



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**GABRIEL JOSÉ LIMA DA SILVEIRA**

**SORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLO ÁCIDO TRATADO COM**  
**BIOCARVÃO DE EUCALIPTO**

**FORTALEZA**

**2022**

GABRIEL JOSÉ LIMA DA SILVEIRA

SORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLO ÁCIDO TRATADO COM BIOCARVÃO  
DE EUCALIPTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, fertilidade e poluição do solo.

Orientador: Prof. Dr. Helon Hébano de Freitas Sousa

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S588s Silveira, José Gabriel Lima da.  
Sorção de cádmio e chumbo em solo ácido tratado com biocarvão de eucalipto / José Gabriel Lima da Silveira. – 2022.  
53 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Prof. Dr. Helón Hébano de Freitas Sousa.

1. Metais pesados. 2. Poluição do solo. 3. Biochar. I. Título.

CDD 631.4

---

GABRIEL JOSÉ LIMA DA SILVEIRA

SORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLO ÁCIDO TRATADO COM BIOCARVÃO  
DE EUCALIPTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, fertilidade e poluição do solo.

Aprovada em: 30/03/2022

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Helon Hébano de Freitas Sousa (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Mirian Cristina Gomes Costa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Odair P. Ferreira  
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

À Deus.

Aos meus pais, Barreto e Teresinha.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS) da Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de aprofundamento acadêmico na área escolhida.

Ao Prof. Dr. Helon Hébano de Freitas Sousa, pelos ensinamentos, orientação e apoio necessário para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Maria Eugênia, Profa. Dra. Mirian Cristina Gomes Costa e Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira pela valiosa contribuição.

Ao Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez, que contribuiu de maneira significativa com o desenvolvimento do trabalho.

À Sra. Fátima Rego, técnica do Laboratório de Química do Solo, que foi de fundamental importância no desenvolvimento das análises laboratoriais.

Aos funcionários da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME), Antônio José e Hamilson pela amizade e colaboração durante as análises.

Aos amigos Francisco Lopes, Max, Carlos Galo, Josué, Jocilene, Lucas, Juliete, Márcio, Hosana, Isadora, Analia que tornaram esses dois anos mais alegres.

Aos colegas Nítalo, Matheus e Luiz pelos esclarecimentos durante a pesquisa e escrita da dissertação.

Por fim, minha gratidão profunda à minha família, especialmente, aos meus pais Francisco Barreto da Silveira e Teresinha Lima da Silveira que sempre estiveram ao meu lado. E por serem minha maior motivação na busca dos meus objetivos.

## RESUMO

A poluição do solo e da água por metais pesados cresce cada vez mais com o aumento desordenado das atividades antrópicas; portanto, estratégias de manejo para o controle desses poluentes devem ser desenvolvidas paralelamente. A possibilidade de os metais pesados serem retidos às partículas do biocarvão, devido aos mecanismos de interação desse material com os metais, torna o uso desse insumo bastante relevante, visto que é uma alternativa promissora. Nesta pesquisa investigou-se o potencial do biocarvão produzido a partir da madeira de eucalipto sob pirólise lenta (400 a 450 °C) na sorção cádmio (Cd) e chumbo (Pb) através do método batelada de laboratório. A investigação foi por meio de três experimentos: no primeiro foi realizado a incubação do solo com o biocarvão para a formação do substrato, que posteriormente foi utilizado nos ensaios de sorção, em que no segundo experimento foram utilizados Cd e Pb nas concentrações de 10 mg L<sup>-1</sup> e 150 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, em sistema monoelementar para determinar a capacidade de remoção e o percentual da sorção. No terceiro experimento foram utilizados ensaios de isotermas de sorção nas concentrações de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L<sup>-1</sup> para Cd e 0, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg L<sup>-1</sup> para Pb, apenas para o tratamento que obteve o maior percentual de remoção de Cd e Pb no segundo experimento. A incubação do solo com o biocarvão foi realizada em sala escura e os experimentos de sorção foram no Laboratório de Química do Solo, ambos os locais pertencentes ao Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará. O delineamento experimental para os dois primeiros experimentos foi inteiramente aleatorizado (DIA), em esquema fatorial 3x4, com quatro repetições, combinando-se diferentes tamanhos de partículas <0,5; 0,5-1 e 1-2 mm e diferentes doses de biocarvão 0%, 1%, 3% e 5% v/v incubados em solo ácido (pH 4,5). O tratamento que obteve o maior percentual de remoção de ambos os metais foi o com tamanho de partícula <0,5 mm na dose de 5% de biocarvão. Os resultados das isotermas mostraram que o solo tratado com biocarvão com tamanho de partícula <0,5 mm na dose de 5% tinha uma capacidade máxima de sorção de 891,9 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e 3281,8 mg kg<sup>-1</sup> para Pb. O processo de sorção foi bem descrito pelas equações isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

