.; Wang, H. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 191: 124–132, 2014.

Lu, H.; Zhang, W.; Yang, Y.; Huang, X.; Wang, S.; Qiu, R. Relative distribution of Pb₂ desorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research* 46: 854 - 862, 2012.

Matteson, G.C.; Jenkins, B.M. Food and processing residues in California: Resource assessment and potential for power generation, *Bioresource Technology*, 98:3098–3105, 2007.

Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 848–889, 2006.

Piccolo, A.; Mbagwu J.S.C. Effects of different organic waste amendments on soil microaggregates stability and molecular sizes of humic substances. *Plant and Soil*, 37: 27-37, 1990.

Singh, B.; Singh, B.P.; Cowie, A.L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 48:516–525, 2010.

Smith, J.L.; Collins, H.P.; Bailey, V.L. The effect of young biochar on soil respiration. *Soil Biology and Biochemistry*, 42:2345-2347, 2010.

Song, W.; Guo, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94: 138-145, 2012.

Swiatkowski, M.; Pakula, S.; Biniak, M; Walczyk, S. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions. *Carbon*, 42: 3057–3069, 2004.

Trakal, L.M; Komárek, J.; Száková, V; Zemanová, P.; Tlustoš. Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment. *Plant Soil Environment*, 57:372–380, 2011.

Trakal, L.; Bingo, D.; Pohorely, M.; Hruška, M.; Komarek, M. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. *Bioresource Technology* 171:442–451, 2014.

Tong, X.J.; Li, J.Y.; Yuan, J.H.; Xu, R.K. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from crop straws. *Chemical Engineering Journal*, 172: 828–834, 2011.

Uchimiya, M.; Chang, S.C.; Klasson, K.T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 432–441, 2011.

Verheijen, F.; Jeffery, S.; Bastos, A.C.; Van der Velde, M.; Diafas, I. Biocahar application to Soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. Joint Research Centre, 2010.

Wu, J.W.; Shi, Y.; Zhu, Y.X.; Wang, Y.C.; Gong, H.J. Mechanisms of enhanced heavy metal tolerance in plants by silicon: a review. *Pedosphere* 23:815–825, 2013.

Xu, D.; Ye, Z.; Ke, S.; Bo Gao, Z.W.; Jie Jin, Z.Z.; Shuifeng, W. Cadmium adsorption on plant- and manure-derived biochar and biochar-amended sandy soils: Impact of bulk and surface properties. *Chemosphere* 111:320–326, 2014.

Yang, U.; Wei, Z.; Zhang, X.; Yue, C.D.; Xiao, Q.Y.; Yang, L. Biochar from *Alternanthera philoxeroides* could remove Pb(II) efficiently *Bioresource Technology* 171:227–232, 2014.

Yin, Y.; Impellitteri, C.A.; You, S.J.; Allen, H.E. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The Science of the Total Environment*, 287:107-119, 2002.

Yu, X.Y.; Ying, G.G.; Kookana, R.S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, 76: 665-671, 2009.

Zhang, L.; Chunbao, C.; Xu, Pascale, C. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*. Elsevier, 51:969–982, 2010.

Zhang, W.; Ma, S.; Chen, H.; Huang, L.; Qiu, R. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. *Bioresource Technology*, 147:545–552, 2013.

Zhang, X.; Wang, H.; He, L.; Lu, K.; Sarmah, A.; Li, Jianwu.; Bolan, N.S.; Pei, J.; Huang, H. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Pollution and Risk Assessments*, 20:8472-8483, 2013.