



UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÃO POR PIRÓLISE DE
BIOMASSA DE CASCA DE MANDIOCA: AVALIAÇÃO COM NUTRIENTE E
CONTAMINANTE**

RICARDO RAFAELL DA SILVA

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 – Maceió-AL**

RICARDO RAFAELL DA SILVA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÃO POR PIRÓLISE DE
BIOMASSA DE CASCA DE MANDIOCA: AVALIAÇÃO COM NUTRIENTE E
CONTAMINANTE**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Wander Gustavo Botero

MACEIÓ – AL

2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S586p Silva, Ricardo Rafaell da.
Produção e caracterização de biocarvão por pirólise de biomassa de casca de mandioca: avaliação com nutriente e contaminante / Ricardo Rafaell da Silva. – 2022.

85 f. : il. color.

Orientador: Wander Gustavo Botero.

Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 74-85.

1. Biocarvão - Casca de mandioca. 2 Pirólise. 3. Condicionador do solo. 4. Contaminantes - Adsorção. I. Título.

CDU: 66.0

Dedico este trabalho a Deus, à minha mãe e à minha família, que são a minha base e a razão de tudo.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença em minha vida, iluminando meus caminhos e permitindo a realização de mais uma conquista.

À minha mãe Benedita Maria da Silva, pelo amor incondicional, por toda dedicação, carinho e suporte para a realização de todas as minhas conquistas ao longo de toda a minha trajetória acadêmica e pessoal.

À minha família, em especial as minhas irmãs Rejane Scheunemann e Rayanne Rafaella da Silva, meus sobrinhos Franz Peter Scheunemann e Gustav Ricardo Scheunemann, aos meus avós, Lourinete Maria da Silva e João Ricardo da Silva e meu cunhado Ralf Scheunemann pelo incentivo e apoio.

Ao meu orientador, professor Dr. Wander Gustavo Botero, pelos ensinamentos, incentivo e confiança. Minha admiração a sua competência e simplicidade.

À professora Dr^a. Luciana Camargo de Oliveira, Gabriele Verônica e Luana Tavares por toda disponibilidade e pelas análises de metais que possibilitaram o andamento deste trabalho.

Ao Sivaldo Paulino por toda disponibilidade, pelas discussões e contribuição durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. João Inácio Soletti e ao Mozart Daltro Bispo pela contribuição e disponibilidade do laboratório para a produção do biocarvão.

À Professora Dr^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti e a Geovânia Cordeiro de Assis por contribuir com análises de caracterização.

Aos meus amigos, em especial aos meus companheiros de LCAA pela parceria, momentos de descontração e discussões.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Alagoas, que me proporcionou novos conhecimentos e crescimento profissional.

Aos membros da banca de qualificação, Prof^{ta}. Dr^a. Luciana, Prof^{ta}. Dr^a. Janaína e Prof^{ta}. Dr^a. Danielle pelas contribuições e direcionamento para o andamento deste trabalho e, aos membros da banca de defesa, Prof^{ta}. Dr^a. Luciana, Prof^{ta}. Dr^a. Janaína, Prof^{ta}. Dr^a. Danielle e Prof^{ta}. Dr^a. Andrea por todas as contribuições.

A todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

Entrega o teu caminho ao Senhor; confia nele, e
ele tudo fará.

Salmo 37:5

RESUMO

O crescimento da agricultura e agroindústria brasileira é um dos principais setores responsáveis pelo crescimento econômico e social do país. Esse desenvolvimento leva ao aumento significativo dos resíduos gerados durante o processo de produção e industrialização, que pode causar contaminação do solo e da água quando inadequadamente descartado. O Brasil é um dos principais produtores de mandioca do mundo. No entanto, o processo de obtenção de produtos dessa cultura traz a preocupação com uma grande quantidade de resíduos gerados. Além disso, as atividades antropogênicas são as principais responsáveis pela contaminação ambiental, trazendo preocupações e desafios constantes para a comunidade científica. O biocarvão de pirólise lenta sob condições controladas é favorável na transformação de resíduos agroindustriais em materiais que possam atuar como condicionadores de solo e/ou remediação ambiental. Assim, este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar biocarvão a partir de casca de mandioca (resíduo agroindustrial) sob diferentes condições de temperatura e avaliar interações com Pb(II) e Ca(II) para aplicações agrícola e ambiental. Os biocarvões foram caracterizados por análise termogravimétrica, análise elementar, espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X, além de determinação de espécies metálicas por espectroscopia de emissão atômica por plasma de micro-ondas, pH e pH de ponto de carga zero. Para investigar a eficiência da interação do biocarvão com contaminante (Pb) e nutriente (Ca), a influência do pH e do tempo de contato foram avaliados. A análise elementar evidenciou a influência da temperatura de pirólise na característica do biocarvão. Houve um aumento do pH, pH_{pcz} (ponto de carga zero) e estruturas aromáticas condensadas em biocarvão, devido ao aumento da temperatura de pirólise. Além disso, os biocarvões demonstraram quantidades adsorptivas de Pb(II) de 2,03 mg g⁻¹ a 2,37 mg g⁻¹ e uma quantidade de liberação de Ca(II) de 0,655 mg g⁻¹ a 0,765 mg g⁻¹. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu melhor o comportamento cinético de ambos os íons metálicos no adsorvente investigado, o biocarvão de casca de mandioca. Entre os modelos isotérmicos de adsorção, o modelo de Langmuir descreveu melhor os dados experimentais para Pb(II) e Ca(II) para os biocarvões produzidos em menores temperaturas (350 °C e 450 °C), enquanto o modelo de Freundlich, demonstrou melhor capacidade de descrever a adsorção de Ca(II) para os biocarvões produzidos em maiores temperaturas (500 °C e 550 °C). As capacidades máximas de adsorção de Pb(II) e Ca(II) foram de 37,27 mg g⁻¹ e 16,31 mg g⁻¹, respectivamente, sendo alcançadas com o biocarvão produzido na maior temperatura de pirólise (550 °C). A capacidade de complexação dos biocarvões foi de 37,60 mg g⁻¹ a 39,11 mg g⁻¹ para Pb(II) e de 8,66 mg g⁻¹ a 14,21 mg g⁻¹ para Ca(II). Desta forma, os biocarvões produzidos a partir de casca de mandioca podem ser uma estratégia viável para aumentar a produção agrícola e reduzir contaminantes.

Palavras-chave: pirólise; adsorção de contaminantes; liberação de nutrientes; condicionador de solo; reaproveitamento de resíduos.

ABSTRACT

The development of Brazilian agriculture and agribusiness is one of the main sectors responsible for the country's economic and social growth. This development leads to a significant increase in the waste generated during the process of production and industrialization, which may cause soil and water contamination when improperly disposed. Brazil is one of the main cassava producers in the world. However, the process of obtaining products from this culture brings concern about a large amount of waste generated. In addition, the anthropogenic activities are main responsible for environmental contamination, bringing constant concerns and challenges to the scientific community. The biochar from slow pyrolysis under controlled conditions is favorable in the transformation of waste into materials that serve as soil conditioners, and/or environmental remediation. Thus, this work aimed to produce and characterize biochar from cassava peel (agro-industrial residues) under different temperature conditions and evaluate interactions with Pb(II) and Ca(II) for agricultural and environmental applications. The biochar were characterized by thermogravimetric analysis, elemental analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction, in addition to determination of metallic species by microwave plasma atomic emission spectroscopy, pH and zero charge point pH. To investigate the efficiency of the interaction of biochar with contaminant (Pb) and nutrient (Ca), the influence of pH and contact time were evaluated. The elemental analysis showed the influence of the pyrolysis temperature on the biochar characteristic. There was an increase in pH, pHzpc (zero point charge), and condensed aromatic structures in biochar, due to the increase in pyrolysis temperature. Also, biochar demonstrated a Pb(II) adsorbed amount of 2.03 to 2.37 mg g⁻¹ and a Ca(II) release amount of 0.655 to 0.765 mg g⁻¹. The pseudo-second order kinetic model better described the kinetic behavior of both metal ions in the investigated adsorbent, the biochar from cassava peel. Among the adsorption isotherm models, the Langmuir model better described the experimental data for Pb(II) and Ca(II) for biochar produced at lower temperatures (350 °C and 450 °C), while the Freundlich model, demonstrated better ability to describe Ca(II) adsorption for biochar produced at higher temperatures (500 °C and 550 °C). The maximum adsorption capacity of Pb(II) and Ca(II) were 37.27 mg g⁻¹ and 16.31 mg g⁻¹, respectively, being achieved with the biochar produced at the highest pyrolysis temperature (550 °C). The complexing capacity of the biochar was 37.60 mg g⁻¹ to 39.11 mg g⁻¹ for Pb(II) and from 8.66 mg g⁻¹ to 14.21 mg g⁻¹ for Ca(II). In this way, biochar produced from residues of cassava peel can be a viable strategy to enhance agricultural production and reduce environmental contaminants.

Keywords: pyrolysis; contaminants adsorption; nutrients release; soil conditioner; residues reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de biocarvão considerando o aumento temperatura: (a) maior concentração carbono aromático (estrutura amorfa); (b) aumento de folhas de carbono aromático conjugado (turboestrático); e (c) estrutura grafite.....	19
Figura 2 – Número de trabalhos publicados por ano utilizando as palavras-chave “ <i>biochar</i> ” e “ <i>biochar</i> ” + “ <i>cassava peel</i> ”. Levantamento em 8 de setembro de 2022. Base de busca: https://www.sciencedirect.com/	21
Figura 3 – Ciclo global do carbono em comparação com as quantidades totais de carbono no solo, na planta, na atmosfera e emissões antropogênicas de carbono.....	24
Figura 4 – Demonstração de mecanismos de interação de biocarvão com contaminantes inorgânicos.....	27
Figura 5 – Unidade pirolítica laboratorial utilizada para produção dos biocarvões: (a) forno tubular e reator de pirólise; (b) banho termostatizado; (c) módulo de controle do forno (d) condensadores conectado a um kitassato (conectado a uma bomba de vácuo).....	31
Figura 6 – Representação do procedimento analítico aplicado no estudo de complexação entre biocarvões de casca de mandioca e espécies metálicas Pb(II) e Ca(II).....	38
Figura 7 – Análise termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) de casca de mandioca (CM)	41
Figura 8 – Efeito da temperatura de pirólise no rendimento dos biocarvões (BC) produzidos a partir de casca de mandioca (CM) sob diferentes temperaturas de pirólise: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C.....	42
Figura 9 – Composições elementares de biocarvões de casca de mandioca produzidos sob diferentes condições de temperatura: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C.....	44
Figura 10 – Gráfico de Van Krevelen de razões elementares para (a) casca de mandioca (CM) e (b) biocarvões produzidos sob diferentes condições de temperatura: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C.....	45
Figura 11 – Espectros de infravermelho (FTIR) para (a) casca de mandioca (CM) e (b) biocarvões produzidos sob diferentes condições de temperatura: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C. A inserção em (a) representa valores em escala aumentada (número de onda de 1500 a 500 cm ⁻¹) para melhor visualização.....	46
Figura 12 – Difração de raios-X (DRX) de BC obtida em diferentes temperaturas de pirólise: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC, 550 °C.....	47

Figura 13 – pH da casca de mandioca (CM) e biocarvões BC pirolisados sob diferentes temperaturas: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC, 550 °C.....	49
Figura 14 – pH ponto de carga zero (pH _{pcz}) de casca de mandioca (CM) e dos biocarvões (BC) produzidos sob diferentes temperaturas: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC, 550 °C.....	50
Figura 15 – Distribuição das espécies de chumbo (Pb) em meio aquoso em função do pH usando o software Visual Minteq (GUSTAFSSON, 2013). As linhas tracejadas indicam pH 4, 6 e 8, que foram usados para realizar os experimentos.....	54
Figura 16 – Influência do pH e do tempo no processo de adsorção de chumbo: (a) BC1 (350 °C); (b) BC2 (450 °C); (c) BC3 (500 °C); (d) BC4 (550 °C); (e) quantidade adsorvida; (f) percentual de adsorção, produzidos em diferentes condições de temperatura de pirólise. As inserções em (a), (b), (c) e (d) representam valores em uma escala aumentada (tempo de 0 a 120 min) para melhor visualização.....	55
Figura 17 – Influência do pH e do tempo no processo de liberação de cálcio por BC: (a) BC1 (350 °C); (b) BC2 (450 °C); (c) BC3 (500 °C); (d) BC4 (550 °C); e (e) – quantidade liberada de Ca(II), produzidos em diferentes condições de temperatura de pirólise. As inserções em (a), (b), (c) e (d) representam valores em uma escala aumentada (tempo de 0 a 120 min) para melhor visualização.....	59
Figura 18 – Dados de adsorção Pb(II) ajustado-se ao modelos de (a) Langmuir e (b) Freundlich. (Volume: 15 mL; biocarvão: 50 mg e tamanho: 42 mesh; concentração de Pb(II): 0-200 mg L ⁻¹ ; pH: 6,0).....	62
Figura 19 – Dados de adsorção Ca(II) ajustado-se ao modelos de (a) Langmuir e (b) Freundlich. (Volume: 15 mL; biocarvão: 50 mg e tamanho: 42 mesh; concentração de Ca(II): 0-200 mg L ⁻¹ ; pH: 6,0).....	65
Figura 20 – (a) Tempo de equilíbrio entre chumbo e biocarvão produzido a partir de casca de mandioca. (b) Determinação da capacidade de complexação utilizando a técnica de UF-FT (Volume: 500 mL; biocarvão 10 mg e tamanho: 42 mesh; concentração de Pb(II) ou Ca(II) para o estudo de equilíbrio: 100 mg L ⁻¹ ; concentração de Pb(II) ou Ca(II) para estudo da CC: 0-50 mg L ⁻¹ ; pH 6,0).....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações das espécies metálicas Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr e Zn associadas às amostras <i>in natura</i> (CM) e biocarvão (BC), determinados por MP-AES (n = 3).....	52
Tabela 2 – Comprimento de onda dos elementos analisados pelo MP-AES, e seus limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).....	53
Tabela 3 – Relação dos parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem na adsorção de Pb(II) em BC produzidos em diferentes condições de temperatura de pirólise em função da variação do pH.....	57
Tabela 4 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich para as isotermas do sistema Pb(II) e biocarvão (BC).....	63
Tabela 5 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich para as isotermas do sistema Ca(II) e biocarvão (BC).....	66
Tabela 6 – Capacidade de adsorção (q_{max}) para diferentes fontes de biocarvão (BC) e temperatura de pirólise comparando-se com biocarvão (BC) de casca de mandioca (CM) e Pb(II) e Ca(II).....	68
Tabela 7 – Capacidade de complexação (CC) para diferentes espécies comparando-se com biocarvões produzidos a partir de casca de mandioca sob diferentes temperaturas de pirólise (Volume: 500 mL; biocarvão 10 mg e tamanho: 42 mesh; concentração de Pb(II) ou Ca(II) para estudo da CC: 0-50 mg L ⁻¹ ; pH 6,0).....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Análise Elementar
BC	Biocarvão
CC	Capacidade de Complexação
CM	Casca de Mandioca
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Derivada Termogravimétrica
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
H/C	Razão Hidrogênio/Carbono
kDa	Quilodalton
LASSOP	Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MO	Matéria Orgânica
MP-AES	Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma de Micro-ondas
MPT	Metal Potencialmente Tóxico
N/C	Razão Nitrogênio/Carbono
O/C	Razão Oxigênio/Carbono
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{pcz}	pH Ponto de Carga Zero
q_{max}	Capacidade Máxima de Adsorção
SH	Substâncias Húmicas
TGA	Análise Termogravimétrica
TPI	Terra Preta de Índio
UF-FT	Ultrafiltração em Fluxo Tangencial
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
Δ pH	Variação de pH

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Resíduos agroindustriais.....	16
2.2 Biocarvão.....	16
2.2.1 Origem do biocarvão.....	16
2.2.2 Pirólise de biomassa.....	17
2.2.3 Propriedades físico-químicas do biocarvão.....	19
2.3 Potencial de atuação do biocarvão.....	21
2.3.1 Gestão de resíduos.....	22
2.3.2 Mitigação das mudanças climáticas.....	22
2.3.3 Melhoria do solo.....	25
2.3.4 Remediação ambiental.....	26
3 JUSTIFICATIVA.....	28
4 OBJETIVOS.....	29
4.1 Objetivo geral.....	29
4.2 Objetivos específicos.....	29
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
5.1 Reagentes e soluções.....	30
5.2 Produção de biocarvão a partir de casca de mandioca.....	30
5.3 Caracterização de biocarvão de casca de mandioca.....	31
5.3.1 Análise termogravimétrica.....	32
5.3.2 Rendimento do biocarvão.....	32
5.3.3 Análise elementar.....	32
5.3.4 Espectroscopia FTIR.....	33
5.3.5 Difração de raios-X.....	33
5.3.6 Determinação do pH.....	33
5.3.7 pH ponto de carga zero.....	33
5.3.8 Determinação de espécies metálicas.....	34
5.3.8.1 Digestão para determinação de espécies metálicas.....	34
5.3.8.2 Determinação de contaminantes e nutrientes associados a casca de mandioca e aos biocarvões.....	34
5.4 Estudos de interações entre biocarvões e espécies metálicas.....	35

5.4.1 Modelos para o estudo de adsorção.....	35
5.5 Isotermas de adsorção.....	36
5.6 Tempo de equilíbrio e capacidade de complexação.....	37
5.6.1 Equilíbrio de complexação.....	38
5.6.2 Capacidade de Complexação.....	39
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
6.1 Produção e caracterização de biocarvão derivado de casca de mandioca.....	40
6.1.1 Análise termogravimétrica.....	40
6.1.2 Rendimento.....	42
6.1.3 Análise elementar.....	43
6.1.4 Espectroscopia FTIR.....	45
6.1.5 Difração de raios-X.....	47
6.1.6 pH de cascas de mandioca e dos biocarvões.....	48
6.1.7 pH ponto de carga zero.....	50
6.1.8 Contaminantes e nutrientes associados a casca de mandioca e aos biocarvões.....	51
6.2 Interações entre biocarvões, contaminante e nutriente.....	54
6.2.1 Interações com íons Pb(II).....	54
6.2.2 Interações com íons Ca(II).....	58
6.3 Isotermas de adsorção.....	61
6.3.1 Isotermas com íons Pb(II).....	61
6.3.2 Isotermas com íons Ca(II).....	64
6.3.3 Comparação da interação de Pb(II) e Ca(II).....	67
6.4 Tempo de equilíbrio e capacidade de complexação.....	69
6 CONCLUSÃO.....	72
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

As atividades antropogênicas são as principais responsáveis pela contaminação ambiental, e do solo em particular, principalmente por meio dos processos agroindustriais e da indústria de modo geral. O desenvolvimento da agricultura e agroindústria brasileira é um dos principais setores responsáveis pelo crescimento econômico e social do país. Este desenvolvimento leva a um aumento significativo dos resíduos durante o processo de produção e industrialização, que pode causar contaminação do solo e da água quando inadequadamente descartado (MA et al., 2016; VAREDA et al., 2019).

O Brasil é um dos principais produtores de mandioca do mundo. No entanto, o processo de obtenção de produtos dessa cultura traz a preocupação com uma grande quantidade de resíduos gerados. Segundo Schwantes et al. (2015), o Brasil produz cerca de 1 milhão de toneladas de cascas de mandioca (CM) por ano, e em todo o mundo os números são de aproximadamente 11 milhões de toneladas. Além dos resíduos, práticas inadequadas de manejo podem causar impactos ambientais e econômicos. Nesse sentido, é de interesse social, científico e econômico buscar estratégias para aumentar o valor agregado desses resíduos e aplicá-los na remediação ambiental e/ou na produção agrícola.

O biocarvão (BC) pode ser definido como o processo de decomposição de resíduos orgânicos vegetais por combustão de pirólise em condições de ausência ou baixa concentração de oxigênio (LEHMANN; JOSEPH, 2015). Os BC são formados principalmente por carbono, com granulidade fina, sendo resistente à decomposição (LEHMANN; JOSEPH, 2015; LEHMANN et al., 2011; OK et al., 2015) e é discutido pela comunidade científica como uma alternativa para o aproveitamento de resíduos agroindustriais (LEHMANN; JOSEPH, 2015; LEHMANN et al., 2011). O BC nessas condições de pirólise geralmente tem estrutura molecular carbonácea disposta de forma desorganizada, composta por camadas planas de anéis aromáticos ligados aleatoriamente, e composição inorgânica formada por metais provenientes da matéria-prima (DOWNIE et al., 2009). Além disso, a superfície química do BC pode ter diferentes propriedades, como hidrofóbicas, hidrofílicas, básica e/ou ácida, contribuindo para a sua reatividade (LEHMANN; JOSEPH, 2015).

O interesse no uso do BC está relacionado aos seus benefícios, já que a produção possibilita o armazenamento estável de carbono, evitando a ação de microrganismos e a liberação de gás para a atmosfera, além de ser considerado de baixo custo (INYANG et al., 2016; YANG et al., 2018). Além disso, a aplicação de BC em solos agrícolas têm a capacidade de atuar na gestão de resíduos, retenção hídrica, fertilidade e melhorar a estrutura física,

química e microbiológica do solo (NOVOTNY et al., 2015). Assim, o BC aplicado aos solos pode ser uma alternativa para reduzir a biodisponibilidade de elementos tóxicos (KHAN et al., 2013), melhorar a fertilidade e a produtividade das culturas (YOO et al., 2018). Além disso, o BC tem sido utilizado como adsorvente no processo de remediação de águas residuais (HIGASHIKAWA et al, 2016; XIANG et al., 2020; ZHOU et al., 2017).

Os resultados encontrados em estudos com BC demonstram o potencial de atuação do BC em áreas consideradas estratégicas (NOVOTNY et al., 2015; KHAN et al., 2013; YOO et al., 2018; HIGASHIKAWA et al, 2016; XIANG et al., 2020; ZHOU et al., 2017). Nesse sentido, a produção de BC a partir de CM é de interesse científico e resultados promissores vem sendo relatado, como por exemplo, na gestão de resíduos, produção e caracterização do BC, modificação química do BC e interação com antibióticos e adsorção simultânea com íons em solução aquosa (HUANG et al., 2018; LUO et al., 2021; THO et al., 2021). Entretanto ainda é necessário compreender melhor o processo envolvido na produção e na capacidade de atuação de BC de CM.