**Palavras-chave:** metais pesados; poluição do solo; biochar.

## ABSTRACT

The Pollution of soil and water by heavy metals grows more and more with the disorderly increase of human activities; therefore, management strategies to control these pollutants must be developed in parallel. The possibility of heavy metals being retained in biochar particles, due to the interaction mechanisms of this material with metals, makes the use of this input very relevant, since it is a promising alternative. In this research, the potential of biochar produced from eucalyptus wood under slow pyrolysis (400 to 450 °C) in cadmium (Cd) and lead (Pb) sorption was investigated using the laboratory batch method. The investigation was carried out through three experiments: in the first, the soil was incubated with biochar to form the substrate, which was later used in the sorption tests, in which the second experiment used Cd and Pb at concentrations of 10 mg L<sup>-1</sup> and 150 mg L<sup>-1</sup>, respectively, in a monoelementary system to determine the removal capacity and the percentage of sorption. In the third experiment, sorption isotherm tests were used at concentrations of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 mg L<sup>-1</sup> for Cd and 0, 25, 50, 75, 100, 125 and 150 mg L<sup>-1</sup> for Pb, only for the treatment that obtained the highest percentage of removal of Cd and Pb in the second experiment. Soil incubation with biochar was carried out in a dark room and sorption experiments were carried out at the Soil Chemistry Laboratory, both sites belonging to the Soil Science Department of the Federal University of Ceará, Fortaleza, Ceará. The experimental design for the first two experiments was completely randomized (DIA), in a 3x4 factorial scheme, with four replications, combining different particle sizes <0.5; 0.5-1 and 1-2 mm and different doses of biochar 0%, 1%, 3% and 5% v/v incubated in acidic soil (pH 4.5). The treatment that obtained the highest percentage of removal of both metals was the one with particle size <0.5 mm at the dose of 5% biochar. The results of the isotherms showed that the soil treated with biochar with particle size <0.5 mm at the 5% dose had a maximum sorption capacity of 891.9 mg kg<sup>-1</sup> for Cd and 3281.8 mg kg<sup>-1</sup> for Pb. The sorption process was well described by the isothermal equations of Langmuir and Freundlich.

**Keywords:** heavy metals; ground pollution; biochar.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Biocarvão após a peneiração nos tamanhos de partículas <0,5mm, 0,5-1 mm e 1-2 mm.....	25
Figura 2 - Incubação do biocarvão nos diferentes tamanhos de partículas com o solo...	27
Figura 3 - Efeito da adição de doses de biocarvão no pH do solo em função dos tamanhos de partículas após 60 dias de incubação (A) e efeito da adição de doses de biocarvão no pH do solo em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão após 60 dias de incubação (B).....	31
Figura 4 - Potencial zeta das medidas realizadas em triplicata para a amostra do biocarvão <0,5 mm em água ultrapura.....	33
Figura 5 - Capacidade de remoção de Cd em solo tratado com biocarvão de eucalipto sob diferentes tamanhos de partículas e doses (A) capacidade de remoção de Cd em solo tratado com biocarvão de eucalipto em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão (B).....	35
Figura 6 - Percentual de remoção de Cd em solo tratado com biocarvão de eucalipto sob diferentes tamanhos de partículas e doses de biocarvão (A) e percentual de remoção de Cd em solo tratado com biocarvão de eucalipto em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão (B).....	36
Figura 7 - Capacidade de remoção de Pb em solo tratado com biocarvão de eucalipto sob diferentes tamanhos de partículas e doses (A) capacidade de remoção de Pb em solo tratado com biocarvão de eucalipto em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão (B).....	37
Figura 8 - Percentual de remoção de Pb em solo tratado com biocarvão de eucalipto sob diferentes tamanhos de partículas e doses de biocarvão (A) e percentual de remoção de Pb em solo tratado com biocarvão de eucalipto em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão (B).....	37
Figura 9 - Valores de pH da solução de equilíbrio contendo Cd após o teste de sorção em função dos tamanhos de partículas e doses de biocarvão (A) e valores de pH da solução de equilíbrio contendo Cd após o teste de sorção em função dos diferentes tamanhos de partícula para cada dose de biocarvão (B).....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise granulométrica da camada de 0 a 20 cm de profundidade do solo utilizado nos experimentos.....	24
Tabela 2 - Propriedades químicas do solo na camada de 0 a 20 cm de profundidade do solo utilizado nos experimentos.....	24
Tabela 3 - Propriedades químicas do biocarvão utilizado nos experimentos.....	25
Tabela 4 - Análise de pH e CE do biocarvão utilizado nos experimentos após a peneiração nos diferentes tamanhos de grãos (<0,5 mm; 0,5-1 mm e 1-2 mm).....	26
Tabela 5 - Resumo da análise de variância para a variável pH do solo.....	31
Tabela 6 - Resumo da análise de variância para as variáveis de capacidade de remoção e percentual de remoção para Cd e Pb.....	34
Tabela 7 - Resumo da análise de variância para a variável pH da solução de equilíbrio após o experimento de sorção com Cd e Pb.....	40
Tabela 8 - Parâmetros calculados para isotermas de Langmuir, através dos métodos linear e não linear ajustados aos dados experimentais de adsorção de Cd e Pb em solo tratado com 5% de biocarvão de eucalipto com tamanho de partícula <0,5mm.....	42
Tabela 9 - Parâmetros calculados para isotermas de Freundlich, através dos métodos linear e não linear aos dados experimentais de adsorção de Cd e Pb em solo tratado com 5% de biocarvão de eucalipto com tamanho de partícula <0,5mm.....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Biocarvão
C	Carbono
C/N	Relação Carbono:Nitrogênio
Cd	Cádmio
CE	Condutividade Elétrica
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
H	Hidrogênio
m%	Saturação por Alumínio
MO	Matéria Orgânica
N	Nitrogênio
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
SB	Soma de Bases
SST	Sólidos Solúveis Totais
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
TPI	Terra Preta de Índio
V%	Saturação por Bases