Nesse sentido, os resultados apresentados nesta pesquisa evidenciam por exemplo, as melhores condições de pirólise na produção do BC de CM, a influência da temperatura de pirólise e sua relação com a presença de grupos funcionais que contribuem fortemente no processo de interação com íons metálicos, além de demonstrar a capacidade de atuação na interação com contaminante e nutriente, o que por sua vez, contribuem significativamente com as pesquisas anteriores e melhora a compreensão do desenvolvimento e aplicação mais eficiente de BC (LEHMANN; JOSEPH, 2015; NOVOTNY et al., 2015).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar biocarvão de casca de mandioca sob diferentes condições de temperatura e avaliar sua interação com nutriente (Ca) e contaminante (Pb), visando a produção de materiais que possam ser utilizados na remediação ambiental e/ou aplicações agrícolas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos agroindustriais

A agricultura e agroindústria brasileira são setores estratégicos para o desenvolvimento econômico e social do Brasil, porém o crescimento dessas atividades, contribui significativamente para a geração de resíduos inerente ao setor produtivo. O descarte inadequado desses resíduos pode provocar a contaminação do solo e da água com resíduos oriundos de todo o processo de produção e industrialização, sendo uma preocupação global devido aos seus efeitos adversos sobre o ambiente e aos seres vivos (MA et al., 2016; VAREDA et al., 2019).

A mandioca é uma das culturas responsáveis pela alimentação das pessoas e que tem sua importância econômica, mas também promove grandes quantidades de resíduos, sendo que o acúmulo pode promover problemas ambientais. O Brasil é um dos principais produtores de mandioca do mundo, contribuindo fortemente para a economia do país, porém, o processo de obtenção dos produtos provenientes dessa cultura, traz preocupação com a grande quantidade de resíduos gerados. Segundo Schwantes et al. (2015), o Brasil produz cerca de 1 milhão de toneladas de cascas de mandioca (CM) por ano, sendo que mundialmente os valores são aproximadamente 11 milhões de toneladas. Essa grande quantidade de resíduos, além das práticas inadequadas de manejo pode provocar impactos ambientais e econômicos.

2.2 Biocarvão

2.2.1 Origem do biocarvão

A origem do BC está associada as Terras Pretas de Índios (TPI) da Região da Amazônia, na qual se refere a solos que contrastam com outros solos amazônicos, principalmente em relação à fertilidade e características estruturais e estão relacionado a ocupação humana (NOVOTNY et al., 2009; LEHMANN; JOSEPH, 2009).

As TPI são solos com horizonte arqueo-antropogênico considerado variável na superfície e em profundidade e elevada fertilidade, sendo atribuída ao elevado nível de matéria orgânica (MO) (até três vezes superior aos solos adjacentes) e a elevada reatividade das frações húmicas. Além disso, o carbono orgânico encontra-se entre 35% a 45% na forma

de carbono pirogênico, demonstrando sua importância na estruturação, na retenção de água e na fertilidade desses solos (NOVOTNY et al., 2009; GLASER et al., 2000).

O BC pode ser definido como o resultado do processo de decomposição térmica de resíduos orgânicos vegetais, formados majoritariamente por carbono, com granulidade fina e largamente resistente à decomposição (mineralização), sendo produzido por combustão térmica em condições de ausência ou baixa concentração de oxigênio (LEHMANN et al., 2011; LEHMANN; JOSEPH, 2015; OK et al., 2015). Nessas condições de pirólise, o BC geralmente apresenta estrutura molecular carbonácea arranjada de forma desorganizada, constituída por camadas planas de anéis aromáticos ligados aleatoriamente e composição inorgânica formada por metais provenientes da matéria-prima (DOWNIE et al., 2009; LEHMANN; JOSEPH, 2009).

De maneira geral, é possível produzir BC de qualquer fonte de biomassa, porém a matéria-prima influencia nas propriedades química e física dos BC. No caso das propriedades químicas, principalmente relacionadas aos teores de hemicelulose, celulose e lignina, enquanto as propriedades físicas estejam relacionadas, por exemplo, com a porosidade, área de superfície e morfologia. Além disso, o processo de pirólise influencia diretamente nas características do BC, ou seja, é possível obter BC com características diferentes a partir de uma mesma matéria-prima, variando a temperatura máxima, a taxa de aquecimento e o tempo de permanência.

2.2.2 Pirólise de biomassa

O uso de resíduos de biomassa têm sido bastante utilizada para a produção de BC devido às vantagens de custo-benefício e por não afetar a segurança alimentar, além de agregar valor ao material (BRICK; LYUTSE, 2010).

O processo de pirólise pode ser definido como a decomposição termoquímica de biomassa em temperaturas de 200 °C a 900 °C em condições de ausência ou baixa concentração de oxigênio (DEMIRBAS; ARIN, 2002). A partir das condições de pirólise, como o tempo de permanência da matéria-prima e velocidade de aquecimento, pode-se classificar a pirólise em lenta, intermediária e rápida. Os processos de pirólise lentos e intermediários caracterizam-se por um aquecimento lento e o uso de uma temperatura relativamente baixa, sendo considerados favoráveis para a produção de BC por proporcionar rendimentos maiores de BC (aproximadamente de 25% a 35%) (MOHAN et al., 2006;

BROWN, 2012). Já a pirólise rápida utiliza-se de uma taxa de aquecimento rápido e pode proporcionar rendimento de aproximadamente 15% (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

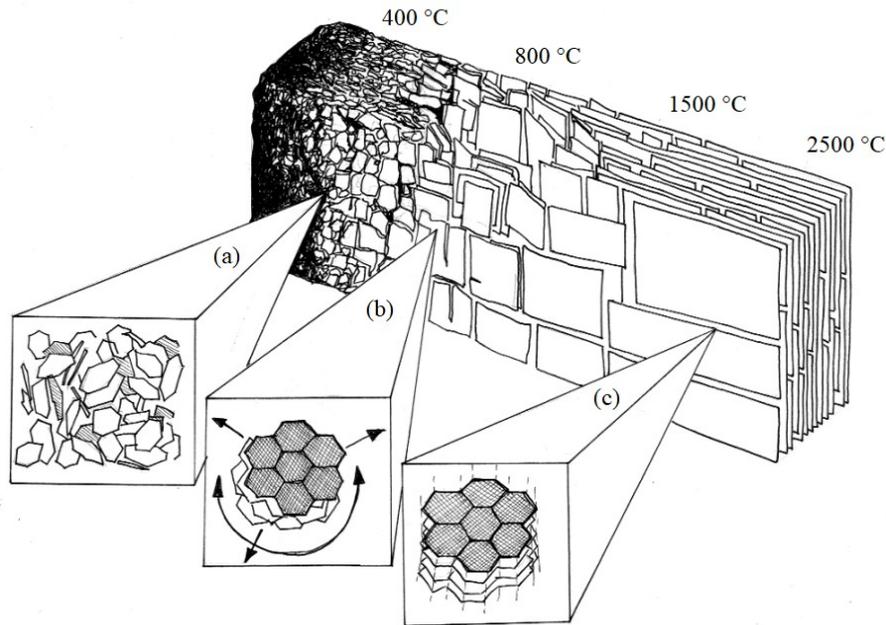
O processo de pirólise de biomassa é convertida em três produtos: líquido (bio-óleo), sólido (biocarvão) e gás ou biogás (não condensável) (LEHMANN; JOSEPH, 2009). O rendimento desses compostos depende das condições de pirólise e da biomassa utilizada. Já as condições de pirólise pode provocar significativas mudanças nas propriedades estruturais, químicas e físicas dos BC e estão relacionadas com o tipo de biomassa, temperatura de pirólise, velocidade de aquecimento e tempo de permanência.

Diante da grande variedade e quantidade de resíduos de biomassa, as propriedades de cada matéria-prima estão relacionadas com as propriedades dos BC e pode afetar diretamente sua aplicação. Por exemplo, porcentagem de hemicelulose, celulose e lignina (LEHMANN et al., 2006). Segundo Sohi et al. (2010) biomassa com alto teor de lignina geralmente tem melhores rendimentos de BC. Outras características e propriedades na composição da matéria-prima são importantes, como: concentração e composição de compostos inorgânicos, tamanho de partículas, porosidade e umidade (RAVEENDRAN et al., 1995; ZANZI et al., 2002; MOGHTADERI, 2006).

A temperatura de pirólise influencia significativamente nas características do BC. Em temperatura ≤ 400 °C a redução no rendimento do BC é atribuída à perda de materiais voláteis e gases não condensáveis (CO_2 , H_2 e CH_4), enquanto que em temperaturas ≥ 400 °C, uma redução constante pode ser observada em materiais com baixo teor de lignina, por exemplo, a casca de algodão (AHMAD et al., 2014). Entretanto, durante a redução desses compostos (CO_2 , H_2 e CH_4) ocorre o aumento de C=C, indicando uma mudança estrutural de alifática para aromática de C na estrutura do BC, o que possibilita maior estabilidade ao BC na aplicação como condicionador de solo. Além disso, BC produzidos em altas temperaturas (500 °C a 700 °) possuem uma alta área de superfície, enquanto os BC produzidos em baixas temperaturas (300 °C a 400 °C) têm baixa área de superfície, podendo ser atribuída a uma carbonização parcial, porém apresentam maiores quantidades de grupos funcionais em relação aos BC produzidos em alta temperatura, pois a degradação termal afeta os grupos funcionais (ácido-base) (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

A Figura 1 ilustra a estrutura do BC com o aumento de temperatura durante o processo de pirólise demonstrando uma maior recalcitrância do BC com o aumento da temperatura, a qual pode ser atribuída à presença predominante de compostos aromáticos. A composição da matéria-prima também pode afetar na recalcitrância pela concentração de minerais presentes na biomassa (LEHMANN et al., 2006; LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Figura 1 – Estrutura de biocarvão considerando o aumento temperatura: (a) maior concentração carbono aromático (estrutura amorfa); (b) aumento de folhas de carbono aromático conjugado (turboestrático); e (c) estrutura grafite.



Fonte: Downie et al. (2009).

De acordo com a Figura 1 o aumento da temperatura no processo de pirólise de biomassa contribui para a formação de cristalitas (ordenados). O BC produzido em temperaturas $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ têm maior concentração estrutura amorfa e cristalitas turboestráticos (folhas de grafeno desordenados). Diante do aumento da temperatura de pirólise ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorre a organização das folhas de grafite. Essa característica é importante para a estabilidade do BC e sua aplicação agrícola e ambiental.

2.2.3 Propriedades físico-químicas do biocarvão

O BC apresenta propriedades químicas e físicas específicas que o tornam um mecanismo para colaborar com os problemas enfrentados na atualidade pela sociedade, com potencial de atuação em diversas áreas, como por exemplos: melhoramento do solo – pelo decréscimo na lixiviação de nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, controle do pH do solo, melhorando as atividades microbianas, capacidade de retenção de água e sequestro de carbono pela estabilidade dos compostos de carbono; mitigação das mudanças climáticas; produção de energia; gestão de resíduos; e remediação de

contaminantes em solos, rios e lagos (LEHMANN et al., 2011; SOHI et al., 2012; LEHMANN; JOSEPH, 2015).

A superfície química do BC é considerada uma propriedade muito importante para aplicabilidade do material, podendo características bem distintas (hidrofóbicas, hidrofílicas, básica e/ou ácida), contribuindo para a sua reatividade (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

A temperatura de pirólise é uma variável importante, pois o aumento da temperatura de pirólise proporcionará ao BC estrutura semelhante ao carbono grafite, tendo características mais fortemente hidrofóbicas. A presença de estruturas organizadas no BC é um fator importante para sua aplicação como condicionador de solo, sendo menos suscetível a degradação pelos microrganismos e conseqüentemente terá maior estabilidade no meio ambiente, contudo a superfície hidrofílica também é importante para as interações polares com outros componentes.

O pH do BC é outra propriedade muito importante para aplicação como condicionador de solo e depende da matéria-prima e da temperatura de pirólise. O aumento da temperatura provoca principalmente a liberação dos grupos ácidos, os quais são mais suscetíveis a degradação termal, tornando o BC mais alcalino (LORENZ; LAL, 2014). O pH também está relacionado com teor de oxigênio presente no BC, geralmente presente no material de origem na forma de óxidos metálicos. Assim, a presença de metais alcalinos presentes no BC contribui para os elevados pH encontrados em BC (JOSEPH et al., 2009).

Nesse sentido, em solos ácidos o aumento de pH relacionado a aplicação de BC se deve ao acréscimo do teor de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, como por exemplo, Ca e Mg, que estão geralmente presentes nas cinzas do BC.

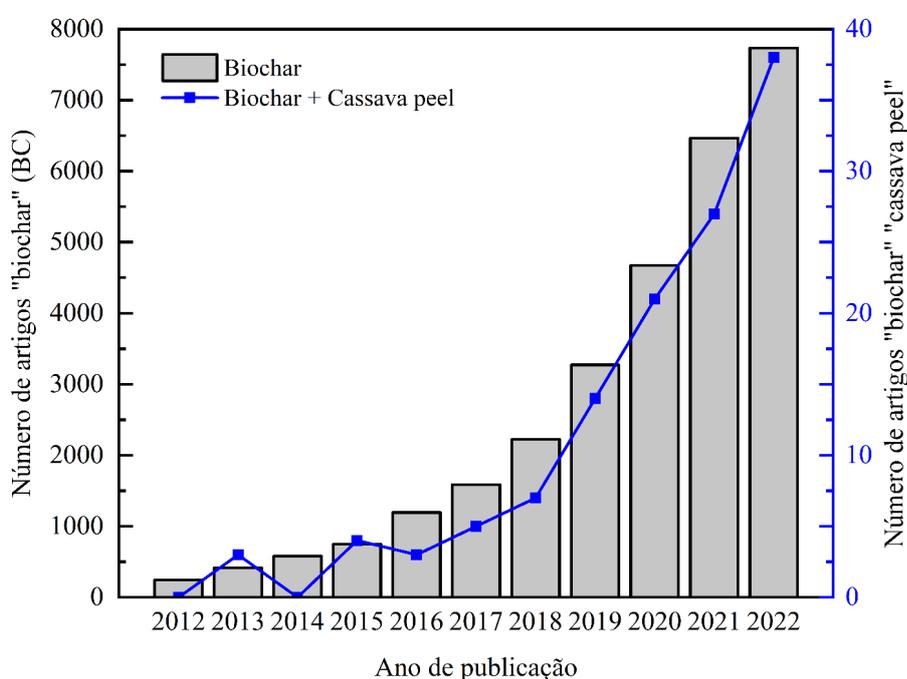
As propriedades de interesses nos BC são várias, podendo destacar ainda a Capacidade de Troca Catiônica (CTC), importante no mecanismo de interações com metais potencialmente tóxicos (MPT) e disponibilidade de nutrientes para as plantas. No processo de pirólise a CTC diminui com o aumento de temperatura, pois a CTC está associada com o teor de oxigênio nos grupos funcionais que fazem parte dos materiais voláteis, degradando compostos oxigenados de grupos ácidos presentes na matéria-prima e conseqüentemente diminuindo a CTC (WANG et al., 2013).

Por fim, a quantidade de nutrientes também é uma das propriedades muito importante na composição dos BC para atuar como condicionador de solo, pois são elementos necessários para o crescimento vegetal. Dessa forma, é possível notar, a partir das propriedades dos BC mencionadas anteriormente, que as determinações das condições de pirólises devem ser adequadas aos interesses de aplicação do BC.

2.3 Potencial de atuação do biocarvão

As pesquisas envolvendo BC a partir de diferentes materiais apresentam uma significativa relevância científica na última década, podendo ser constatada através da compilação de dados utilizando a plataforma *ScienceDirect*. A Figura 2 evidencia o número de publicações na última década (2012 a 2022), utilizando como palavras-chave “*biochar*” e “*biochar*” + “*cassava peel*”.

Figura 2 – Número de trabalhos publicados por ano utilizando as palavras-chave “*biochar*” e “*biochar*” + “*cassava peel*”. Levantamento em 8 de setembro de 2022. Base de busca: <https://www.sciencedirect.com/>.



Fonte: Autor desta pesquisa, 2022.

De acordo com a Figura 2 fica evidente o interesse, principalmente na última década em pesquisas usando BC. As matérias-primas empregadas na produção de BC são muito diversificadas, o que contribui para ampliar e potencializar a aplicabilidade dessa tecnologia.

Dentre os materiais utilizados, nota-se que a casca de mandioca (CM) começa a despertar interesse para a produção de BC, mas ainda é um resíduo pouco explorado, o que ressalta a inovação e o potencial de contribuição científica ao se trabalhar com essa fonte de resíduo.

Além disso, os estudos com BC estão presentes em diversas áreas de atuação, como por exemplo, na gestão de resíduos, mitigação das mudanças climáticas, produção de energia

e melhoria agrícola e na remediação ambiental. Dessa maneira, a tecnologia e o campo de atuação de BC pode apresentar benefício social, econômico e ambiental.

2.3.1 Gestão de resíduos

A agricultura e agroindústria brasileira é um dos principais fatores responsáveis pelo crescimento econômico e social do país. De acordo com projeções que constam no relatório da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) e da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) o Brasil terá potencial de crescimento superior a 40% para o setor agrícola em aproximadamente 10 anos, conseqüentemente, esse desenvolvimento agrícola e econômico acarreta no aumento significativo dos resíduos de biomassa gerados durante todo o processo, os quais quando não descartados adequadamente pode provocar a contaminação do solo e da água com resíduos oriundos das etapas de produção e industrialização (MA et al., 2016; VAREDA et al., 2019). Dessa maneira, transformar esses resíduos em BC é uma alternativa favorável para agregar valor ao material e atender as exigências na destinação dos resíduos orgânicos, contribuindo assim, com o ambiente e potencializando as atividades agrícolas.

Além disso, o manejo e o destino adequado dos resíduos orgânicos pode contribuir com a mitigação das mudanças climáticas. A gestão de resíduos pode contribuir com o ambiente, por exemplo, com a diminuição das emissões de metano em aterros, redução do uso de energia industrial, redução das emissões de gases que contribuem com o efeito estufa e geração de energia a partir do aproveitamento dos resíduos (ACKERMAN, 2000; LEHMANN; JOSEPH, 2015).

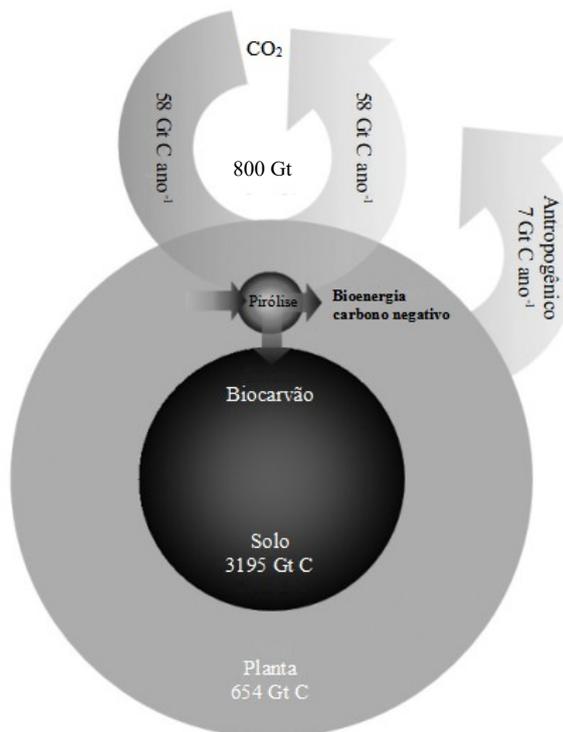
2.3.2 Mitigação das mudanças climáticas

A mitigação das mudanças climáticas é considerada atualmente como um dos grandes desafios do mundo. O uso intenso de combustíveis fósseis como matriz energética é a principal causa da liberação de dióxido de carbono (CO₂) e vários outros gases que contribuem para o aumento da temperatura do planeta. Diante disso, não basta apenas reduzir as emissões de gases de efeito estufa, mas requer também a retirada do CO₂ da atmosfera para cumprir a meta do acordo de Paris e atingir as emissões líquidas zero (FIELD; MACH, 2017; LEHMANN et al., 2021).

O uso de BC tem sido intensamente estudado na última década considerando várias estratégias e aplicações (Figura 2). Porém, a aplicação de BC como alternativa de correção de solo buscando reduzir as emissões de gases de efeito estufa e possibilitar o sequestro de CO₂ foi discutido pela primeira vez há 15 anos como uma estratégia de mitigação das mudanças climáticas (WU et al., 2019). Desta forma, o BC desperta interesse científico na compreensão dos mecanismos biogeoquímicos que relaciona a estabilidade do BC, seu potencial nas emissões de gases nocivos à atmosfera (CO₂, N₂O, CH₄), além de seus efeitos no crescimento de plantas (LEHMANN et al., 2021; VERHEIJEN et al., 2010).

A Figura 3 mostra uma representação do ciclo global do carbono, bem como possibilita entender de que maneira a adição de BC aos solos pode ser uma estratégia para sequestrar carbono atmosférico (CO₂) (LEHMANN et al., 2006; LEHMANN et al., 2021). Segundo Lehmann e Joseph (2009), não basta apenas usar BC para que possa ocorrer o verdadeiro sequestro, deve-se atender primeiro aos requisitos: as plantas devem crescer na mesma proporção que são carbonizadas, tendo em vista que a passagem de CO₂ para a forma de carbono orgânico (C) ocorre pela fotossíntese; e garantir que o BC produzido tenha estabilidade superior a matéria-prima da qual foi formado, pois a biomassa vegetal normalmente se decompõe rapidamente (liberando o CO₂ sequestrado pelas plantas). Já o BC tem uma degradação muito mais lenta, possibilitando desviar o C do ciclo biológico (decomposição da biomassa vegetal) para o ciclo do BC (mais lento) (LEHMANN, 2007; LAIRD, 2008).

Figura 3 – Ciclo global do carbono em comparação com as quantidades totais de carbono no solo, na planta, na atmosfera e emissões antropogênicas de carbono.



Fonte: Sabine et al. (2004).

De acordo com a Figura 3 é possível observar o potencial do BC como maneira de atuar na mitigação das mudanças climáticas e sequestrar carbono atmosférico. Nota-se que existe aproximadamente 4 vezes mais carbono orgânico no solo (3195 Gt C) do que na atmosfera (800 Gt), que por sua vez, leva aproximadamente 14 anos para que complete um ciclo da passagem de todo CO₂ da atmosfera pela biosfera (Figura 3). Já as emissões antropogênicas de CO₂ são 8 vezes menor do que o CO₂ absorvido pelas plantas. Portanto, observa-se que a maior quantidade de carbono encontra-se no solo e que a principal relação em termos de quantidade ocorre entre solo-planta. Diante disso, transformar resíduo de biomassa vegetal em BC seria uma forma importante de sequestrar (desviar) carbono ao aumentar a estabilidade de BC no solo, possibilitando reduzir a emissão de CO₂ na atmosfera e contribuir com as questões ambientais (LEHMANN; JOSEPH, 2009; CHENG et al., 2008; SINGH et al., 2012).

2.3.3 Melhoria do solo

A melhoria do solo é uma necessidade em várias regiões do mundo, pois o solo é um componente fundamental para a produção de alimentos e garantia da segurança alimentar, além de ser um mecanismo que pode contribuir com os aspectos ambientais. Diante disso, muitas regiões do mundo sofrem com as características químicas, físicas e microbiológicas dos solos, as quais afetam diretamente as atividades agrícolas e ao ambiente.

No solo são encontradas várias espécies metálicas como de Zn, Cu, Fe, Mn, Mo e B, as quais são consideradas nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento dos vegetais. Entretanto, outras espécies metálicas com Pb(II) e Cd(II) são elementos não essenciais para a planta, com alta toxicidade e capacidade de se acumular no organismo. A sua toxicidade depende da concentração, período de exposição ao metal, da espécie e órgão ou tecido da planta, o que provoca problemas no crescimento e desenvolvimento dos vegetais. Assim, a alta concentração de espécies metálicas, disponíveis no solo, classificadas como nutrientes ou não, pode provocar toxidez direta para as plantas e indiretamente para o homem. Além disso, a disponibilidade de espécies químicas para as culturas depende de algumas variáveis, como o pH do solo.

A contaminação do solo, rios e lagos por metais tóxicos, aliado ao baixo teor de MO e a pouca capacidade de retenção de água dos solos, são componentes que prejudica a produção e produtividade agrícola e provoca a contaminação de diversos compartimentos ambientais.

Diante disso, o BC é discutido pela comunidade científica como uma alternativa para o aproveitamento de resíduos agroindustriais como maneira de agregar valor e aplicar nas atividades agrícolas. Dentre os benefícios da aplicação de BC em solos agrícolas, está a capacidade de atuar na gestão de resíduos, retenção de nutrientes e de água, aumentar o pH do solo (em solos ácidos), mitigar as mudanças climáticas ao sequestrar carbono e diminuir as emissões de gases que contribuem com efeito estufa e melhorar a estrutura física, química e microbiológica do solo (NOVOTNY et al., 2015; LIANG et al., 2006).

Portanto, o incremento de BC ao solo pode melhorar o rendimento, principalmente em solos com baixa fertilidade, o que possibilita contribuir fortemente com a produção de alimentos para atender a população global e reduzir à área produtiva (ASAI et al., 2009; TANG et al., 2013). Além disso, a incorporação de BC ao solo pode ser uma alternativa eficaz para reduzir a biodisponibilidade de elementos tóxicos (KHAN et al., 2013). Entretanto, os estudos dos mecanismos que explicam a interação entre BC e as propriedades do solo devem

ser aprofundados para melhor compreensão dos efeitos da aplicação de BC ao longo prazo e em diferentes tipos de solo (SINGH et al., 2012).

2.3.4 Remediação ambiental

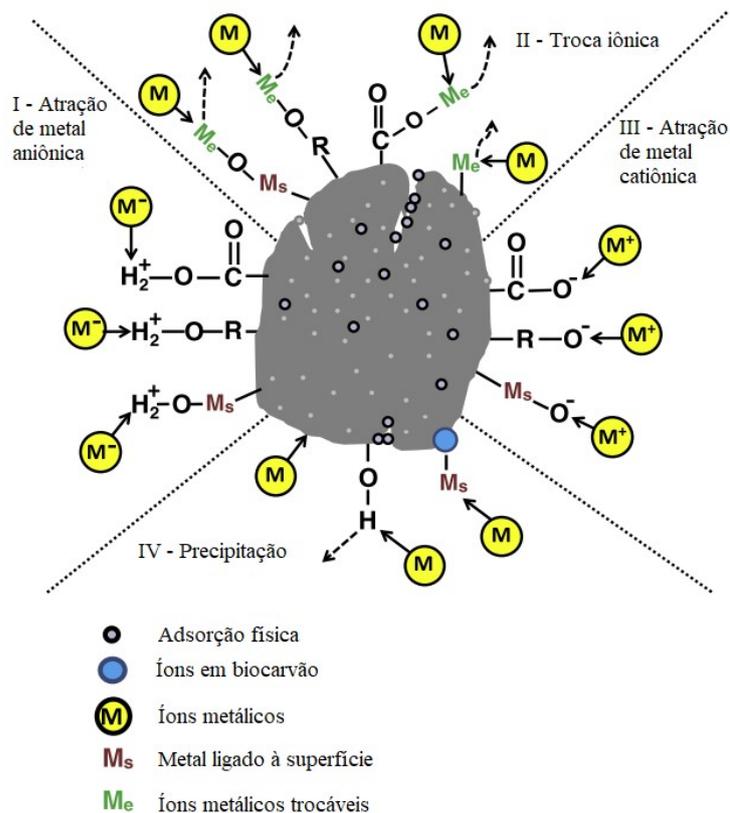
Os poluentes podem exercer efeitos tóxicos ao ecossistema a partir da contaminação dos solos, e conseqüentemente atingir as culturas e até mesmo lixiviam para as águas subterrâneas (TANG et al., 2013). Além disso, ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais não são biodegradáveis e sua biodisponibilidade acarreta em riscos de toxidez para os seres vivos (ADRIANO, 2001; ZHANG et al., 2013).

O BC obtido a partir de biomassa de resíduos oriundos da agricultura e agroindústria, tem sido comprovado como um agente efetivo na remoção de vários contaminantes orgânicos e inorgânicos, devido a sua estrutura química e física, por exemplo, devido à alta área de superfície e porosidade (HIGASHIKAWA et al, 2016; ZHOU et al., 2017; CAO; HARRIS, 2010). Em relação aos contaminantes inorgânicos, o BC vem sendo frequentemente usado para remediação *in situ* de solo e água contaminados por metais (PARK et al., 2011).

O BC pode ser empregado como adsorvente na remoção de diferentes poluentes em águas, como por exemplo, na remoção de contaminantes inorgânicos (XIANG et al., 2020; PARK et al., 2011). Os MPT em água podem prejudicar a qualidade de vida e saúde das pessoas, animais e até mesmo o sistema produtivo por afetar as plantas. Um longo período de exposição a contaminantes inorgânicos em fase aquosa os tornam altamente tóxicos e podem causar sérios riscos à saúde do ser humano e ao ambiente (AHMED et al., 2016).

Nesse sentido, buscar compreender o processo de interação de contaminantes inorgânicos com BC é fundamental para o avanço dos estudos envolvendo a remediação ambiental. A remediação ambiental foi reconhecida como uma área promissora onde o BC apresenta potencial de aplicação e pode ser usado com eficiência (CAO et al., 2011; AHMAD et al., 2014). Estudos de remoção de metais em solução aquosa usando BC acompanhado de técnicas espectroscópicas avançadas contribuem para elucidar as capacidades de adsorção e os mecanismos de interação em meio aquoso (IPPOLITO et al., 2012). A Figura 4 demonstra os mecanismos de interações de BC com espécies metálicas.

Figura 4 – Demonstração de mecanismos de interação de biocarvão com contaminantes inorgânicos.



Fonte: Ahmad et al. (2014).

De acordo com a Figura 4 (I) ocorre atração de íons de carga negativa pela superfície do BC carregada positivamente, (II) interação devido à troca de cátions presentes na superfície externa do BC, como por exemplo, K^+ e Na^+ , (III) atração de íons metálicos com grupos funcionais presentes no BC, como por exemplo, grupos carboxila e hidroxila e (IV) interação e remoção de espécies químicas por precipitação ao interagir com íons presentes no BC e formar compostos pouco solúveis.

3 JUSTIFICATIVA

A contaminação de diversos compartimentos ambientais vem se intensificando nos últimos anos. Nota-se que o crescimento da agricultura e da agroindústria brasileira que apesar de sua importância econômica e social, proporciona a geração de grandes quantidades de resíduos que quando não descartado adequadamente, pode provocar prejuízos ao ambiente, além da própria prática de manejo com o uso intensivo de agroquímicos, sendo fatores preocupantes por seu potencial de impactar o ambiente e a vida da sociedade.

A partir de diversos fatores que podem provocar alterações ambientais proporcionadas pela atividade antrópica, os solos e recurso hídricos são conduzidos à degradação e desequilíbrios entre os componentes necessários para promover o potencial de produção e a prática sustentável.

Desta forma, é importante compreender os fatores que afetam a disponibilidade de nutrientes e contaminantes no ambiente, quando se faz necessário maximizar a disponibilidade dos nutrientes de forma controlada e minimizar o transporte dos contaminantes como forma de evitar danos de natureza econômica e ambiental. Assim, este trabalho teve como objetivo produzir BC a partir de resíduos de CM derivados da agricultura e da agroindústria brasileira utilizando diferentes condições de pirólise visando produzir materiais com propriedade de interação com nutrientes e contaminantes, objetivando entender o comportamento desses contaminantes no ambiente e, assim, minimizar danos ambientais e promover melhoria nas atividades agrícolas.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar biocarvão a partir do resíduo casca de mandioca utilizando diferentes condições de pirólise e avaliar a interação desses BC com nutriente e contaminante, objetivando entender o comportamento dessas espécies químicas no ambiente e assim minimizar danos ambientais e promover melhoria nas atividades agrícolas.

4.2 Objetivos específicos

- Qualificar os resíduos oriundos de biomassa de resíduos de mandioca da agricultura e agroindústria da região para produção de BC;
- Preparar BC de forma controlada, utilizando diferentes condições de temperatura;
- Caracterizar as amostras de BC produzidos;
- Realizar estudos de adsorção e isothermas de adsorção com nutriente e contaminante com os BC produzidos, visando avaliar capacidade de interação em função do pH e do tempo e a viabilidade desses adsorventes no processo de remediação ambiental;
- Analisar o tempo de equilíbrio químico e a capacidade de complexação dos BC com nutriente e contaminante por ultrafiltração tangencial.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Reagentes e soluções

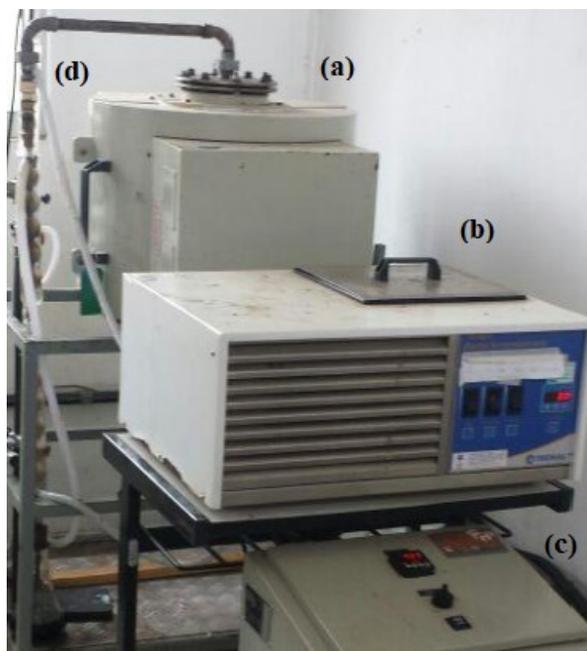
Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida de um sistema Gehaka com 18,2 MΩ cm (a 25 °C). Antes do uso, todos os materiais de trabalho foram previamente lavados com HNO₃ 10% (v/v) e água ultrapura. Para os estudos de contaminante e nutriente, soluções padrão dos elementos químicos foram preparadas por diluição de soluções estoque comercial de 1000 mg L⁻¹. Para o estudo de interação dos BC com espécies Ca(II) e Pb(II), as soluções de trabalho foram submetidas a ajustes de pH para 4, 6 e 8.

5.2 Produção de biocarvão a partir de casca de mandioca

As CM usadas nessa pesquisa foram coletadas em uma casa de farinha localizada no município de Junqueiro, estado de Alagoas, Brasil. A matéria-prima foi mantida ao ar livre para secagem ao sol. Posteriormente triturou-se as CM em moinho de facas do tipo Willy (Macro, Solab, Piracicaba, Brasil).

O processo de pirólise foi realizado no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), localizado na Universidade Federal de Alagoas (UFAL). A pirólise das amostras de CM trituradas, de forma homogênea, foram realizadas em uma unidade laboratorial, apresentada na Figura 5, constituída de forno tubular JUNG, modelo LT6 2010 de 1 kW (Blumenau, Brasil), aquecido por resistências elétricas com capacidade de chegar até 1000 °C, além de contar com um sistema de resfriamento para a coleta da fase líquida, sendo composto por dois condensadores de vidro acoplados consecutivamente, estando o último conectado a um kitassato, o qual está conectado a uma bomba de vácuo. Para a refrigeração dos condensadores foi utilizado banho termostatizado, modelo Tecnal TE-184. O sistema foi vedado de maneira que o oxigênio contido no tubo fosse a única quantidade de gás fornecida.

Figura 5 – Unidade pirolítica laboratorial utilizada para produção dos biocarvões: (a) forno tubular e reator de pirólise; (b) banho termostaticado; (c) módulo de controle do forno (d) condensadores conectados a um kitassato (conectado a uma bomba de vácuo).



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

Os ensaios foram realizados mantendo fixa a taxa de aquecimento em $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e o tempo de permanência em 90 min, sendo que as temperaturas de pirólise selecionadas foram de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BC1), $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BC2), $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BC3) e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BC4). Após a produção do BC, o material foi resfriado à temperatura ambiente de $(25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C})$ e removido do forno, triturado manualmente com a utilização de almofariz e pistilo de porcelana e separado granulometricamente em peneira com abertura de malha de Mesh 42 ($< 355\text{ }\mu\text{m}$).

5.3 Caracterização de biocarvão de casca de mandioca

As propriedades físicas e químicas das amostras de CM (casca de mandioca *in natura*) e dos BC1 ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$), BC2 ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$), BC3 ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e BC4 ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$) foram investigadas a partir dos resultados obtidos pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Análise elementar (AE), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX), além de determinação de metais por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma de Micro-ondas (MP-AES), pH e pH Ponto de Carga Zero (pHpzc). Para investigar a eficiência da interação dos BC com íons metálicos, avaliou-se a influência do pH e do tempo de contato entre os BC e as espécies metálicas.

5.3.1 Análise termogravimétrica

A TGA foi realizada para a CM com objetivo de compreender o comportamento da biomassa com o aumento de temperatura, simulando as condições de pirólise. Essa análise é importante para auxiliar na definição das melhores condições de pirólise. Para isso, a TGA foi realizada empregando um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60TG (Tóquio, Japão), sendo utilizado 10 mg da amostra. O intervalo de temperatura utilizado variou de 30 °C até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, simulando as condições de pirólise. A pirólise lenta foi escolhida para possibilitar maior rendimento do BC (fase sólida) (MANYÀ, 2012).

5.3.2 Rendimento do biocarvão

O rendimento do biocarvão é um dos fatores importantes para a viabilidade de aplicação na prática agrícola e na remediação ambiental. A eficiência do processo de pirólise do BC foi obtido a partir do cálculo da variação de massa, usando a equação 1:

$$BC = \frac{M_{final}}{M_{inicial}} 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo, BC a massa do biocarvão (g), $M_{inicial}$ é o valor da massa inicial (material in natura) (g), M_{final} é a massa final após o processo de pirólise (g).

5.3.3 Análise elementar

A composição elementar (CHN/O) foram obtidas em equipamento Thermo Finigam Flash EA 1112, possibilitando a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na matéria-prima e nos BC produzidos sob diferentes condições de temperatura.

Os teores em porcentagem de C, N e H, obtidos com a análise foram divididos pela respectiva massa atômica do referido elemento para o cálculo das razões atômicas. Para determinar a porcentagem de oxigênio realizou-se o cálculo: $O\% = 100\% - (C\% + H\% + N\%)$ (SAKHIYA et al., 2021). Posteriormente foram calculadas as razões atômicas H/C, O/C e N/C.

5.3.4 Espectroscopia FTIR

A análise de FTIR foi realizada com o objetivo de obter uma análise qualitativa dos grupos funcionais presentes nos BC produzidos em diferentes condições de temperatura e comparar com o FTIR da matéria-prima. Os grupos funcionais foram detectados usando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um espectrofotômetro Varian, modelo 660-IR (Berlim, Alemanha). Para cada espectro somou-se 100 scans com resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . A FTIR é importante para investigar a presença de grupos de superfície nos BC (STUART et al., 2005).

5.3.5 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em equipamento Shimadzu, modelo XRD-6100 (Tóquio, Japão), com radiação $\text{CuK}\alpha$ e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 40 mA, região de varredura do ângulo de difração foi de 5° a 40° (2θ) e velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$, sendo uma poderosa ferramenta para contribuir na compreensão da cristalinidade e estrutura dos BC (KEILUWEIT et al., 2010).

5.3.6 Determinação do pH

O pH da matéria-prima e dos BC foram determinados segundo a metodologia proposta por Rajkovich et al. (2012). O procedimento foi realizado em duplicata e consistiu em adicionar 1 g da amostra em 20 mL de água deionizada (proporção de 1:20). Em seguida foi mantida em agitação por 90 minutos para possibilitar o equilíbrio entre a solução e as superfícies da CM e BC com a solução. Posteriormente, o pH foi determinado utilizando um pHmetro Gehaka, com eletrodo de vidro associado ao potenciômetro PG 1800.

5.3.7 pH ponto de carga zero

O pH_{pcz} foi definido de acordo com a metodologia descrita por Regalbuto e Robles (2004). O procedimento consistiu em adicionar 50 mg do material em 50 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob diferentes condições de pH inicial (pH 1,0 a pH 12,0), ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, determinando o pH após 24h de equilíbrio. Para determinar o pH_{pcz} (quando o ΔpH dessa solução é igual a zero), foi

construído um gráfico a partir do valor obtido do ΔpH (pH final – pH inicial) no eixo das ordenadas versus o valor do pH inicial no eixo das abscissas.

5.3.8 Determinação de espécies metálicas

A determinação de espécies metálicas no material de origem e nos BC é importante para poder compreender o potencial dos BC em atuar na melhoria da fertilidade do solo e como remediador ambiental. Assim, foi realizada a digestão dos materiais e a determinação das espécies metálicas de acordo com a metodologia de digestão ácida.

5.3.8.1 Digestão para determinação de espécies metálicas

A determinação de espécies metálicas associadas às amostras de CM e dos BC foi realizada com o objetivo de avaliar a capacidade de aplicabilidade dos BC produzidos a partir da biomassa de CM no contexto ambiental. Previamente realizou-se a digestão ácida em triplicata. Para isso, adicionou-se 10 mL de HNO_3 65% (m/m) a 1 g da CM e dos BC e deixado em repouso por 1h para uma prévia digestão. Em seguida, as amostras foram colocadas em chapa aquecedora (2008/D NOVA ÉTICA) a 130 °C permanecendo nessa temperatura até completa digestão. Durante o processo, foram adicionados 10 mL de H_2O_2 35% (v/v). Após resfriamento, as soluções foram transferidas para balões de 25 mL, completando-se o volume com água deionizada.

5.3.8.2 Determinação de contaminantes e nutrientes associados a casca de mandioca e aos biocarvões

A determinação de contaminantes e nutrientes (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn) presentes em CM e nas amostras de BC foram determinadas por Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma de Micro-ondas (MP-AES), usando Agilent Technologies, 4200 (Santa Clara, USA) após a digestão ácida (Chen et. al., 2018; Tedesco et. al., 1995). As análises foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Federal de São Carlos – *Campus* Sorocaba de acordo com as diretrizes estabelecidas pelo fabricante Agilent Technologies.

Todos os reagentes utilizados tinham alto grau de pureza e o número de metais traço foi verificado. As curvas de calibrações analíticas foram realizadas usando um padrão de

solução de múltiplos elementos com faixa de concentração de 0,010-2,50 mg L⁻¹ (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn) e 2,50-20,00 mg L⁻¹ (Al) em Agilent Technologies, 4200 (Santa Clara, USA).

5.4 Estudos de interações entre biocarvões e espécies metálicas

Os estudos de adsorção foram realizados com amostras de BC produzidos nas temperaturas de 350 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C, em interação com o nutriente Ca(II) e o contaminante Pb(II). Uma solução de 10 mg L⁻¹ do nutriente e contaminante foram adicionadas ao BC.

Para a avaliar a influência do pH na adsorção do BC, foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (4, 6 e 8), usando uma concentração constante de adsorvato, Ca(II) e Pb(II) a 10 mg L⁻¹. Para verificar a influência do tempo de contato solução/BC, os intervalos de tempo de 5, 10, 30, 60, 120, 240, 1440 e 2880 minutos (48h final). Alíquotas de 12 mL das soluções metálicas preparadas em diferentes valores de pH foram adicionadas em tubos cônicos contendo 50 mg das amostras de BC, que foram mantidas sob agitação (100 rpm) a 25 ± 1 °C em diferentes intervalos de tempo. Após esses intervalos, as soluções foram filtradas em membranas de porosidade de 0,45 µm (Millipore, Massachusetts, USA). O nutriente e o contaminante adsorvidos foram determinados por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma de Micro-ondas (MP-AES).