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>HIPÓTESE.....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>15</b>
<b>4.1</b>	<b>Poluição do solo por metais pesados.....</b>	<b>15</b>
<b>4.2</b>	<b>Biocarvão.....</b>	<b>16</b>
<b>4.3</b>	<b>Propriedades físico-químicas do biocarvão.....</b>	<b>20</b>
<b>4.4</b>	<b>Interação do biocarvão e metais pesados.....</b>	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
<b>5.1</b>	<b>Local dos experimentos.....</b>	<b>24</b>
<b>5.2</b>	<b>Solo utilizado nos experimentos.....</b>	<b>24</b>
<b>5.3</b>	<b>Biocarvão utilizado nos experimentos.....</b>	<b>25</b>
<b>5.4</b>	<b>Tratamentos.....</b>	<b>26</b>
<b>5.5</b>	<b>Incubação de amostras de solo com biocarvão.....</b>	<b>26</b>
<b>5.6</b>	<b>Potencial Zeta.....</b>	<b>27</b>
<b>5.7</b>	<b>Experiência de sorção de Cd e Pb.....</b>	<b>28</b>
<b>5.7.1</b>	<b><i>Capacidade de remoção e remoção percentual de Cd e Pb.....</i></b>	<b>28</b>
<b>5.7.2</b>	<b><i>Ensaio de sorção - Isotermas.....</i></b>	<b>29</b>
<b>5.8</b>	<b>Análises estatísticas.....</b>	<b>30</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
<b>6.1</b>	<b>pH do solo – Primeiro experimento.....</b>	<b>31</b>
<b>6.2</b>	<b>Potencial Zeta.....</b>	<b>33</b>
<b>6.3</b>	<b>Capacidade e percentual de remoção Cd e Pb – Segundo experimento.....</b>	<b>34</b>
<b>6.4</b>	<b>pH da solução de equilíbrio – Segundo experimento.....</b>	<b>40</b>
<b>6.5</b>	<b>Isotermas de sorção de Cd e Pb – Terceiro experimento.....</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O solo é um dos componentes mais importante para todos os ecossistemas terrestres, e, dada a sua relevância, o aumento da preocupação quanto a sua poluição é genuíno. Sua contaminação pode se dar por diversas fontes, incluindo os fatores de produção agrícola, a aplicação de subprodutos de outras atividades nos campos, a deposição atmosférica, a água de irrigação e de inundações, os derrames acidentais, a gestão inadequada de resíduos urbanos e de águas residuais, entre outras.

Na agricultura é comum a utilização de compostos orgânicos e fertilizantes como meio para aumentar a produção; contudo, nesses compostos podem conter quantidades significativas de metais pesados, entre eles Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb). Além da utilização desses materiais, o uso inadequado de águas residuais contaminadas com metais pesados, principalmente em regiões áridas e semiáridas, onde a produção agrícola vem principalmente de áreas irrigadas, o seu uso pode causar sérios problemas de contaminação do solo (EDELSTEIN; BEM-HUR, 2018).

Estratégias de remediação desses solos devem ser desenvolvidas, e a adsorção é um dos processos mais eficazes e de baixo custo, sobretudo se o material adsorvente for obtido a partir de subprodutos, como o biocarvão, um material poroso com alta superfície específica que tem ganhado destaque na imobilização de metais pesados em solos contaminados.

Os metais pesados podem ser poluentes no solo e tornam-se um sério problema em consequência da sua persistência no ambiente e sua natureza não biodegradável, que leva ao seu acúmulo em níveis tóxicos, além de causar sérios riscos à saúde pública em razão da sua natureza (INYANG *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2019).

Quando o solo está contaminado com metais pesados, as consequências negativas são diversas, pois a contaminação poderá atingir as plantas e, conseqüentemente, os animais terrestres. Desse modo, existe uma forte exigência para se desenvolverem métodos econômicos e ecológicos para a remediação de solos contaminados por metais.

Diversos subprodutos agrícolas podem ser utilizados na produção de biocarvão, como casca de arroz, casca de café, resíduos de serrarias, entre outras diversas fontes de biomassa. O eucalipto, por ser bastante produzido e utilizado para múltiplos fins, pode fornecer grandes quantidades de resíduos que podem ser utilizados na produção de biocarvão.

Nessa perspectiva, a utilização do biocarvão na remediação de solos contaminados por metais pesados se torna importante, principalmente por se tratar de um produto que pode

ser produzido a partir de diversos subprodutos agrícolas e industriais, tornando-se uma alternativa mais barata no tratamento de solos contaminados.

## **2 HIPÓTESE**

A aplicação de biocarvão à base de madeira de eucalipto em diferentes tamanhos de partículas restringe a disponibilidade de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em solos contaminados.

## **3 OBJETIVO**

### **3.1 Objetivo geral**

Avaliar o desempenho do biocarvão a base de madeira de eucalipto incubado ao solo na diminuição da disponibilidade de Cd e Pb.

### **3.2 Objetivos específicos**

- Avaliar o efeito da adição de biocarvão sob diferentes granulometrias ao solo na disponibilidade de Cd e Pb;
- Determinar as doses de biocarvão adicionadas ao solo com maior capacidade de remoção de Cd e o Pb;
- Identificar qual modelo de isoterma se ajusta para descrever a sorção de Cd e Pb a partir condição experimental que obtiver a maior capacidade de remoção.