Os valores de Ca(II) e Pb(II) adsorvidos/dessorvidos em BC foram calculados a partir da diferença entre as concentrações inicial e final da solução, usando a equação 2.

$$q = \frac{(C_o - C)V}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo, q a quantidade adsorvida de espécies metálicas (mg g⁻¹), C_o e C (mg L⁻¹) são a concentração inicial e final dos íons metálicos, respectivamente. V é o volume da solução (L), e m massa do BC (g).

5.4.1 Modelos para o estudo de adsorção

Para investigar os possíveis mecanismos de interação entre nutriente/contaminante e adsorventes, um modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e um modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) foram aplicados.

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto para adsorção de sistema sólido-líquido, sendo indicado para determinar a taxa de adsorção de um determinado soluto em uma solução líquida. Entretanto para experimentos que se estendem em tempos maiores, a equação que representa o modelo pseudo-primeira ordem não apresenta bons resultados (AKSU, 2001). Já o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser aplicado para estudo de comportamento cinético sem restrição quanto ao tempo de equilíbrio.

Nesse sentido, as equações linearizadas utilizadas para ajustar os dados da cinética foram pseudo-primeira ordem (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (Equação 4).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_t} \quad \text{Equação 4}$$

De acordo com a fórmula apresentada, q_e é a quantidade de adsorvato que ficou na superfície do sólido retido em equilíbrio (mg g^{-1}), q_t representa a quantidade de adsorvato que foi retida no tempo t (mg g^{-1}), k_1 e k_2 representam as constantes para a taxa de reação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, e t é o tempo (min).

A aplicabilidade dos modelos apresentados foi verificada pelos gráficos $\ln(q_e - q_t)$ versus t e t/q_t versus t , respectivamente.

5.5 Isotermas de adsorção

A dinâmica dos processos de adsorção de espécies metálicas em solução contendo materiais sólidos, como biocarvões, depende da distribuição destas espécies entre as fases sólidas e líquidas. O equilíbrio de adsorção é avaliado a partir das isotermas de adsorção, que são representadas pelas concentrações das espécies metálicas nas fases sólidas em relação às das fases líquidas (ALLEN et al., 2004).

Os experimentos para avaliação das isotermas de adsorção foram realizados em pH 6,0. As amostras de BC foram avaliadas em interação com o nutriente Ca(II) e com o contaminante Pb(II), sendo submetidas à agitação (100 rpm) a 25 ± 1 °C, em mesa agitadora durante 24h. Foram pesadas amostras de 50 mg de BC e em seguida foram transferidas para tubos cônicos. Cada recipiente recebia 15 mL de solução de Ca(II) ou Pb(II) nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0 e 200,0 mg L^{-1} .

Os dados de equilíbrio de adsorção do nutriente Ca(II) e do contaminante Pb(II) foram analisados usando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para estabelecer a correlação entre a massa de adsorvato e a concentração de equilíbrio em pH 6,0.

De acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade de adsorção é dada pela Equação 5:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 5}$$

Onde q_{max} é a quantidade máxima de adsorvato retido no material sólido (mg g^{-1}), K_L são as constantes de Langmuir relacionada com a capacidade de adsorção (L mg^{-1}) e C_e e a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}). Essa equação pode ser escrita como uma forma linearizada dada pela equação 6:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad \text{Equação 6}$$

O grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção podem ser obtidos a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação R_L (Equação 7), que é um parâmetro adimensional que indica se a reação é favorável ou desfavorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C} \quad \text{Equação 7}$$

Onde C é a concentração mais alta (mg L^{-1}) e K_L a constante de Langmuir. Os valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indica uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica adsorção favorável e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível (NGAH et al. 2002).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico, que pressupõe que o processo de adsorção ocorre em multicamadas em superfícies heterogêneas (HO et al., 2002). O modelo de Freundlich é descrito pela equação 8 e sua forma linearizada pela equação 9:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 8}$$

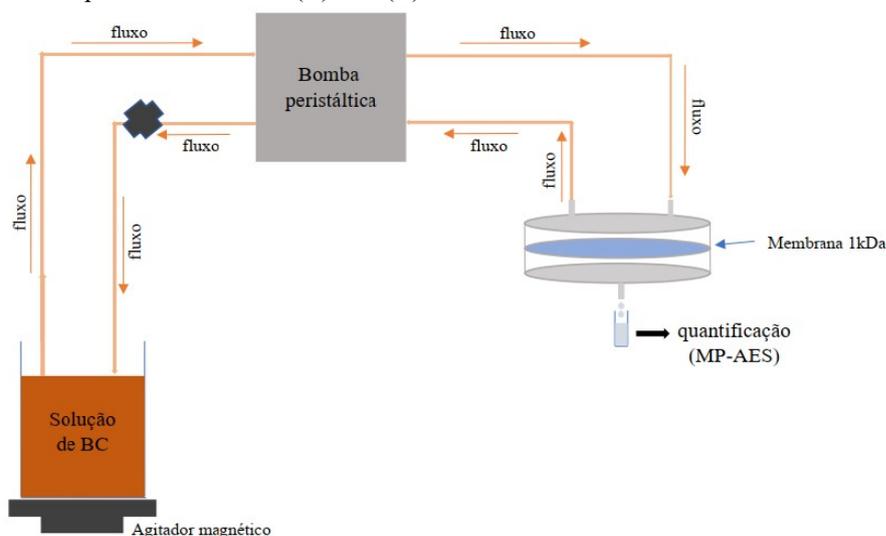
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 9}$$

Onde q_e representa a quantidade de soluto na fase sólida em equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}), K_F e n são as constantes relacionadas com a capacidade e intensidade de adsorção de Freundlich, respectivamente.

5.6 Tempo de equilíbrio e capacidade de complexação

Os experimentos de equilíbrio e capacidade de complexação (CC) foram realizados em um sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial (UF-FT) (BURBA et al., 2001). Esta técnica de separação é constituída por um sistema versátil e de fácil manuseio, sem a necessidade de adição de reagentes, o que evita possíveis alterações às amostras (Figura 6).

Figura 6 – Representação do procedimento analítico aplicado no estudo de complexação entre biocarvões de casca de mandioca e espécies metálicas Pb(II) e Ca(II).



Fonte: Adaptado de Botero (2022).

Esse sistema (Figura 6) é acoplado a uma membrana de 1 kDa e 47 mm de diâmetro (polietersulfônica, Gelman Pall-Filtron OMEGA/Celulose regenerada) que só permite a passagem do contaminante Pb(II) e do nutriente Ca(II) na forma livre. A concentração das espécies metálicas livres dos estudos de equilíbrio e CC foram determinadas por Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma de Micro-ondas (MP-AES).

5.6.1 Equilíbrio de complexação

O experimento de equilíbrio foi realizado com objetivo de obter informações em relação ao tempo mínimo necessário para que as espécies metálicas Pb(II) e Ca(II) consigam formar complexos com os BC.

Mediu-se uma massa de 10 mg de BC que foram dissolvidas em 450 mL de água pura obtendo uma solução de 22,22 mg L⁻¹. Nesta solução foram adicionados 50 mL de uma solução padrão de Ca (II) ou de Pb(II) a 1000 mg L⁻¹, sendo a concentração final das espécies metálicas de 100 mg L⁻¹ e para o BC de 20 mg L⁻¹. Para determinar o tempo de equilíbrio foram coletadas 10 alíquotas, de aproximadamente 2,0 mL cada, em intervalos de 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 e 90 min. Para determinar o tempo de equilíbrio, traçou-se uma curva referente à concentração da espécie metálica livre em função do tempo (BOTERO et al., 2011).

5.6.2 Capacidade de Complexação

A CC foi realizada para o contaminante Pb(II) e o nutriente Ca(II) em interação com os BC produzidos em diferentes condições de temperatura de pirólise: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C. Foram medidas massas de 10 mg de BC1, BC2, BC3 e BC4 e em seguida adicionadas em água até obterem-se soluções dessas amostras a 20 mg L⁻¹. Vale ressaltar que os BC apresentaram baixa solubilidade e que o experimento foi realizado em pH 6,0. Antes da adição da solução dos íons metálicos (um por vez), deixou-se o sistema bombeando a solução inicial por 5 min para condicionamento da membrana (BOTERO et al., 2011).

Após o ajuste do sistema de UF-FT, coletou-se por filtração uma alíquota correspondente a 2,0 mL, referente ao tempo zero (branco), antes de adicionar a solução de Pb(II) ou Ca(II). Posteriormente, foram adicionando-se volumes da solução estoque das espécies metálicas às soluções de BC1, BC2, BC3 e BC4 para obtenção de concentrações finais equivalentes a 0,10; 0,20; 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00; 25,00; 50,00 mg L⁻¹. Após a adição das espécies metálicas nas concentrações mencionadas, a solução resultante permaneceu por 10 min sob agitação, para que posteriormente fosse filtrada e encaminhada para determinação da concentração das espécies metálicas Pb(II) e Ca(II) por MP-AES.

A CC foi determinada plotando uma curva referente à concentração das espécies metálicas total versus a concentração das espécies metálicas livre, sendo a CC obtida a partir da interseção dos dois trechos lineares (BOTERO et al., 2010).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Produção e caracterização de biocarvão derivado de casca de mandioca

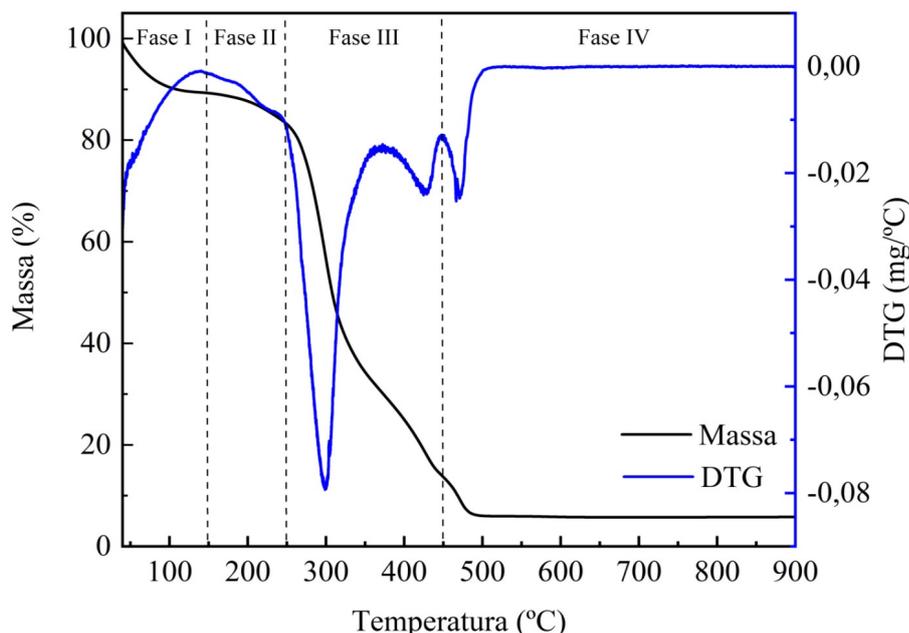
Os efeitos do BC são promissores no desempenho de práticas agrícolas e na gestão de resíduos, entretanto, para seu uso, é necessário conhecer suas propriedades e como elas podem interagir quando aplicadas nos diversos sistemas de produção e remediação ambiental. Essas propriedades dependem da variedade e heterogeneidade da matéria-prima utilizada na produção do BC, e também das condições de pirólise (YU et al., 2019).

Nesse sentido, a caracterização do BC é essencial para elucidar suas propriedades e definir as melhores condições de pirólise, que devem ser adequadas aos interesses da aplicação do BC, sempre buscando o equilíbrio entre suas propriedades e o destino do produto.

6.1.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica de CM ajudou a elucidar a estabilidade da biomassa em função da temperatura, contribuindo para a definição das melhores condições de pirólise para produção de BC visando a aplicação ambiental. A análise térmica deste estudo, foi expressa na curva termogravimétrica e sua derivada (DTG), usada para entender o comportamento e as características da decomposição térmica da biomassa de CM (Figura 7).

Figura 7 – Análise termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) de casca de mandioca (CM).



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

Os materiais celulósicos de origem vegetal apresentam comportamentos semelhantes de decomposição. Na Figura 7 são evidenciadas as fases específicas de decomposição dos compostos que formam a biomassa de CM, sendo melhores identificados a partir da primeira derivada (DTG).

As curvas de TG e DTG (Figura 7) apresentaram diferentes fases de decomposição. A primeira sendo até 150 °C, apresentando 10,7% de perda de massa, corresponde à umidade e água adsorvida e compostos voláteis (YUAN et al., 2015). Na segunda fase, entre 150 e 250 °C, houve uma perda de aproximadamente 17% em massa, principal característica da decomposição de hemicelulose e início da decomposição da celulose. No faixa de 250 a 450 °C, observa-se a terceira fase com cinética rápida, marcada principalmente pela decomposição de celulose e início da decomposição da lignina, com perda de aproximadamente 86% em massa. Acima de 450 °C, podemos observar a quarta e última fase, na qual ocorre a decomposição da lignina remanescente, além de outros compostos de maior massa molar que compõem a biomassa, sendo marcada por cinética lenta (BELOTTI et al., 2014; RUTHERFORD et al., 2012), característica principal de materiais carbonáceos (YUAN et al., 2015).

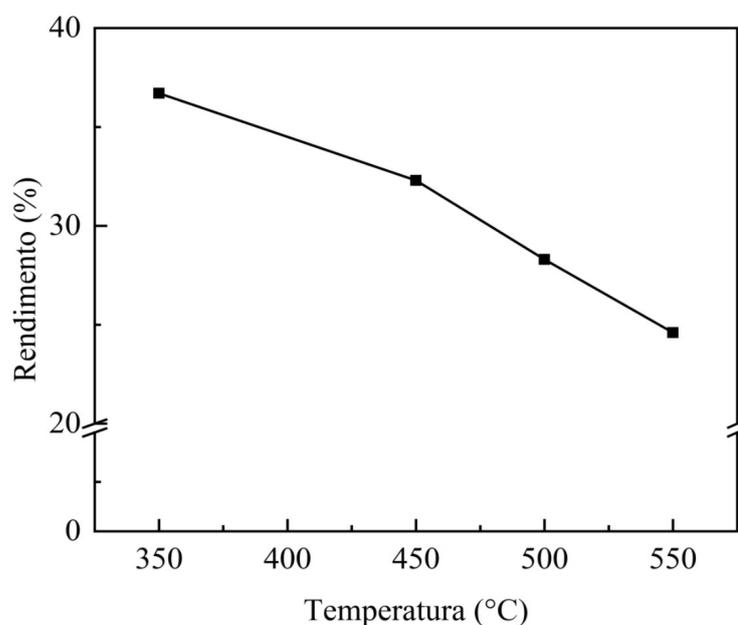
Também foi possível verificar que na faixa de 250 a 450 °C ocorreu a maior taxa de perda de massa (Figura 7). Buscando um equilíbrio entre maiores rendimentos da fase sólida, características recalcitrantes e conservação de grupos reativos nos BC, este trabalho focou em

temperaturas a partir de 350 °C para avaliar o efeito da temperatura nas propriedades dos BC e sua eficiência.

6.1.2 Rendimento

O rendimento do BC a partir do processo de pirólise é um dos principais fatores para viabilidade de aplicação e atuação desse material nos diversos processos de interações com espécies químicas. A Figura 8 demonstra a influência da temperatura de pirólise nos rendimentos dos BC produzidos a partir de CM, apresentando valores menores com o aumento da temperatura.

Figura 8 – Efeito da temperatura de pirólise no rendimento dos biocarvões (BC) produzidos a partir de casca de mandioca (CM) sob diferentes temperaturas de pirólise: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C.



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

O aumento da temperatura no processo de pirólise das CM levou à redução do rendimento do BC (fase sólida). O rendimento dos BC1, BC2, BC3 e BC4 foram de 36,7%, 32,3%, 28,3% e 24,6%, respectivamente. Apresentando redução de aproximadamente 12%, quando elevou-se à temperatura de 350 °C para 450 °C; cerca de 22,9% quando a temperatura máxima de pirólise passou de 350 °C para 500 °C; e aproximadamente 33% quando o processo de pirólise passou da temperatura de 350 °C para 550 °C. Essa redução no rendimento da fase sólida pode ser atribuída à composição da biomassa, que apresenta principalmente hemicelulose, celulose e lignina, características que deve ser levada em

consideração para sua atuação como condicionador de solo (RUTHERFORD et al., 2012). Com base nos resultados obtidos, sobre o rendimento, é mais interessante que a temperatura de pirólise seja mantida a 350 °C.

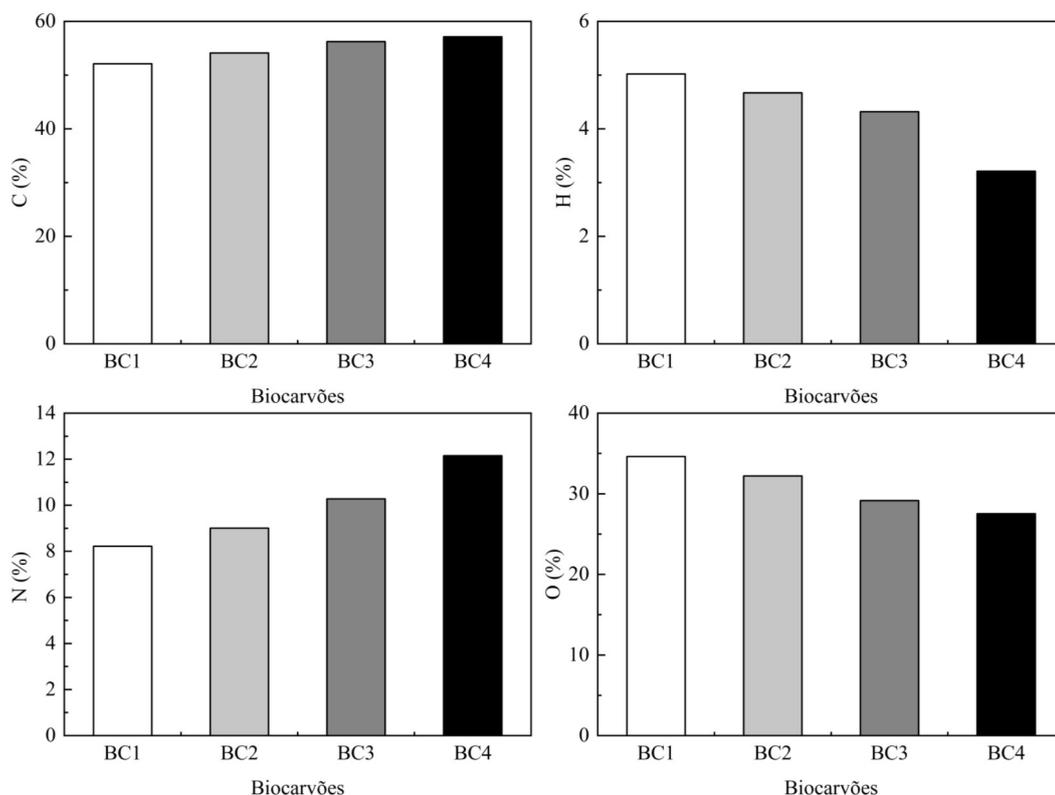
Os resultados encontrados para o rendimento de BC de CM com aumento da temperatura de pirólise está de acordo com a literatura. De acordo com estudos anteriores foi observado rendimento de BC de 24% a 40% usando serragem como matéria-prima (LIN; KUO, 2012; HODGSON et al., 2016; CONZ et al., 2017) e ao usar casca de arroz como matéria-prima o rendimento de BC observado foi de 25% a 50% (TRIPATHI et al., 2016; CONZ et al., 2017; DUNNIGAN et al., 2018). Já Wijeyawardana et al., 2022 encontrou rendimento de 23% a 27% para matéria-prima de serragem (temperatura de pirólise de 450 °C a 550 °C) e 30% a 38% para casca de arroz, em temperaturas de 350 a 450 °C. Portanto, espera-se uma diminuição do rendimento do BC com o aumento da temperatura de pirólise devido à formação de produtos mais gasosos (DUNNIGAN et al., 2018).

6.1.3 Análise elementar

A análise elementar contribui fortemente para a caracterização e avaliação do grau de degradação do BC após o processo térmico. Nesse sentido, os resultados dos teores elementares e as razões atômicas obtidos fornecem informações importantes sobre as características estruturais dos BC.

A Figura 9 mostra as composições elementares dos BC obtidos de CM nas temperaturas de carbonização de 350, 450, 500 e 550 °C.

Figura 9 – Composições elementares de biocarvões de casca de mandioca produzidos sob diferentes condições de temperatura: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C.

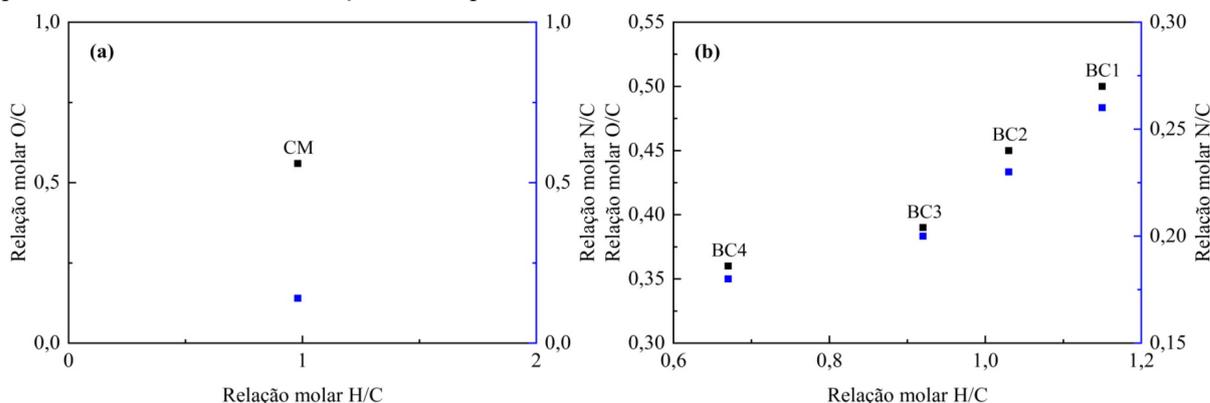


Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

Os teores de H e O diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise com uma faixa de 6,97 a 36,06% e 7,02 a 20,53%, respectivamente. Essa redução ocorreu devido a degradação termal de componentes voláteis e a desidratação de compostos orgânicos, além de quebra de ligações fracas na estrutura da CM (ZHAO et al., 2018; QIN et al., 2020). Além disso, a redução do teor de oxigênio indica a degradação de grupos funcionais carboxílicos e a formação de estrutura de anéis aromáticos mais estáveis, o que pode ser evidenciado pelo aumento do teor de C (UCHIMIYA et al., 2010; QIN et al., 2020) e, a redução do teor de H, o que indica aumento de carbonos insaturados ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) (BOTERO et al., 2010).

O diagrama de Van Krevelen é amplamente utilizado para apresentar as alterações do teor elementar do BC com o aumento da temperatura de pirólise. O aumento da temperatura diminuiu as razões molares de H/C, O/C e N/C (Figura 10).

Figura 10 – Gráfico de Van Krevelen de razões elementares para (a) casca de mandioca (CM) e (b) biocarvões produzidos sob diferentes condições de temperatura: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C.



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

A redução das razões O/C e N/C com o aumento da temperatura pode estar associada com o aumento da carbonização, o que indica menor quantidade de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, respectivamente. A redução desses grupos significa uma menor reatividade em comparação aos BC com maior relação O/C e N/C. Por sua vez, a razão H/C está relacionada com o grau de aromaticidade, onde quanto menor a razão, maior a aromaticidade (BOTERO et al., 2010). Além disso, a relação H/C e O/C pode refletir a aromaticidade e polaridade do BC, o que indica que o aumento da temperatura de pirólise contribuiu para diminuir as razões H/C e O/C e, conseqüentemente, aumentar a aromaticidade e diminuir a polaridade do BC (BOTERO et al., 2010; QIN et al., 2020).

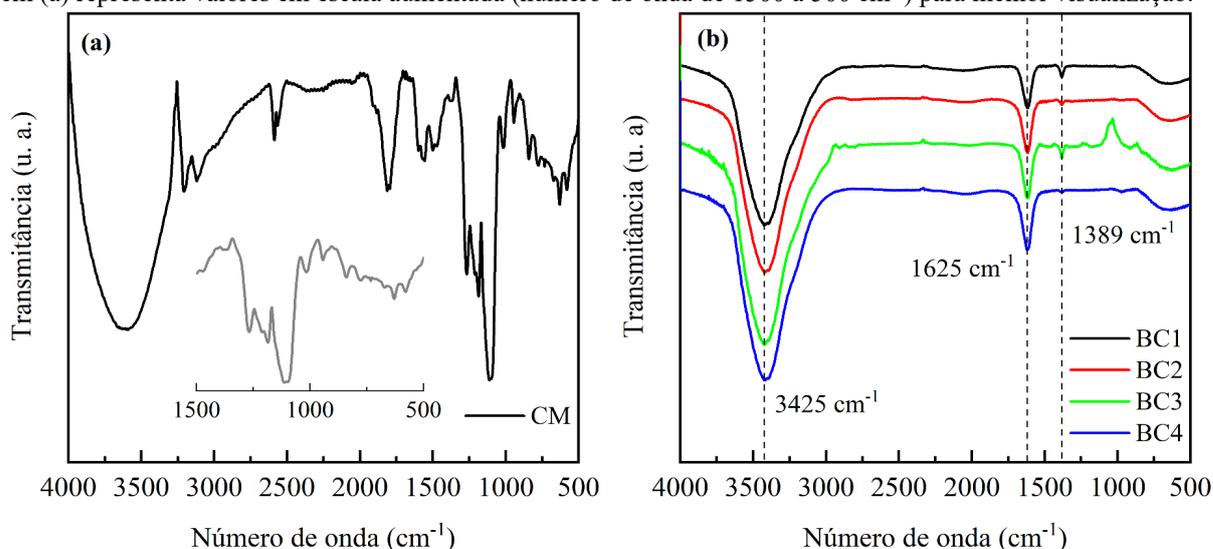
O grau de aromaticidade no BC é importante para sua aplicação como condicionador de solo, pois o teor de carbono aromático, contribui para que o material seja menos suscetível ao processo de decomposição, contribuindo fortemente para mitigação climática e atividades estruturais do solo e para a produção agrícola. Assim, o BC4 produzido em maior temperatura (550 °C) apresenta característica de maior estabilidade, o que é interessante para aplicação agrícola e ambiental. Os resultados encontrados neste estudo para as tendências da composição elementar e razões atômicas com o aumento da temperatura de pirólise estão de acordo com estudos anteriores (QIN et al., 2020; SHEN et al., 2019; ZHANG et al., 2020).

6.1.4 Espectroscopia FTIR

A análise de FTIR para CM e BC foi usada para verificar se ocorreram mudanças de grupos funcionais decorrentes do aumento de temperatura durante o processo de pirólise da matéria-prima entre os BC e a ausência de grupos funcionais nos BC em relação ao material CM (Figura 11). Picos referentes a grupos químicos reativos, como os grupos oxigenados, e

de maior recalcitrância, como aromáticos, nos BC (Figura 11b), e a ausência de grupos sobre a matéria-prima (Figura 11a) foram observados. A ausência dos picos característicos presentes na CM em relação aos BC é atribuída ao processo de pirólise, que resulta principalmente na degradação gradual de vários grupos funcionais presentes na biomassa e confirmados por TGA (Figura 7) (RUTHERFORD et al., 2012; LI; CHEN, 2018).

Figura 11 – Espectros de infravermelho (FTIR) para (a) casca de mandioca (CM) e (b) biocarvões produzidos sob diferentes condições de temperatura: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC4, 550 °C. A inserção em (a) representa valores em escala aumentada (número de onda de 1500 a 500 cm^{-1}) para melhor visualização.



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

As características químicas da superfície dos BC estão fortemente relacionada à composição química desse material, sendo que a composição química da superfície dos BC é discutida em relação ao desempenho nas propriedades adsorptivas de BC como material adsorvente (PINTOR et al., 2012).

Nesse sentido, o espectro FTIR para os BC avaliados mostrou uma banda intensa em 3425 cm^{-1} (Figura 11b), que está associada com o estiramento do grupo hidroxila. A banda observada em 1625 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de ligações C=C de grupos aromáticos. Já a banda em 1389 cm^{-1} pode ser relacionada a presença de grupos oxigenados presentes na lignina, ocorrendo enfraquecimento do pico com o aumento da temperatura (KUMAR et al., 2011; LI; CHEN, 2018).

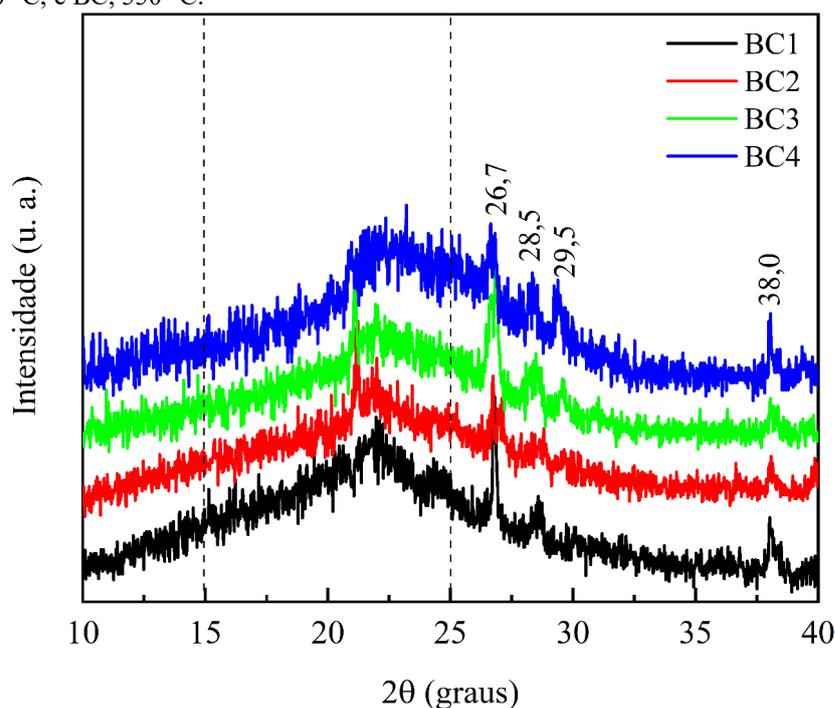
A presença de grupos oxigenados nas superfícies dos BC é um fator importante para a atuação como condicionador no solo devido à ação quelante desses grupos com contaminantes e nutrientes, além de contribuir para a retenção hídrica e controle do pH. Além disso, a presença de ligações duplas entre átomos de carbono em grupos aromáticos confere

maior estabilidade ao BC quando aplicado ao solo, sendo menos suscetível às ações de microrganismos e, conseqüentemente, terá maior estabilidade no ambiente.

6.1.5 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) aplicada aos BC produzidos a partir de CM (Figura 12) foi um método importante para avaliar a influência da temperatura de pirólise na cristalinidade e estrutura dos BC, atuando como um mecanismo na interpretação do material. Desta forma, possibilitou avaliar o grau de estruturas aromáticas condensadas e, conseqüentemente, o potencial do BC para atuar como remediador ambiental e no sequestro de carbono (LEHMANN; JOSEPH, 2015).

Figura 12 – Difração de raios-X (DRX) de BC obtida em diferentes temperaturas de pirólise: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC, 550 °C.



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

Observa-se um pico largo na região de $2\theta = 15^\circ$ a 25° , com diminuição da intensidade com o aumento da temperatura (Figura 12), evidenciando que a estrutura do material é amorfa. No entanto, a diminuição da intensidade nesta região pode estar relacionado com a diminuição da fase amorfa com o aumento de temperatura, corroborando com o percentual de cristalinidade de 17,0%, 16,9%, 21,0% e 26,7% para os BC1, BC2, BC3 e BC4, respectivamente. Esse resultado demonstra que a cristalinidade do material se relacionou com

a temperatura de pirólise e aumentou de aproximadamente 17,0% até 26,7% para os tratamentos de 350 °C e 550 °C, respectivamente. Ainda, em relação a esse pico, nossos resultados não mostraram o pico para celulose na região de $2\theta = 22,7^\circ$, conforme relatado por Regmi et al. (2012) o que pode estar relacionada a estrutura cristalina da celulose (KIM et al., 2012).

O pico observado em $2\theta = 26,7^\circ$ em todos os BC, que apresentou apenas uma variação da intensidade entre os BC analisados (Figura 12), pode ser atribuída à presença dióxido de silício no solo (XU et al., 2013). Além disso, os outros picos observados em todos os BC em aproximadamente $2\theta = 28,5, 29,5$ e 38° (Figura 12), pode estar relacionado à presença de traços de calcita, dolomita e quartzo, respectivamente (XU et al., 2013; YUAN et. al., 2011).

Nesse sentido, as análises de DRX das amostras de BC indicam que não é uma estrutura grafítica. A estrutura grafítica em BC é um fator importante quando aplicado ao solo para resistir à degradação pela ação de microrganismos por um período de tempo maior e, conseqüentemente, contribuindo para a conservação de carbono no solo e reduzindo as emissões de gases que favorecem o efeito estufa (LEHMANN; JOSEPH, 2015).

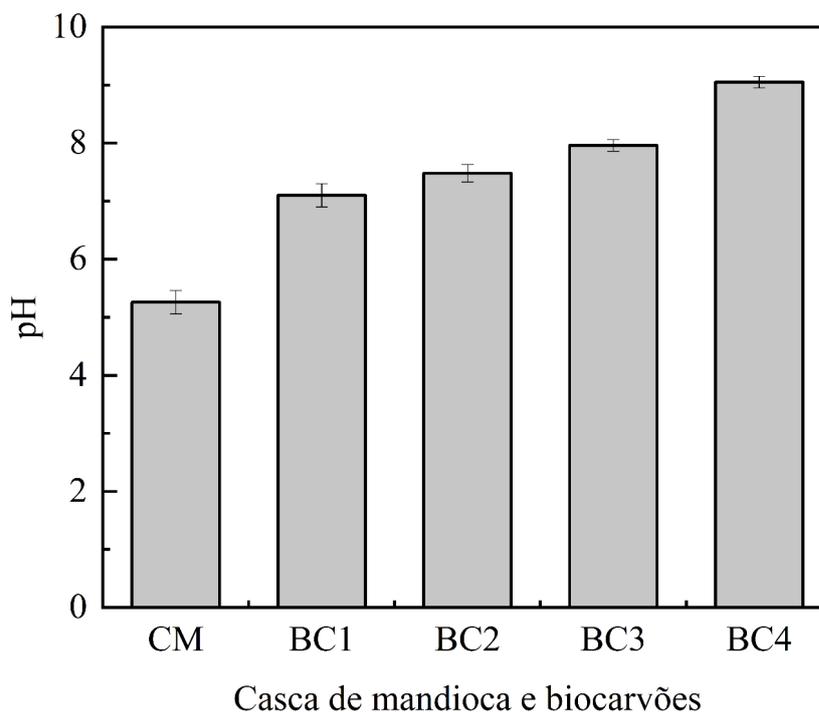
Embora a estrutura física e química dos BC seja influenciada pelas condições de pirólises, principalmente pela temperatura, a estrutura grafítica em BC é alcançada pela maioria dos materiais da biomassa a temperaturas elevadas (3500 °C) (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Assim, nos BC estudados, podem ser encontrados formações de estruturas organizadas, formando estruturas aromáticas condensadas, como evidenciado pela análise FTIR (Figura 11), mas sem a presença de uma estrutura cristalina grafítica.

6.1.6 pH de cascas de mandioca e dos biocarvões

O pH é uma propriedade muito importante para a aplicação como condicionador de solo e depende da matéria-prima e das condições de temperatura de pirólise. O BC pode alterar as propriedades químicas do solo, como aumentar o pH (ABBASI; ANWAR, 2015), contribuindo para a redução da acidez e melhorando a disponibilidade de nutrientes (LEHMANN et al., 2011). Nesse sentido, buscando avaliar a influência da temperatura no processo de pirólise da biomassa de CM, foi determinado o pH dos BC produzidos (Figura 13).

A Figura 13 evidencia um aumento do pH com o aumento da temperatura de pirólise. Este aumento poder estar relacionado aos grupos ácidos que são mais suscetíveis à degradação termal do que os grupos básicos (LORENZ; LAL, 2014; ZHOU et al., 2007).

Figura 13 – pH da casca de mandioca (CM) e biocarvões BC pirolisados sob diferentes temperaturas: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC, 550 °C.



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

Os valores de pH obtidos para CM, BC1, BC2, BC3 e BC4 foram 5,26, 7,10, 7,48, 7,96 e 9,05, respectivamente (Figura 13). O aumento do pH do solo como resultado da aplicação de BC é evidenciado como o principal responsável pelo aumento da produtividade das culturas (LORENZ; LAL, 2014).

Entretanto, o resultado da aplicação de BC nas propriedades químicas do solo também é dependente do tipo de matéria-prima e das condições de temperatura de pirólise (AL-WABEL et al., 2018).

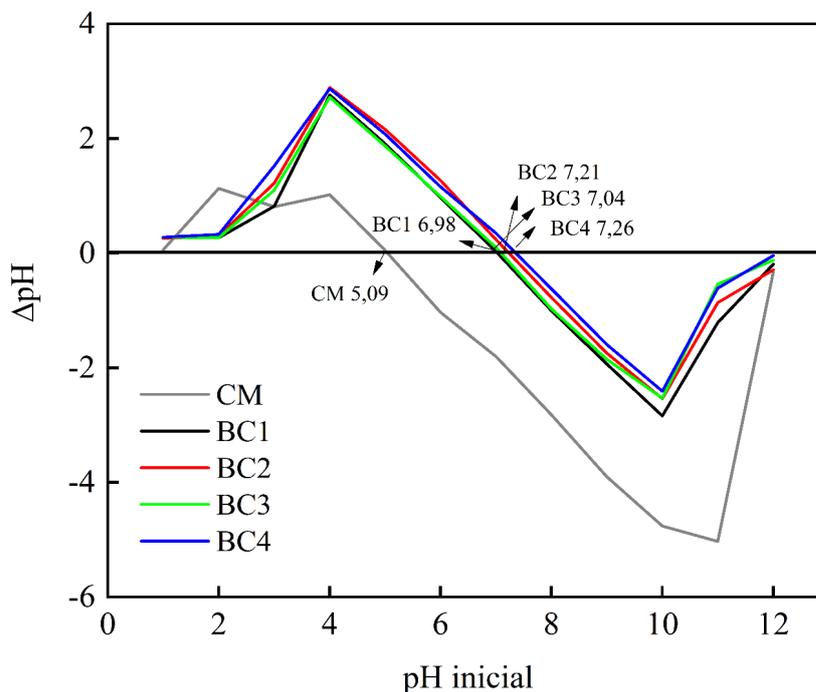
A matéria-prima para a produção de BC é um fator importante para a atuação do BC na correção de acidez do solo (calagem), uma vez que o aumento de pH em solos ácidos a partir da aplicação de BC é atribuído principalmente ao teor de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos no material, como por exemplo, K(I), Ca(II) e Mg(II), que estão presentes nas cinzas dos BC, obtidas durante o processo de pirólise e que podem interagir com espécies químicas presentes na solução do solo, promovendo interações químicas favoráveis na correção de acidez do solo. Assim, o resultado da aplicação de BC nas propriedades químicas do solo é dependente do tipo de matéria-prima e das condições de temperatura de pirólise (AL-WABEL et al., 2018). De acordo com Mikan e Abrams (1995), o desempenho de BC em solo ácido pode promover um aumento de 0,4 a 1,0 unidade de pH. Portanto, os resultados dos BC

produzidos a partir de CM, demonstram a possibilidade de atuar como condicionador de solo, proporcionando o aumento do pH e, conseqüentemente, podendo contribuir com o aumento significativo da produtividade agrícola.

6.1.7 pH ponto de carga zero

O pH_{pcz} é um fator importante para contribuir na compreensão do efeito das condições de pirólise sobre cargas presentes na superfície dos BC e os mecanismos envolvidos no processo de adsorção (ZHU et al., 2018). A variação da carga superficial nos BC em comparação com a matéria-prima (CM) pode contribuir para processos de adsorção para remoção de cátions e ânions em diferentes faixas de pH (Figura 14). O pH correspondente ao ponto de carga zero da CM e dos BC foram determinados, conforme a Figura 14.

Figura 14 – pH ponto de carga zero (pH_{pcz}) de casca de mandioca (CM) e dos biocarvões (BC) produzidos sob diferentes temperaturas: BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; e BC, 550 °C.



Fonte: Autor desde trabalho, 2022.

Os valores de pH_{pcz} obtidos para CM, BC1, BC2, BC3 e BC4 foram 5,09, 6,98, 7,21, 7,04 e 7,26, respectivamente. Ribeiro et al. (2017) relatam que abaixo de pH_{pcz}, superfícies dos materiais seriam carregadas positivamente, favorecendo interação com ânions, e em

valores mais altos do que o pH_{pcz}, as superfícies ficariam carregadas negativamente, favorecendo interações com cátions.

Avaliando CM como material adsorvente, além deste estudo, Schwantes et al. (2016) encontraram pH_{pcz} 6,02, uma diferença que podem estar relacionadas a fatores como a variedade da cultura e as características do solo e do clima em que as colheitas ocorreram. Além disso, o aumento do pH_{pcz} nos BC pode estar relacionado a mudanças nas características da superfície, sendo observada pela variação da intensidade no infravermelho. Nesse contexto, o aumento do pH_{pcz} encontrados nos BC (pH_{pcz} 6,98 a 7,26) em relação ao encontrado no material *in natura* (pH_{pcz} 5,09) mostra que o BC obtido pode ser favorável tanto em interações com ânions quanto em interações com cátions, já que o pH_{pcz} dos BC está próximo de pH 7. Essas características são promissoras para a aplicação de BC em processos de adsorção de contaminantes ambientais, contribuindo para a recuperação ambiental.

6.1.8 Contaminantes e nutrientes associados a casca de mandioca e aos biocarvões

As concentrações de contaminantes e nutrientes determinadas na matéria-prima e nos BC mostram que, em geral, os elementos Al, Ba, Mn, Sr e Zn estão em maiores concentrações em todas as amostras. Os nutrientes Co e Mo estavam abaixo do limite de quantificação (<LOQ) em CM e nos BC, enquanto os metais Cd e Cr estavam abaixo do LOQ apenas no material *in natura* (CM), sendo quantificado nos BC. Isso pode ser atribuído ao aumento da concentração das espécies metálicas pelo processo de decomposição do material vegetal durante a pirólise, causando a perda de muitas espécies químicas da CM na forma de gases e, conseqüentemente, aumentando a concentração das espécies metálicas na fase sólida dos BC pela perda de massa da matéria-prima (Tabela 1).

Tabela 1 – Concentrações das espécies metálicas Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr e Zn associadas às amostras *in natura* (CM) e biocarvão (BC), determinados por MP-AES (n = 3).