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 Poluição do solo por metais pesados

Devido ao rápido desenvolvimento da urbanização, a expansão dos setores industriais e o aumento das emissões de gases pelos veículos, a contaminação do solo por metais pesados tornou-se uma das principais preocupações ambientais e de risco para os seres humanos (ADIMALLA, 2020; ADIMALLA; CHEN; QIAN, 2020), pois quando presentes em altas quantidades no solo podem ser absorvidos pelas plantas e transferidos aos seres humanos por meio da cadeia alimentar (KAVITHA *et al.*, 2018). Essa preocupação é bastante pertinente devido ao crescimento da população e da necessidade de manutenção de suprimentos adequados de alimentos, uma vez que, com uma população que tende chegar aos 10 bilhões, antes que se estabilize, o desafio por soluções é cotidiano (ABRAHAMS, 2002).

Os metais pesados por possuírem estabilidade química e tendência bioacumulativa tornam-se poluentes persistentes e podem ser encontrados em todos os componentes ambientais, incluindo alimentos e rações. Quando presentes nos tecidos humanos podem causar vários efeitos nocivos, incluindo toxicidade reprodutiva, neurotoxicidade, supressão imunológica, defeitos congênitos, câncer e mudanças comportamentais e de desenvolvimento (EL-KADY; ABDEL-WAHHAB, 2018; KAVITHA *et al.*, 2018).

Embora não seja de fácil definição, o termo metal pesado é reconhecido e usado mundialmente como grupo de metais e metaloides que estão associados com a poluição e toxicidade, incluindo neste termo alguns elementos que, em baixas concentrações, são essenciais aos organismos vivos (MELO; ALLEONI, 2019). As principais fontes de metais pesados no ambiente podem se originar de atividades naturais e antropogênicas, na qual as principais fontes antropogênicas são mineração, indústria, água de esgoto, matéria orgânica residual e agricultura, enquanto as fontes naturais de metais pesados são poeiras, partículas vulcanogênicas, incêndios florestais, vegetação e sal marinho (EDELSTEIN; BEM-HUR, 2018) que, ao serem liberados de suas fontes, podem ser retidos nos solos.

Esses elementos ficam retidos aos solos devido a capacidade destes em adsorver íons metálicos a partir de solução aquosa, e que os tornam de especial interesse devido as suas consequências tanto para questões agrícolas, como fertilidade do solo, quanto para questões ambientais, como remediação de solos poluídos e deposição de resíduos (BRADL, 2004).

O comportamento dinâmico dos metais pesados geralmente é afetado por vários processos físicos e químicos acoplados, como transporte de fluxo, processos de difusão, captação pelas raízes das plantas e reações químicas como adsorção/dessorção e

precipitação/dissolução (PENG *et al.*, 2018). Segundo Strawn e Sparks (2000) existem três processos principais que controlam o destino e a biodisponibilidade dos metais nos solos: (i) remoção de metais da solução do solo por sorção em partículas do solo, (ii) liberação do metal da partícula do solo para a solução do solo (dessorção) e (iii) precipitação-dissolução do metal como uma fase independente na matriz do solo.

A interação entre os metais pesados com o solo ocorre por meio dos coloides orgânicos e inorgânicos. Neste sentido, dentre os componentes do solo, a matéria orgânica adquire grande importância, pois tem grande influência no controle da adsorção e dessorção de metais no solo (PENG *et al.*, 2018), em razão da grande quantidade de grupos fenólicos e carboxílicos, faz com que tal afinidade manifeste-se pela exposição de sítios de adsorção, específicos ou não, que ocorre de maneira similar à adsorção de argilas silicatadas e óxidos, além de agir como agente complexante do metal na solução do solo (MELO; ALLEONI, 2019).