Metal	CM	BC1	BC2	BC3	BC4
	(<i>in natura</i>)	(350 °C)	(450 °C)	(500 °C)	(550 °C)
	(mg kg ⁻¹ de biomassa)	(mg kg ⁻¹ de BC)			
Al	280,65 ± 17,09	1495,25 ± 51,37	3116,33 ± 168,36	2598,38 ± 58,87	2571,33 ± 17,13
Ba	5,04 ± 0,18	12,14 ± 0,65	11,69 ± 0,35	11,15 ± 0,18	11,78 ± 1,15
Cd	< LOQ	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,06 ± 0,00
Co	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Cr	< LOQ	2,33 ± 0,07	2,99 ± 0,09	3,29 ± 0,01	3,53 ± 0,13
Cu	1,61 ± 0,10	5,63 ± 0,29	6,34 ± 0,14	6,85 ± 0,05	6,38 ± 0,05
Mn	4,06 ± 0,20	12,10 ± 0,65	13,09 ± 0,36	14,39 ± 0,29	17,53 ± 0,78
Mo	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Ni	3,22 ± 0,53	15,68 ± 0,82	7,13 ± 1,13	11,61 ± 1,03	8,23 ± 0,66
Pb	1,35 ± 0,00	5,78 ± 0,07	5,11 ± 0,26	4,64 ± 0,03	4,68 ± 0,09
Sr	16,74 ± 0,57	36,98 ± 1,87	37,53 ± 0,96	38,93 ± 0,65	37,93 ± 4,96
Zn	9,53 ± 0,73	29,03 ± 1,41	31,36 ± 1,93	30,01 ± 0,65	28,98 ± 0,07

CM: casca de mandioca; BC: biocarvão (BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; BC4, 550 °C); < LDQ: abaixo do limite de quantificação.

Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) (BRASIL, 2017; SHRIVASTAVA; GRUPTA, 2011) e os comprimentos de onda de emissão de cada elemento são descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Comprimento de onda dos elementos analisados pelo MP-AES, e seus limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
Al	396,152	1,15 x 10 ⁻¹	3,50 x 10 ⁻¹
Ba	455,403	1,00 x 10 ⁻⁴	4,00 x 10 ⁻⁴
Cd	228,802	1,50 x 10 ⁻³	4,50 x 10 ⁻³
Co	340,512	4,40 x 10 ⁻³	1,34 x 10 ⁻²
Cr	425,433	4,70 x 10 ⁻³	1,41 x 10 ⁻²
Cu	324,395	1,50 x 10 ⁻³	4,50 x 10 ⁻³
Mn	403,076	1,50 x 10 ⁻³	4,50 x 10 ⁻³
Mo	379,825	4,30 x 10 ⁻³	1,30 x 10 ⁻²
Ni	352,454	3,80 x 10 ⁻³	1,14 x 10 ⁻²
Pb	405,781	2,80 x 10 ⁻³	8,40 x 10 ⁻³
Sr	407,771	6,80 x 10 ⁻³	2,07 x 10 ⁻²
Zn	213,857	6,81 x 10 ⁻²	2,06 x 10 ⁻¹

LOD: limite de detecção; LOQ: limite de quantificação.

Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

Os valores obtidos para Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Mn, e Zn são inferiores aos estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, resolução 420/2009) (CONAMA, 2009) que estabelece valores de prevenção para a qualidade do solo quanto à presença de espécies química e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental. Além disso, a quantidade de nutrientes também é uma das propriedades importantes na composição do BC, pois são elementos necessários para o crescimento das plantas. Nesse sentido, os metais como Zn, Cu e Mn, quando em concentrações adequadas são importantes para as plantas, sendo considerados micronutrientes.

Assim, os BC produzidos a partir de CM podem ser uma alternativa viável para potencializar a produção agrícola como condicionador de solo, melhorando a fertilidade e contribuindo para a produção de alimentos e qualidade de vida da população.

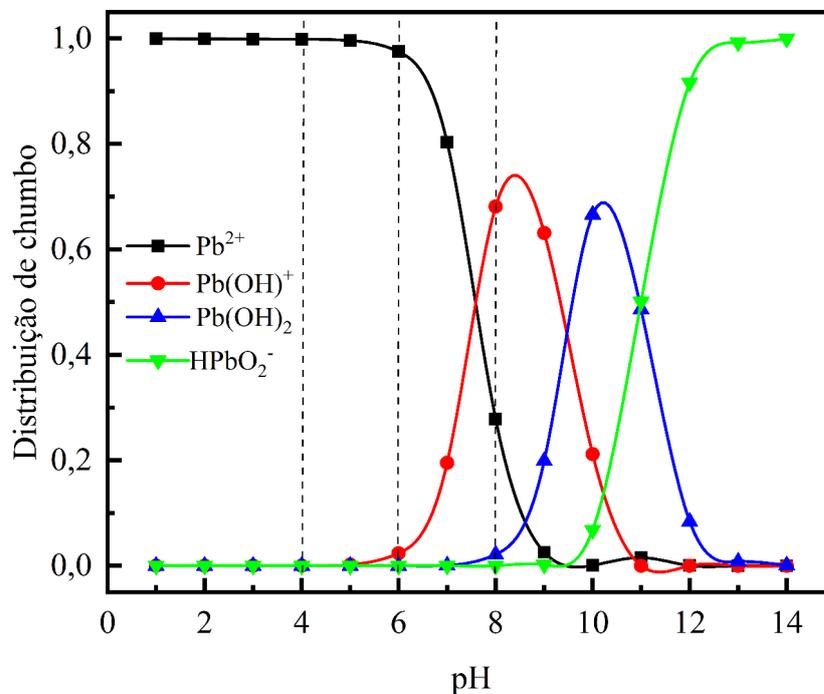
6.2 Interações entre biocarvões, contaminante e nutriente

6.2.1 Interações com íons Pb(II)

O comportamento e os efeitos de chumbo (Pb) no ambiente são influenciados por diversos fatores relacionados à especiação, que pode ser entendida como a existência de diferentes formas químicas para uma dada espécie química sob diferentes condições ambientais (SHAHID et al., 2012).

Na distribuição de espécies de chumbo em função do pH (Figura 15), nota-se que em pH abaixo de 6 ocorre o chumbo principalmente na forma iônica de Pb(II). No entanto, em valores acima deste pH, várias espécies químicas com diferentes cargas diferentes podem estar presentes, como Pb(OH)^+ e a precipitação do chumbo na forma de Pb(OH)_2 . Assim, a distribuição e fração das espécies são fatores importantes para entender o comportamento de interações entre espécies em soluções aquosas e adsorventes.

Figura 15 – Distribuição das espécies de chumbo (Pb) em meio aquoso em função do pH usando o software Visual Minteq (GUSTAFSSON, 2013). As linhas tracejadas indicam pH 4, 6 e 8, que foram usados para realizar os experimentos.



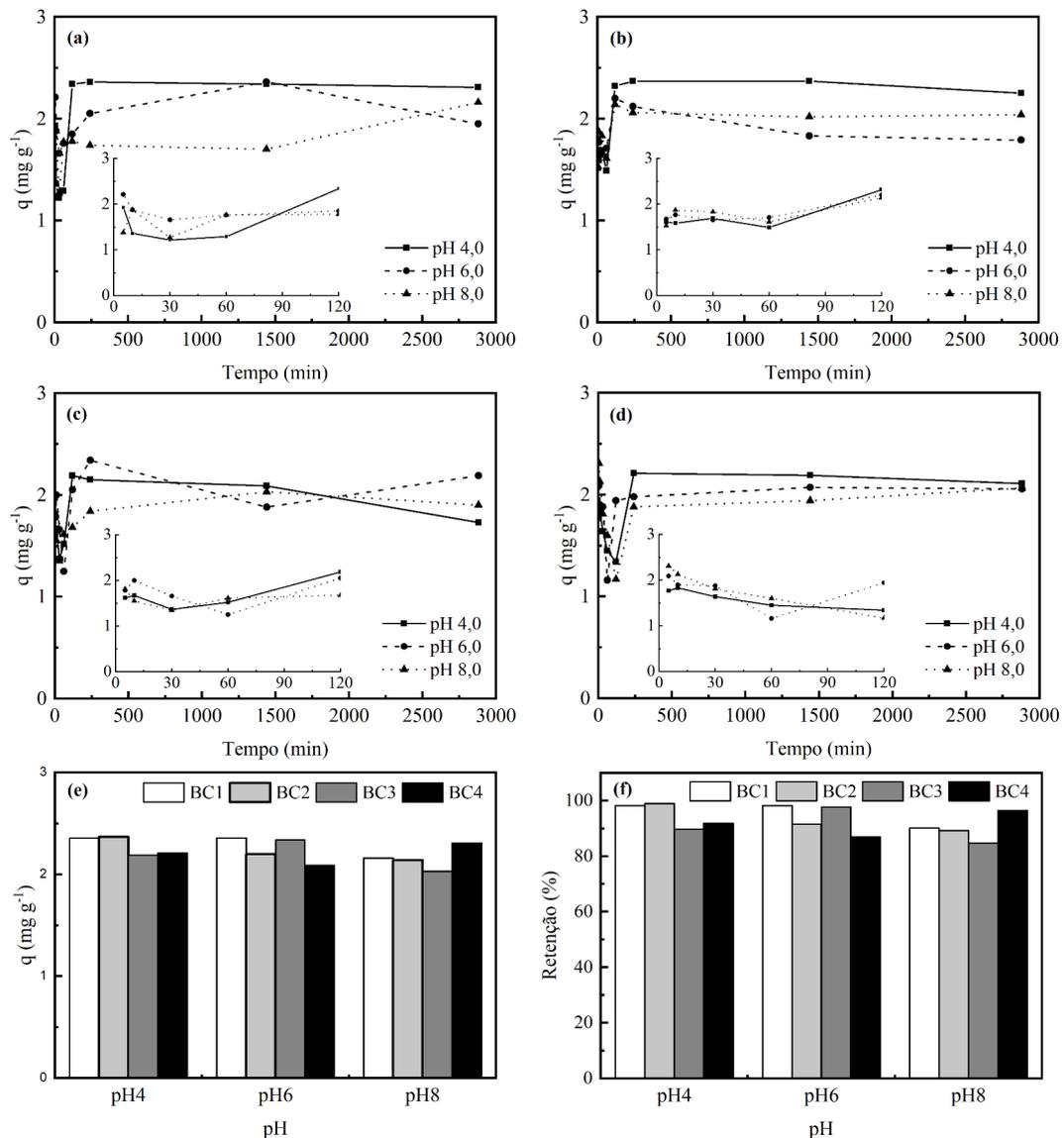
Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

O pH é um fator importante que influencia a adsorção de espécies metálicas em soluções aquosas, pois afeta a disponibilidade de espécies químicas que estarão em soluções

(Figura 15), bem como a atividade dos grupos funcionais presentes no material adsorvente (TORUN et al., 2006). Nesse sentido, buscando avaliar a influência do pH e do tempo de contato na adsorção de Pb(II) por BC produzidos em diferentes temperaturas, a adsorção do contaminante em pH 4, 6 e 8, e os perfis das curvas cinéticas foram avaliados.

A taxa de adsorção do contaminante foi rápida, com 84,79% a 98,92% deste contaminante nos BC, expresso pela quantidade adsorvida (q), ocorrendo principalmente nos primeiros 120 min entre todos os sistemas avaliados (Figura 16).

Figura 16 – Influência do pH e do tempo no processo de adsorção de chumbo: (a) BC1 (350 °C); (b) BC2 (450 °C); (c) BC3 (500 °C); (d) BC4 (550 °C); (e) quantidade adsorvida; (f) percentual de adsorção, produzidos em diferentes condições de temperatura de pirólise. As inserções em (a), (b), (c) e (d) representam valores em uma escala aumentada (tempo de 0 a 120 min) para melhor visualização.



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

O pH afetou a adsorção de Pb(II) nos BC, sendo mais eficiente em pH 4 e 6 para os BC1, BC2 e BC3 (Figura 16a, 16b e 16c, respectivamente) e pH 8 para o BC4 (Figura 16d). O estudo desenvolvido por Mohan et al. (2007) avaliou a adsorção de chumbo (Pb) e cádmio (Cd) em BC de origem vegetal e obtido por pirólise, e observou-se a capacidade máxima de adsorção na faixa de pH de 4 a 5, demonstrando uma capacidade de interação significativa dessas espécies metálicas em intervalo de meio ácido.

Nesse contexto, os resultados observados para BC1, BC2 e BC3 pode estar associado à competição entre prótons e cátions metálicos sobre aos sítios nas superfícies dos BC (MARTINS et al., 2004). Em pH 8 a redução da quantidade adsorvida para os BC1, BC2 e BC3 em comparação com os pH 4 e 6 pode estar relacionada à redução da fração de Pb(II) e a existência das espécies Pb(OH)^+ e Pb(OH)_2 com uma distribuição semelhante, com cargas positivas e zero, respectivamente (Figura 15).

Para o BC4, que foi pirolisado na maior temperatura (550 °C), houve maior eficiência em remoção de Pb(II) em pH 8 (Figura 16d) em comparação com os outros BC produzidos em temperaturas mais baixas. A quantidade adsorvida em pH 8 pode estar relacionada com as modificações de suas propriedades com o aumento da temperatura de pirólise, incluindo a redução de grupos funcionais de superfície e modificação da estrutura porosa. Além disso, o mecanismo de atração eletrostática pode promover fortes interações com metais potencialmente tóxicos (LEHMANN et al., 2011; KHARE et al., 2013). Assim, considerando os resultados de pH_{pzc} , com $\text{pH} 8 > \text{pH}_{\text{pzc}}$ para os BC e, conseqüentemente favorecendo a atração de metais catiônicos, o mecanismo de atração eletrostática provavelmente seja um dos principais meios de contribuir para a forte interação entre o BC4 e Pb(II) nesta faixa de pH.

A quantidade adsorvida (Figura 16e) e a porcentagem de retenção (Figura 16f) de chumbo nos BC avaliados mostrou potencial de interação e eficiência na remoção do contaminante em solução aquosa em diferentes intervalos de pH (pH 4, 6 e 8). Isso mostra que os BC produzidos pela biomassa de CM podem ser promissores para a remoção de Pb(II) em soluções, um contaminante que pode causar sérios problemas ambientais e sociais, além de agregar valor aos resíduos provenientes do processo agroindustrial da mandioca e contribuir com a remediação ambiental.

Os estudos dos modelos de adsorção foram realizados para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O modelo pseudo-primeira ordem não apresentou ajuste de correlação para o sistema avaliado (resultado não mostrado). Este modelo não apresenta bons resultados para experimentos que duram mais que 30 min (AKSU, 2001). O modelo de pseudo-segunda ordem, por outro lado, mostrou bons resultados para o experimento avaliado (Tabela 3). Este

modelo baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente, que pode ser aplicado ao estudo do comportamento cinético sobre o tempo experimental, e sem apresentar restrições quanto ao tempo de equilíbrio. Portanto, os principais parâmetros em relação ao estudo do modelo cinético de adsorção para o Pb(II) foram calculados e apresentados para o modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 3).

Tabela 3 – Relação dos parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem na adsorção de Pb(II) em BC produzidos em diferentes condições de temperatura de pirólise em função da variação do pH.

Material	pH	q_{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-segunda ordem			
			q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	R ² -Ajust
BC1	4,0	2,36	2,33	0,0426	0,9997	0,9996
	6,0	2,36	2,25	0,0728	0,9991	0,9989
	8,0	2,16	2,08	0,0138	0,9866	0,9847
BC2	4,0	2,37	2,29	0,1978	0,9995	0,9994
	6,0	2,20	2,12	0,0753	0,9997	0,9996
	8,0	2,14	2,06	0,1176	0,9999	0,9999
BC3	4,0	2,19	2,15	0,0510	0,9997	0,9997
	6,0	2,34	2,25	0,0220	0,9958	0,9952
	8,0	2,03	1,96	0,1050	0,9994	0,9993
BC4	4,0	2,21	2,13	0,0420	0,9990	0,9989
	6,0	2,07	2,07	0,0550	0,9998	0,9997
	8,0	2,31	2,06	0,0208	0,9985	0,9983

q_{exp} : quantidade de adsorção experimental; q_e : quantidade adsorvida para biocarvão (BC) usando o modelo de pseudo-segunda ordem; k_2 : valores da constante para a reação; R²: coeficiente de determinação; R²-Ajust: coeficiente de determinação ajustado; BC: biocarvão (BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; BC4, 550 °C).
Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

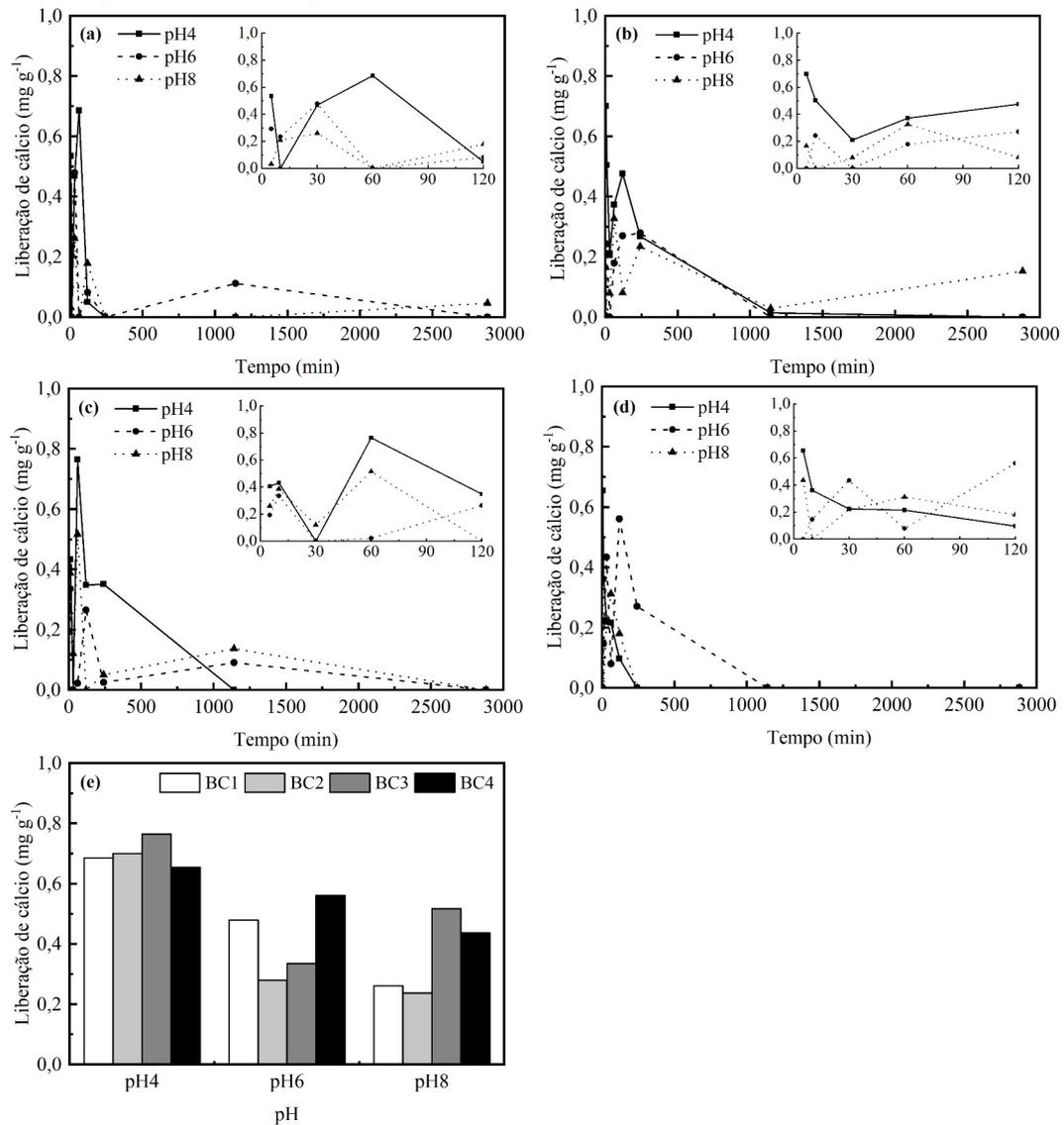
O modelo de pseudo-segunda ordem se adaptou satisfatoriamente com o sistema avaliado e considerando todos os valores estudados de pH, apresentando correlação (R²) ≥ 0,9866 e coeficiente de determinação ajustado (R²-Ajust) ≥ 0,9847 (Tabela 3). No entanto, apenas os valores de R² não são indicativos corretos de ajuste dos dados experimentais com o modelo cinético, mas somente quando os dados experimentais estão de acordo com os dados calculados pelo modelo. De acordo com a Tabela 3, os valores de q_e (calculados) estão próximos a esses valores do q_{exp} (experimental) para o modelo de pseudo-segunda ordem. De maneira geral, o pH 6 foi o que apresentou as melhores constantes de adsorção em função do tempo para o modelo de pseudo-segunda ordem. Assim, para os estudos futuros, serão

considerados esse pH, inclusive, para garantir que a única especiação para o chumbo em solução seja Pb(II) (Figura 15), além de apresentar condições de sistemas de avaliação mais próximo possível do pH encontrado para as condições ambientais, como por exemplo, em águas de rios, lagoas e solos utilizados em práticas agrícolas.

6.2.2 Interações com íons Ca(II)

Inicialmente, buscava-se avaliar a quantidade adsorvida dos BC produzidos a partir de CM em diferentes condições de pirólise para a retenção de Ca(II) e estudar os mecanismos presentes nesse processo. No entanto, os resultados mostrou que os BC estavam liberando Ca(II) em solução aquosa, durante o período de tempo avaliado (Figura 17).

Figura 17 – Influência do pH e do tempo no processo de liberação de cálcio por BC: (a) BC1 (350 °C); (b) BC2 (450 °C); (c) BC3 (500 °C); (d) BC4 (550 °C); e (e) – quantidade liberada de Ca(II), produzidos em diferentes condições de temperatura de pirólise. As inserções em (a), (b), (c) e (d) representam valores em uma escala aumentada (tempo de 0 a 120 min) para melhor visualização.



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

O efeito do pH em função do tempo de contato para a interação/liberação de Ca(II) no BC evidenciou uma maior liberação do nutriente em meio ácido (pH 4 e 6), com pH 4 tendo a maior liberação do nutriente para todos os sistemas (Figura 17).

A liberação de Ca(II) presente nos BC é um indicativo do potencial para uso dos BC de origem de biomassa em setores agrícolas. Assim, se faz necessário estudar os mecanismos de liberação deste nutriente presente no BC e sua dinâmica estrutural para viabilizar a possibilidade de aplicação em sistemas agrícolas na forma de fertilizantes organominerais.

A quantidade liberada de Ca(II) foi rápida, ocorrendo principalmente nos primeiros 60 min, sendo o pH 4 mais favorável para a liberação do nutriente. A quantidade liberada do

nutriente para os BC1, BC2, BC3 e BC4, foi de 0,686 mg g⁻¹; 0,700 mg g⁻¹; 0,765 mg g⁻¹ e 0,655 mg g⁻¹, respectivamente.

A quantidade liberada de Ca(II) em solução aquosa, principalmente em pH 4, pode estar relacionada com o teor de MO e/ou com as cargas de superfície presentes nos BC, principalmente considerando o pH_{pcz} dos BC (Figura 14), sugerindo que abaixo do pH_{pcz}, as superfícies dos BC estariam carregadas positivamente, desse modo, influenciando no processo de dessorção. Ho et al., 2017 apontaram que Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ são liberados para a solução, considerando a possibilidade da existência de reações de troca iônica no processo de adsorção de íons metálicos.

Os resultados são promissores para aplicação do BC em solo com potencial de atuação na fertilidade do solo e disponibilidade de nutriente para as plantas. A cultura de mandioca se adapta a solos com baixa fertilidade, pois tem a capacidade de responder positivamente à aplicação de fertilizantes e à exportação de grandes quantidades de nutrientes do solo. Em termos de aplicação agrícola, para uma produção de 25 toneladas de raízes e parte aérea de mandioca por hectare, são necessários 46 kg de Ca(II) (FIALHO; VIEIRA, 2011). Nesse contexto, os resultados dessa pesquisa demonstram que a aplicação dos BC tem potencial de resultar em uma liberação do nutriente Ca(II) de aproximadamente 13,1 a 15,3 kg ha⁻¹ em solo, considerando uma aplicação de 20 t ha⁻¹ do BC de CM. Esses valores correspondem de 28,48 a 33,26% do total de Ca(II) necessário para a produção de mandioca. Angst e Sohi (2013), investigaram a liberação de magnésio a partir de BC de madeira em experimento de lixiviação em água deionizada e encontraram valores de liberação entre 113 e 580 mg kg⁻¹. Ainda de acordo com os autores, para uma aplicação de 20 t ha⁻¹ de BC, ocorreria uma liberação de 0,60 a 3,34 kg ha⁻¹ de magnésio no solo. Esse resultado encontrado por Angst e Sohi (2013), corrobora com o resultado encontrado nessa pesquisa, indicando a capacidade de BC em liberar nutrientes.

A liberação Ca(II) pelos BC produzidos por biomassa de CM, evidencia o potencial dos BC para atuar na melhoria da fertilidade do solo e na redução de custos e impactos ambientais por meio da aplicação de fertilizantes. Além disso, oferece benefícios para o solo, aos microrganismos presentes no solo e ao ambiente, contribuindo para a produtividade agrícola por meio do uso de resíduos no plantio e cultivo de mandioca.

6.3 Isotermas de adsorção

A modelagem isotérmica permite avaliar o método teórico de adsorção mais adequado aos dados experimentais (adsorção monocamada ou multicamada). Além disso, os modelos de isotermas de adsorção possibilita obter informações referentes aos parâmetros do processo de adsorção, por exemplo, determinar a capacidade máxima de adsorção dos BC de CM produzidos em diferentes temperaturas. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados, porém outros modelos também podem ser aplicados para obter mais informações referentes ao processo de adsorção.

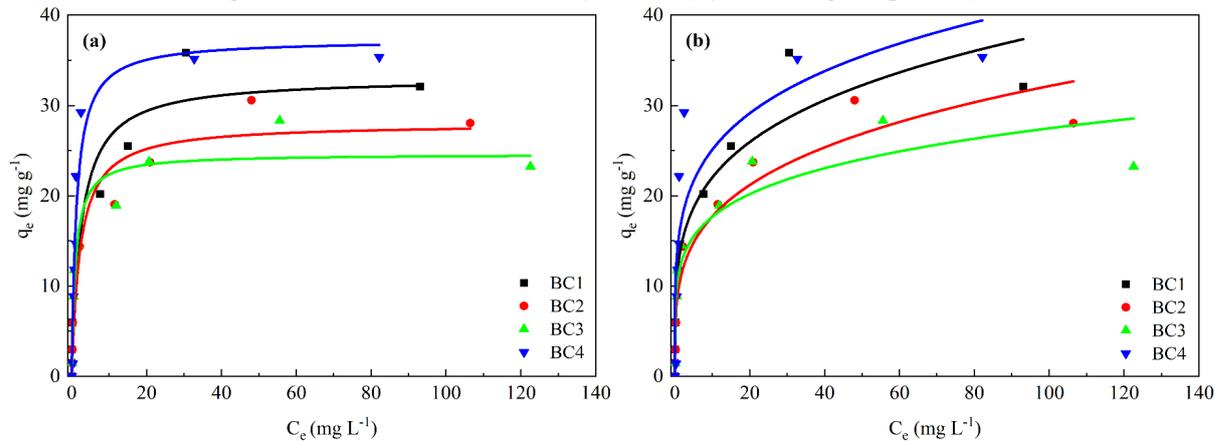
O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea em monocamada sem que ocorra nenhuma interação entre íons adsorvidos. Além disso, todos os sítios da superfície tem a mesma energia de adsorção. Assim, considera-se que a adsorção ocorre mediante a formação de monocamada na superfície do adsorvente, podendo as espécies químicas do adsorvente serem adsorvidas até o completo preenchimento dos sítios adsorvidos. Por outro lado, o modelo de Freundlich pressupõe que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea com os sítios apresentando diferentes energias de adsorção.

Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados do experimento para os estudos com contaminante Pb(II) (Figura 18) e nutriente Ca(II) (Figura 19).

6.3.1 Isotermas com íons Pb(II)

Os resultados deste estudo para as isotermas de adsorção de Pb(II) com BC estão ilustrados na Figura 18 e Tabela 4.

Figura 18 – Dados de adsorção Pb(II) ajustado-se ao modelos de (a) Langmuir e (b) Freundlich. (Volume: 15 mL; biocarvão: 50 mg e tamanho: 42 mesh; concentração de Pb(II): 0-200 mg L⁻¹; pH: 6,0).



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

De acordo com os resultados da Figura 18 e da Tabela 4, pode-se observar que a isoterma de monocamada de Langmuir descreve melhor a remoção do contaminante Pb(II), considerando todos os sistemas avaliados.

Tabela 4 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich para as isotermas do sistema Pb(II) e biocarvão (BC).

BC	q_{exp} (mg g ⁻¹)	Isoterma de Langmuir						Isoterma de Freundlich				
		q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R ²	R ² -Ajust	χ^2	$1/n$	K_F (L mg ⁻¹)	R ²	R ² -Ajust	χ^2
BC1	35,84	33,06	0,4014	0,012	0,9385	0,9298	13,13	4,2301	12,7881	0,9349	0,9256	13,90
BC2	30,60	28,00	0,4483	0,011	0,9588	0,9529	6,68	3,8670	9,7748	0,9340	0,9246	10,68
BC3	28,34	24,62	0,9930	0,005	0,9516	0,9447	5,49	5,2274	11,3879	0,8723	0,8540	14,49
BC4	35,36	37,27	0,7916	0,006	0,9388	0,9301	12,86	4,6707	15,3467	0,7872	0,7569	44,73

BC: biocarvão (BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; BC4, 550 °C); q_{exp} : capacidade de adsorção experimental; q_{max} : capacidade máxima de adsorção.
 Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com valor de $R^2 \geq 0,9385$ e R^2 ajustado $\geq 0,9298$, além de apresentar valores mais baixos de χ^2 , considerando todos os BC avaliados, o que é consistente com estudos anteriores usando BC para remoção de metais potencialmente tóxicos (SHEN et al., 2017; LIAN et al., 2021; XU et al., 2021). De acordo com esse modelo, a adsorção de Pb(II) em BC de CM ocorre em monocamada a partir de uma superfície homogênea e sem que ocorra nenhuma interação entre íons adsorvidos, além de considerar que todos os sítios da superfície tem a mesma energia de adsorção.

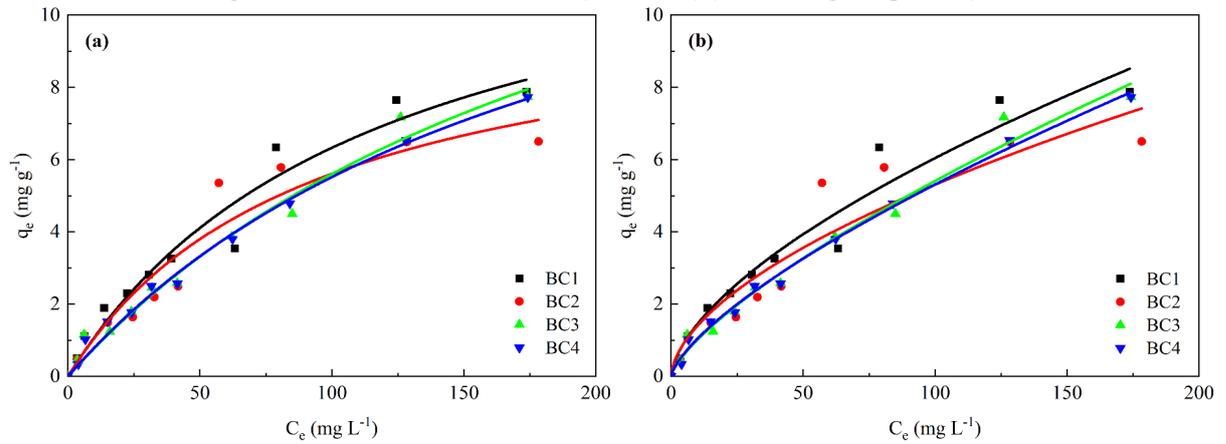
O valor de R_L , é um parâmetro adimensional usado para descrever a eficácia da adsorção. Para a concentração inicial de 200 mg L^{-1} , o valor do R_L está entre 0 e 1 o que implica que a adsorção é favorável (MOHAN et al., 2007).

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) é um parâmetro importante na avaliação da eficiência e viabilidade de um material como adsorvente. A temperatura de pirólise influenciou na q_{max} dos BC. De acordo com o modelo de Langmuir, a q_{max} dos BC1, BC2, BC3 e BC4 foram de $33,06 \text{ mg g}^{-1}$, $28,00 \text{ mg g}^{-1}$, $24,62 \text{ mg g}^{-1}$ e $37,27 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. A redução da q_{max} do BC1 ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) para o BC3 ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) correspondeu a aproximadamente 25,53%, podendo estar relacionada com a modificação das propriedades dos BC a partir da degradação termal e conseqüentemente a redução dos grupos funcionais disponíveis na superfície dos BC para interação com o contaminante Pb(II) (CHENG et al., 2021). Nesse sentido, o BC4 ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) apresentou a maior q_{max} , podendo ser atribuída as mudanças na característica do BC a partir da degradação com o aumento da temperatura, possibilitando por exemplo, alta área de superfície e grupos funcionais distintos, como evidenciado pela TGA (Figura 7) e FTIR (Figura 11). De acordo com Cheng et al., 2021, a quantidade de Pb(II) adsorvido em BC produzido em alta temperatura é maior devido à alta área de superfície, possibilitando muitos locais de adsorção, além disso, os grupos funcionais e os componentes minerais do BC também podem viabilizar a adsorção de Pb(II).

6.3.2 Isotermas com íons Ca(II)

Os resultados deste estudo para as isotermas de adsorção de Ca(II) com BC estão ilustrados na Figura 19 e Tabela 5.

Figura 19 – Dados de adsorção Ca(II) ajustado-se ao modelos de (a) Langmuir e (b) Freundlich. (Volume: 15 mL; biocarvão: 50 mg e tamanho: 42 mesh; concentração de Ca(II): 0-200 mg L⁻¹; pH: 6,0).



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

De acordo com os resultados da Figura 19 e da Tabela 5, pode-se observar que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir para os BC1 (350 °C) e BC2 (450 °C) produzidos em menores temperatura, enquanto os BC3 (500 °C) e BC4 (550 °C) produzidos em maiores temperaturas de pirólise se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich.

Tabela 5 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich para as isotermas do sistema Ca(II) e biocarvão (BC).

BC	q_{exp} (mg g ⁻¹)	Isoterma de Langmuir						Isoterma de Freundlich				
		q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R ²	R ² -Ajust	χ^2	$1/n$	K_F (L mg ⁻¹)	R ²	R ² -Ajust	χ^2
BC1	7,88	13,78	0,0085	0,3704	0,9586	0,9540	0,35	1,6126	0,35	0,9565	0,9517	0,37
BC2	6,51	10,74	0,0110	0,3125	0,9312	0,9236	0,47	1,7295	0,37	0,9029	0,8921	0,67
BC3	7,74	18,21	0,0045	0,5263	0,9807	0,9786	0,14	1,3748	0,19	0,9827	0,9807	0,13
BC4	7,73	16,31	0,0051	0,4950	0,9914	0,9904	0,06	1,4156	0,21	0,9949	0,9944	0,04

BC: biocarvão (BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; BC4, 550 °C); q_{exp} : capacidade de adsorção experimental; q_{max} : capacidade máxima de adsorção.
 Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais para os BC1 e BC, com valores de $R^2 \geq 0,9312$ e R^2 ajustado $\geq 0,9236$. Já os BC2 e BC3 se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, com valor ligeiramente superior ($\geq 0,9827$) de coeficiente de determinação (R^2) quando comparado com a isoterma de Langmuir ($\geq 0,9807$) e R^2 ajustado $\geq 0,9786$ (para modelo de Freundlich), o que indica que os dados de equilíbrio para descrever a adsorção de Ca(II) nos BC3 e BC4 estão em melhor acordo com o modelo de isoterma de Freundlich, sendo corroborado com os valores mais baixos de χ^2 .

De acordo com o modelo de Langmuir, a adsorção de Ca(II) para os BC produzidos em menores temperatura (BC1 e BC2) ocorre em monocamada a partir de uma superfície homogênea e sem que ocorra nenhuma interação entre íons adsorvidos, além de considerar que todos os sítios da superfície tem a mesma energia de adsorção. Já para os BC3 e BC4, considerando que modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais, esse modelo descreve a adsorção de um sistema heterogêneo assumindo a adsorção em multicamada.

Os valores de R_L para o BC1, BC2, BC3 e BC4 foram de 0,3704, 0,3125, 0,5263 e 0,4950, respectivamente. Esses valores indicam que o processo de adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$) conforme observado na curva da isoterma de adsorção (Figura 19) (MOHAN et al., 2007).

A temperatura de pirólise influenciou na q_{max} dos BC com Ca(II). De acordo com o modelo de Langmuir, a q_{max} dos BC1, BC2, BC3 e BC4 foram de 13,78 mg g⁻¹, 10,74 mg g⁻¹, 18,21 mg g⁻¹ e 16,31 mg g⁻¹, respectivamente. A redução da q_{max} do BC2 (450 °C) para o BC3 (500 °C) que apresentou a maior capacidade de adsorção, correspondeu a 41,02%, podendo ser atribuída com as mudanças na característica do BC, influenciando nos sítios de adsorção disponíveis na superfície dos BC (CHENG et al., 2021; DENG et al., 2017), como evidenciado pela TGA (Figura 7) e FTIR (Figura 11).

6.3.3 Comparação da interação de Pb(II) e Ca(II)

A Tabela 6 apresenta as capacidades de adsorção de Pb(II) e Ca(II) comparando-se com um resumo das capacidades de adsorção publicadas na literatura a partir de diferentes fontes de BC.

Tabela 6 – Capacidade de adsorção (q_{max}) para diferentes fontes de biocarvão (BC) e temperatura de pirólise comparando-se com biocarvão (BC) de casca de mandioca (CM) e Pb(II) e Ca(II).

Fonte do biocarvão	Temperatura	pH	Espécie			Modelo isotérmico	Referência
			Pb(II)	Ca(II)	Cd(II)		
			q_{max} (mg g ⁻¹)				
Pó de serra de Álamo	400 °C	5,0	38,08	-	30,51	Langmuir	Cheng et al. (2021)
	500 °C		45,64	-	37,58		
	600 °C		51,91	-	49,32		
	700 °C		62,68	-	40,36		
	800 °C		58,85	-	44,20		
Casca de arroz Serragem	350-450 °C	6,0	17,57	-	-	Langmuir	Wijeyawardana et al. (2022)
	450-550 °C		14,20	-	-		
Pellets de palha de trigo	700 °C	-	113,64	-	-		
Casca de arroz		-	34,98	-	-	Langmuir	Shen et al. (2017)
Pellets de madeira macia	550 °C	-	8,07	-	-		
Casca de mandioca	350 °C	6,0	33,06	13,78	-	Langmuir	Este trabalho
	450 °C		28,00	10,74	-		
	500 °C		24,62	18,21	-	Langmuir/ Freundlich	
	550 °C		37,27	16,31	-		

Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

As capacidades máximas de adsorção deste estudo são semelhantes às relatadas em outros trabalhos. O BC teve uma capacidade de adsorção de Pb(II) (37,27 mg g⁻¹) maior que a capacidade de Ca(II) (18,21 mg g⁻¹). Deng et al., 2017 apontou que a diferença na remoção de íons metálicos é atribuída às características e suas afinidades com os sítios de adsorção. Além disso, a matéria-prima usada na produção do BC influencia na composição das espécies químicas presente no BC e conseqüentemente, no processo de adsorção (presença de íons coexistentes) (KARUNANAYAKE et al., 2018).

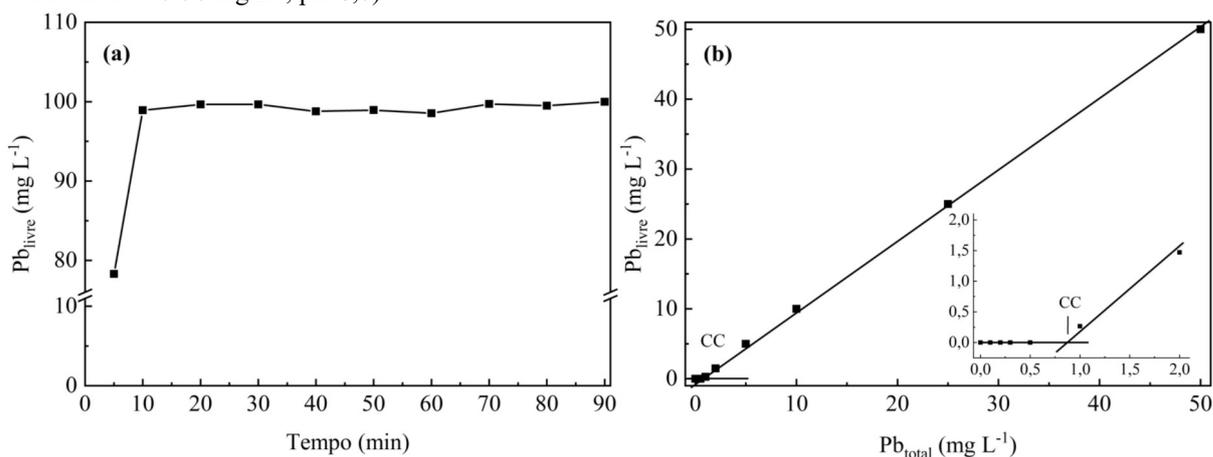
Nesse sentido, o BC produzido a partir de CM pode atuar como potencial adsorvente para remoção de Pb(II) e Ca(II) para melhorar a qualidade da água, além que a interação do BC com o nutriente Ca(II) pode ser interessante para a aplicação agrícola na liberação controlada desse macronutriente para as plantas.

6.4 Tempo de equilíbrio e capacidade de complexação

O estudo da capacidade de complexação (CC) foi realizado com objetivo de entender à afinidade dos BC produzidos a partir de CM sob diferentes condições de temperatura por contaminante Pb(II) e nutriente Ca(II). A CC pode ser compreendida como a máxima quantidade de uma determinada espécie metálica, como por exemplo, Pb(II) e Ca(II) livres que podem ser complexadas pelos BC em solução aquosa a partir da técnica de UF-FT. (BOTERO et al., 2010).

A Figura 20 refere-se a uma curva típica para determinação do tempo de equilíbrio de complexação e da CC. Considerando o comportamento gráfico semelhante das curvas para a determinação do tempo de equilíbrio e CC para o contaminante Pb(II) e o nutriente Ca(II), foi ilustrada uma representação para o tempo de equilíbrio a partir do BC produzido na maior temperatura de pirólise (550 °C) e uma representação da determinação da CC a partir da interseção dos dois trechos lineares (BOTERO et al., 2010) usando o BC produzido na menor temperatura (350 °C), considerando a interação dos BC com o contaminante Pb(II) (Figura 20). Os demais dados para o tempo de equilíbrio e CC para o contaminante Pb(II) e o nutriente Ca(II) estão descritos na Tabela 7.

Figura 20 – (a) Tempo de equilíbrio entre chumbo e biocarvão produzido a partir de casca de mandioca. (b) Determinação da capacidade de complexação utilizando a técnica de UF-FT (Volume: 500 mL; biocarvão 10 mg e tamanho: 42 mesh; concentração de Pb(II) para o estudo de equilíbrio: 100 mg L⁻¹; concentração de Pb(II) para estudo da CC: 0-50 mg L⁻¹; pH 6,0).



Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

De acordo com a Figura 20a, nota-se que o tempo de equilíbrio de complexação foi alcançado após cerca de 10 minutos para todos os sistemas avaliados, independente se a interação ocorreu com o contaminante Pb(II) ou com o nutriente Ca(II). Além disso, a temperatura de pirólise não influenciou no tempo de equilíbrio de complexação. Os

complexos com os BC tendem a estabilizar-se em função do tempo, pois intensifica as interações com o contaminante Pb(II) e nutriente Ca(II). Nesse sentido, o processo de complexação ocorre a partir de rearranjos intermoleculares e/ou intramoleculares, além de transferências de espécies complexas para locais mais profundos dentro da molécula (JACUNDINO et al., 2015).

A CC de materiais naturais como substâncias húmicas, ácidos húmicos, humina e BC tem sido discutida como uma característica importante para entender a capacidade desses materiais em interação com contaminantes e nutrientes (BOTERO et al., 2013; BURBA et al., 2001). A CC é influenciada por fatores como a concentração do material (adsorvente), concentração da espécie a ser complexada (adsorvida), pH, temperatura, tamanho de partículas, entre outros aspectos (BOTERO et al., 2010; CUNHA et al., 2015). Nesse sentido, os valores da CC para os BC produzidos em diferentes temperaturas de pirólise são importantes para determinar as quantidades e afinidades do material com contaminante e nutriente. Os BC apresentaram maior afinidade para o contaminante Pb(II) para todos os sistemas avaliados em comparação com o nutriente Ca(II) (Tabela 7).

Tabela 7 – Capacidade de complexação (CC) para diferentes espécies comparando-se com biocarvões produzidos a partir de casca de mandioca sob diferentes temperaturas de pirólise (Volume: 500 mL; biocarvão 10 mg e tamanho: 42 mesh; concentração de Pb(II) ou Ca(II) para estudo da CC: 0-50 mg L⁻¹; pH 6,0).

Material	Espécie	Origem	CC (mg g ⁻¹)	Referência
SH	Cu (II)	Aquática	16,21	Rosa et al. (2006)
	Pb(II)		17,26	
	Ca(II)		1,70	
SH	Mg(II)	Turfa	1,05	Botero et al. (2010)
	Cu (II)		8,74	
	Al (III)		3,67	
BC1			39,11	
BC2	Pb(II)	Casca de mandioca	38,14	Este trabalho
BC3			37,60	
BC4			38,39	
BC1			8,66	
BC2	Ca(II)		12,85	
BC3			12,78	
BC4			14,21	

BC: biocarvão (BC1, 350 °C; BC2, 450 °C; BC3, 500 °C; BC4, 550 °C); CC: capacidade de complexação; SH: substâncias húmicas.

Fonte: Autor deste trabalho, 2022.

A temperatura de pirólise influenciou na CC de complexação para o contaminante Pb(II) e para o nutriente Ca(II). O BC produzido na menor temperatura de pirólise (300 °C) foi que obteve a maior CC para Pb(II) (39,11 mg g⁻¹), enquanto o nutriente Ca(II) teve maior valor de CC (14,21 mg g⁻¹) para o BC produzido na maior temperatura de pirólise (550 °). A maior CC de complexação para Pb(II) pode está associada a maior presença de grupos funcionais na superfície do BC, como evidenciado pela AE (Figura 10). Por sua vez, a CC para Ca(II) pode ter sido influenciada por outros fatores, como teor de MO, as cargas de superfície presentes nos BC, a desobstrução dos poros para interação com sítios mais internos dos BC, entre outros aspectos.

De acordo com a Tabela 7, muitos trabalhos utiliza as SH com fonte de MO para estudos de CC. Botero et al. (2010) determinaram a CC para as amostras de SH de turfa e encontraram valores para Pb(II), Ca(II), Mg(II), Cu(II), Al(III) de 17,26, 1,70, 1,05, 8,74 e 3,67 mg g⁻¹, respectivamente. No entanto, Rosa et al. (2006) obtiveram 16,21 mg g⁻¹ de Cu(II) para SH aquática. Ao comparar o contaminante Pb(II) e o nutriente Ca(II), os valores de CC determinados neste estudo foram superiores aos determinados por Botero et al. (2010) utilizando SH de turfa. Considerando esta comparação, pode-se inferir que o íons de Pb(II) e Ca(II) apresentam alta CC pelos BC de CM.

6 CONCLUSÃO

A produção e caracterização de BC a partir de CM mostraram que o aumento na temperatura de pirólise possibilitou distintas e importantes características para o BC, como o aumento do pH e redução do rendimento. Além disso, os teores de H e O diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto o teor de carbono aumentou. Por sua vez, as razões molares de H/C, O/C e N/C diminuiu com o aumento da temperatura, evidenciando a degradação de grupos funcionais e a formação de estrutura de anéis aromáticos, tornando o BC menos suscetível às ações de microrganismos e, conseqüentemente, terá maior estabilidade no ambiente.

O estudo de interação das espécies metálicas mostraram uma quantidade adsorvida do contaminante Pb(II) de 2,03 a 2,37 mg g⁻¹ e uma liberação do nutriente Ca(II) de 0,655 a 0,765 mg g⁻¹ considerando todos dos sistemas avaliados. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu satisfatoriamente o comportamento cinético das espécies metálicas investigadas. Entre os modelos de adsorção, o modelo de Langmuir se ajustou melhor com os dados experimentais para Pb(II) e Ca(II) para os BC produzidos em menores temperaturas (350 °C e 450 °C), enquanto o modelo de Freundlich, exibiu uma melhor capacidade de descrever a adsorção de Ca(II) para os BC produzidos em maiores temperaturas (500 °C e 550 °C). Já a CC dos BC foi de 37,60 mg g⁻¹ a 39,11 mg g⁻¹ para Pb(II) e de 8,66 mg g⁻¹ a 14,21 mg g⁻¹ para Ca(II). Os resultados são promissores para aplicação do BC em atividades agrícolas e ambiental com potencial de atuação na disponibilidade de nutriente para as plantas e na remediação ambiental.

Desta forma, a produção de BC de CM fornece uma solução sustentável para o descarte de resíduos da agricultura e agroindústria brasileira, com potencial para ser uma estratégia viável para aumentar a produção agrícola e reduzir contaminantes em áreas como seminário brasileiro.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos realizados nesta pesquisa contribuem significativamente com as pesquisas anteriores e melhora a compreensão do desenvolvimento e aplicação mais eficiente de BC como por exemplo, na gestão e destinação adequada dos resíduos de CM, influencia da temperatura de pirólise nas propriedades dos BC, e como essas características são importantes na destinação desse material, além de demonstrar a capacidade de atuação na interação com contaminante e nutriente.

Nesse sentido, o artigo intitulado “*Interaction of Lead and Calcium with Biochar Produced from Cassava Waste: Perspectives for Agricultural and Environmental Application*” foi publicado na *Journal of the Brazilian Chemical Society* com objetivo de contribuir com a comunidade científica. Além disso, estudos de aplicação *in situ* com os BC produzidos foram realizados na laguna Mundaú (Alagoas, Brasil) buscando avaliar o potencial de aplicação dos BC na remediação ambiental.

Nesse contexto, estudos futuros de aplicação dos BC de CM como condicionador de solo são importantes para avaliar seu potencial de aplicação em atividades agrícolas. Por exemplo, é importante determinar a quantidade necessária de BC em solo, bem como as respostas dessa aplicação nas atividades fisiológicas das plantas, relacionado com as avaliações agrônômicas. Além disso, é importante compreender de que maneira a aplicação dos BC em solo afeta as propriedades físicas, químicas e microbiologias do solo.

Portanto, os resultados deste estudo demonstram que todos os BC produzidos a partir do resíduo de CM apresentam potencial de aplicação em áreas estratégicas, sendo que cada BC pode atuar em atividades específicas, considerando suas propriedades físicas e químicas.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, M. K.; ANWAR, A. A. Ameliorating effects of biochar derived from poultry manure and white clover residues on soil nutrient status and plant growth promotion-greenhouse experiments. **PloS one**, v. 10, n. 6, p. e0131592, 2015.
- ACKERMAN, F. Waste management and climate change. **Local Environment**, v. 5, n. 2, p. 223-229, 2000.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. New York: Springer, 2001.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- AHMED, M. B. et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Bioresource technology**, v. 214, p. 836-851, 2016.
- AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, n. 1, p. 79-84, 2001.
- AL-WABEL, M. I. et al. Impact of biochar properties on soil conditions and agricultural sustainability: A review. **Land Degradation & Development**, v. 29, n. 7, p. 2124-2161, 2018.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F.. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of colloid and interface science**, v. 280, n. 2, p. 322-333, 2004.
- ANGST, T.E.; SOHI, S. P. Establishing release dynamics for plant nutrients from biochar. **Gcb Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 221-226, 2013.
- ASAI, H. et al. Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. **Field crops research**, v. 111, n. 1-2, p. 81-84, 2009.
- BELOTTI, G. et al. Effect of *Chlorella vulgaris* growing conditions on bio-oil production via fast pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 187-195, 2014.

BOTERO, W. G. Como é avaliada a interação da matéria orgânica com contaminantes e nutrientes?. In: Ramon Rachide Nunes; Maria Olímpia de Oliveira Rezende. (Org.). **O solo: estrutura e composição**. São Carlos: Editora Cubo, v. 1, p. 138-139, 2022.

BOTERO, W. G. et al. Characterization of the interactions between endocrine disruptors and aquatic humic substances from tropical rivers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1103-1110, 2011.

BOTERO, W. G. et al. Influence of the extractant on the complexing capacity of humic substances from peat for macro and micronutrients using continuous flow: agricultural application and environmental impacts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 2015-2020, 2013.

BOTERO, W. G. et al. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 307-311, 2010.

BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **RDC No. 166, de 24 de abril de 2017**, Dispõe sobre a Validação de Métodos Analíticos e Dá Outras Providências; Diário Oficial da União (DOU), Brasília, No. 141, de 25/07/2017, p. 87. Acessado em maio de 2022.

BRICK, S.; LYUTSE, S.. Biochar: Assessing the promise and risks to guide US policy. **Natural Resources Defense Council**. USA. http://www.Nrdc.org/energy/files/biochar_paper.Pdf, 2010.

BROWN, R. Biochar production technology. In: **Biochar for environmental management**. Routledge, 2012. p. 159-178.

BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D.. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loading by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 371, n. 5, p. 660-669, 2001.

CAO, X. et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 11, p. 4884-4889, 2011.

CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresource technology**, v. 101, n. 14, p. 5222-5228, 2010.

CHEN, M. et al. Contrasting effects of biochar nanoparticles on the retention and transport of phosphorus in acidic and alkaline soils. **Environmental pollution**, v. 239, p. 562-570, 2018.

CHENG, C. H. et al. Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 113, n. G2, 2008.

CHENG, S. et al. Lead and cadmium clean removal from wastewater by sustainable biochar derived from poplar saw dust. **Journal of Cleaner Production**, v. 314, p. 128074, 2021.

CONAMA, RESOLUÇÃO. Conselho Nacional do Meio Ambiente–CONAMA. **Resolução CONAMA No. 420 de 28 de dezembro de 2009**, P. 81-84, 2009.

CONZ, R. F. et al. Effect of pyrolysis temperature and feedstock type on agricultural properties and stability and biochars. **Embrapa Instrumentação-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2017.

CUNHA, G. et al. Effect of the competition of Cu (II) and Ni (II) on the kinetic and thermodynamic stabilities of Cr (III)-organic ligand complexes using competitive ligand exchange (EDTA). **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 259-265, 2015.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G.. An overview of biomass pyrolysis. **Energy sources**, v. 24, n. 5, p. 471-482, 2002.

DENG, J. et al. Competitive adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. **Journal of colloid and interface science**, v. 506, p. 355-364, 2017.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical Properties of Biochar, **Biochar for Environmental Management: science and technology**, edited by J. Lehmann and S. Joseph, Earthscan Ltd., London, 2009.

DUNNIGAN, L. et al. Production of biochar from rice husk: Particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1639-1645, 2018.

FIALHO, J. F.; VIEIRA, E. A. **Cassava in the Cerrado: Technical Guidelines**. Embrapa Cerrados, Planaltina, Brazil, 2011.

FIELD, C. B.; MACH, K. J. Rightsizing carbon dioxide removal. **Science**, v. 356, n. 6339, p. 706-707, 2017.

GLASER, B. et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7-8, p. 669-678, 2000.

GUSTAFSSON, J. P. Visual MINTEQ, Version 3.1 Division of Land and Water Resources. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden <http://www2.lwr.kth.se/English/Oursoftware/vminteq/download.html>, 2013.

HIGASHIKAWA, F. et al. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 965-972, 2016.

HO, S. H. et al. High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge. **Bioresource technology**, v. 246, p. 142-149, 2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, air, and soil pollution**, v. 141, n. 1, p. 1-33, 2002.

HODGSON, E. et al. Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks. **Bioresource technology**, v. 214, p. 574-581, 2016.

HUANG, P. et al. Effects of metal ions and pH on ofloxacin sorption to cassava residue-derived biochar. **Science of the Total Environment**, v. 616, p. 1384-1391, 2018.

INYANG, M. I. et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 406-433, 2016.

IPPOLITO, J. A. et al. Macroscopic and molecular investigations of copper sorption by a steam-activated biochar. **Journal of environmental quality**, v. 41, n. 4, p. 1150-1156, 2012.

JACUNDINO, J. S. et al. Interactions between humin and potentially toxic metals: prospects for its utilization as an environmental repair agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 708-715, 2015.

JOSEPH, S. et al. Developing a biochar classification and test methods. **Biochar for environmental management: science and technology**, edited by J. Lehmann and S. Joseph, Earthscan Ltd., London, 2009.

KARUNANAYAKE, A. G. et al. Lead and cadmium remediation using magnetized and nonmagnetized biochar from Douglas fir. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 480-491, 2018.

KEILUWEIT, M. et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental science & technology**, v. 44, n. 4, p. 1247-1253, 2010.

KHAN, S. et al. Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactuca sativa* L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. **Environmental pollution**, v. 175, p. 64-68, 2013.

KHARE, P.; GOYAL, D. K. Effect of high and low rank char on soil quality and carbon sequestration. **Ecological engineering**, v. 52, p. 161-166, 2013.

KIM, K. H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource technology**, v. 118, p. 158-162, 2012.

KUMAR, S. et al. An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 10, p. 2504-2512, 2011.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAIRD, D. A. The charcoal vision: a win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. **Agronomy journal**, v. 100, n. 1, p. 178-181, 2008.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, n. 7141, p. 143-144, 2007.

LEHMANN, J. et al. Biochar effects on soil biota—a review. **Soil biology and biochemistry**, v. 43 n. 9, p. 1812-1836, 2011.

LEHMANN, J. et al. Biochar in climate change mitigation. **Nature Geoscience**, v. 14, n. 12, p. 883-892, 2021.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review. **Mitigation and adaptation strategies for global change**, v. 11, n. 2, p. 403-427, 2006.

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

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. **Environmental Management: science and technology**, edited by J. Lehmann and S. Joseph, Earthscan Ltd., London, 2009.

LI, S.; CHEN, G. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p. 198-207, 2018.

LIAN, W. et al. Influence of pyrolysis temperature on the cadmium and lead removal behavior of biochar derived from oyster shell waste. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, p. 100709, 2021.

LIANG, B. et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. **Soil science society of America journal**, v. 70, n. 5, p. 1719-1730, 2006.

LIN, T. Y.; KUO, C. P. Study of products yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 203-209, 2012.

LORENZ, K.; LAL, R. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 5, p. 651-670, 2014.

LUO, J. et al. Preparation of ammonium-modified cassava waste-derived biochar and its evaluation for synergistic adsorption of ternary antibiotics from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 298, p. 113530, 2021.

MA, X. et al. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, v. 144, p. 264-272, 2016.

MANYÀ, J. J. Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 15, p. 7939-7954, 2012.

MARTINS, R. J.; PARDO, R.; BOAVENTURA, R. A. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness. **Water Research**, v. 38, n. 3, p. 693-699, 2004.

MIKAN, C. J.; ABRAMS, M.D. Altered forest composition and soil properties of historic charcoal hearths in southeastern Pennsylvania. **Canadian Journal of forest research**, v. 25, n. 5, p. 687-696, 1995.

MOGHTADERI, B. The state-of-the-art in pyrolysis modelling of lignocellulosic solid fuels. **Fire and Materials: An International Journal**, v. 30, n. 1, p. 1-34, 2006.

MOHAN, D. et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. **Journal of colloid and interface science**, v. 310, n. 1, p. 57-73, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

NGAH, W. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and functional polymers**, v. 50, n. 2, p. 181-190, 2002.

NOVOTNY, E. H. et al. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use—a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 321-344, 2015.

NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 1003-1010, 2009.

OK, Y. S. et al. SMART biochar technology—a shifting paradigm towards advanced materials and healthcare research. **Environmental Technology & Innovation**, v. 4, p. 206-209, 2015.

PARK, J. H. et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. **Plant and soil**, v. 348, n. 1, p. 439-451, 2011.

PINTOR, A. M. et al. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: a review. **Water research**, v. 46, n. 10, p. 3152-3166, 2012.

QIN, X. et al. Preparation and characterization of MgO-modified rice straw biochars. **Molecules**, v. 25, n. 23, p. 5730, 2020.

RAJKOVICH, S. et al. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. **Biology and Fertility of Soils**, v. 48, n. 3, p. 271-284, 2012.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1812-1822, 1995.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. For Application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane. University of Illinois at Chicago, 2004.

REGMI, P., et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. **Journal of environmental management**, v. 109, p. 61-69, 2012.

RIBEIRO, G. A. C. et al. Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. **Polímeros**, v. 27, p. 16-26, 2017.

ROSA, A. H. et al. New analytical procedure based on a cellulose bag and ionic exchanger with p-aminobenzoic acid groups for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 386, n. 7, p. 2153-2160, 2006.

RUTHERFORD, D. W. et al. Effect of formation conditions on biochars: Compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 693-701, 2012.

SABINE, C. L. et al. Current status and past trends of the global carbon cycle. **Scope-scientific committee on problems of the environment international council of scientific unions**, v. 62, p. 17-44, 2004.

SAKHIYA, A. K. et al. A comparative study of physical and chemical activation of rice straw derived biochar to enhance Zn²⁺ adsorption. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, p. 100774, 2021.

SCHWANTES, D. et al. Removal of Cu (II) and Zn (II) from water with natural adsorbents from cassava agroindustry residues. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 37, n. 3, p. 409-417, 2015.

SCHWANTES, D. et al. Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. **Journal of chemistry**, 2016.

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

SHEN, Z. et al. Effect of production temperature on lead removal mechanisms by rice straw biochars. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 751-758, 2019.

SHEN, Z. et al. Qualitative and quantitative characterisation of adsorption mechanisms of lead on four biochars. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 1401-1410, 2017.

SHRIVASTAVA, A. et al. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chron. Young Sci**, v. 2, n. 1, p. 21-25, 2011.

SINGH, B. P.; COWIE, A. L.; SMERNIK, R. J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 21, p. 11770-11778, 2012.

SOHI, S. P. et al. A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in agronomy**, v. 105, p. 47-82, 2010.

SOHI, S.P. Carbon storage with benefits. **Science**, v. 338, p. 1034–1035, 2012.

STUART, B. H. et al. Studies of adipocere using attenuated total reflectance infrared spectroscopy. **Forensic science, medicine, and pathology**, v. 1, n. 3, p. 197-201, 2005.

TANG, J. et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 116, n. 6, p. 653-659, 2013.

TEDESCO, M.J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Ufrgs, 1995.

THO, P. T. et al. Enhanced simultaneous adsorption of As (iii), Cd (ii), Pb (ii) and Cr (vi) ions from aqueous solution using cassava root husk-derived biochar loaded with ZnO nanoparticles. **RSC advances**, v. 11, n. 31, p. 18881-18897, 2021.

TORUN, F. E. et al. Biosorption of copper (II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis* hoffm. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 1, p. 293-298, 2006.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

UCHIMIYA, M. et al. Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochars. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 23, p. 12350-12356, 2010.

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J.; DURÃES, L.. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. **Journal of environmental management**, v. 246, p. 101-118, 2019.

VERHEIJEN, F. et al. Biochar application to soils. **A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions**. **EUR**, v. 24099, p. 162, 2010.

WANG, Y. et al. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. **Energy & fuels**, v. 27, n. 10, p. 5890-5899, 2013.

WIJEYAWARDANA, P. et al. Removal of Cu, Pb and Zn from stormwater using an industrially manufactured sawdust and paddy husk derived biochar. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102640, 2022.

WU, P. et al. A scientometric review of biochar research in the past 20 years (1998–2018). **Biochar**, v. 1, n. 1, p. 23-43, 2019.

XIANG, W. et al. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 252, p. 126539, 2020.

XU, F.; SHI, Y. C.; WANG, D. X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review. **Carbohydrate polymers**, v. 94, n. 2, p. 904-917, 2013.

XU, Z. et al. Adsorption behaviors of paper mill sludge biochar to remove Cu, Zn and As in wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101616, 2021.

YANG, F. et al. Kaolinite enhances the stability of the dissolvable and undissolvable fractions of biochar via different mechanisms. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 15, p. 8321-8329, 2018.

YOO, J. C. et al. A combination of ferric nitrate/EDDS-enhanced washing and sludge-derived biochar stabilization of metal-contaminated soils. **Science of the total environment**, v. 616, p. 572-582, 2018.

YU, H. et al. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 8-21, 2019.

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource technology**, v. 102, v.3, p. 3488-3497, 2011.

YUAN, T.; TAHMASEBI, A.; YU, J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. **Bioresource technology**, v. 175, p. 333-341, 2015.

ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K.; BJÖRNBOM, E.. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 5, p. 357-366, 2002.

ZHANG, W. et al. Rice waste biochars produced at different pyrolysis temperatures for arsenic and cadmium abatement and detoxification in sediment. **Chemosphere**, v. 250, p. 126268, 2020.

ZHANG, X. et al. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 12, p. 8472-8483, 2013.

ZHAO, B. et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 977-987, 2018.

ZHOU, J. H. et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. **Carbon**, v. 45, n. 4, p. 785-796, 2007.

ZHOU, N. et al. Biochars with excellent Pb (II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. **Bioresource technology**, v. 232, p. 204-210, 2017.

ZHU, S. et al. Enhanced hexavalent chromium removal performance and stabilization by magnetic iron nanoparticles assisted biochar in aqueous solution: mechanisms and application potential. **Chemosphere**, v. 207, p. 50-59, 2018.