As argilas, representantes dos componentes inorgânicos, contém grande área superficial específica, estabilidade química e mecânica, estrutura em camadas, alta capacidade de troca catiônica. Exercem papel de excelentes materiais adsorventes, como por exemplo, dois minerais de argila comuns, a caulinita e a montmorilonita, que são adsorventes viáveis para remoção de metais pesados tóxicos (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008), além de outros minerais típicos, sepiolita natural, paligorskite e a bentonita (YI *et al.*, 2017).

Por isso o entendimento da dinâmica dos metais pesados e a consciência de que o solo é o sustento fundamental das culturas alimentícias, faz com que a transferência solo-planta-atmosfera de metais pesados seja uma preocupação relevante, tendo em vista que afeta não apenas o crescimento e o rendimento das culturas, mas também a segurança e a comercialização de alimentos (RAI *et al.*, 2019; ALAM *et al.*, 2020).

## **4.2 Biocarvão**

O biocarvão é um composto carbonáceo, sólido e recalcitrante, derivado da pirólise da biomassa residual, que tem seu rendimento e propriedades fortemente influenciados pelas condições de pirólise e composição da matéria-prima (PANDEY *et al.*, 2020). Quando adicionado ao solo tem a finalidade de melhorar suas funções, principalmente pela adição de carbono em uma forma altamente estável, podendo auxiliar positivamente no desenvolvimento das plantas. Devido a sua complexidade e funções, o biocarvão pode ser usado para diversos fins, e por isso vários estudos foram realizados para melhor compreender as suas funções no solo (YUAN *et al.*, 2011; PETTER; MADARI, 2012; SHI *et al.*, 2019).



O uso de carvão nos solos remonta a história de milhares de anos. O exemplo mais conhecido é o das Terras Pretas de Índio (TPI) - solos escuros encontrados na região amazônica - que são faixas de solos antropogênicos extremamente férteis, sobretudo quando comparados com ferralsols inférteis que intercalam esses solos próximos aos rios (KWAPINSKI *et al.*, 2010). Essas faixas escuras de solo têm cerca de 70 vezes mais carbono preto (resíduos de combustão incompleta de material orgânico) que os solos ao redor (GLASER *et al.*, 2001).

Estudos demonstraram que a origem dos horizontes férteis nesses solos tem influência antrópica e é ocasionada principalmente pelo acúmulo de resíduos orgânicos e uso do fogo na sua carbonização, com os altos teores de fósforo, cálcio, zinco e manganês (EMBRAPA, 2014). A partir desses solos surgiu o interesse na aplicação do carvão vegetal (biocarvão) assim como estudos voltados sobre essa temática (EMBRAPA, 2014).

O biocarvão pode ser produzido a partir de uma grande diversidade de matérias-primas, tais como, palha de milho e esterco de porco (WANG *et al.*, 2017), lodo de esgoto e casca de noz (REHMAN *et al.*, 2018; PENIDO *et al.*, 2019) eucalipto (PETTER *et al.*, 2012), entre outras fontes agrícolas, resíduos municipais ou industriais (KWAPINSKI *et al.*, 2010). Podem apresentar diferentes características a depender da matéria-prima e, conseqüentemente, produzir biocarvão com diferentes propriedades, como teor de carbono estável, cinzas, área superficial, pH, teor de nutrientes, etc (FUCHS *et al.*, 2014). Isso ocorre devido aos diferentes precursores apresentarem diferenças de composição em sais minerais e celulose/lignina (LUO *et al.*, 2015). Essas características justificam o desenvolvimento de estudos com biocarvão oriundos de diferentes biomassas.

Taskin *et al.* (2019) avaliaram as características do biocarvão produzido por diferentes matérias-primas (pellets de madeira de abeto vermelho e resíduos de poda de videira), e observaram que houve diferença entre os biocarvões gerados a partir do mesmo processo de produção, concluindo que uma variedade de elementos e compostos orgânicos estavam presentes nas amostras, cuja composição qualitativa e quantitativa parecia significativamente diferente entre os dois tipos de materiais.

Colantoni *et al.* (2016), também investigando características de biocarvões produzidos de diferentes materiais, observaram que os produzidos a partir de resíduos agrícolas de videira peletizada e casca de girassol geraram produtos com diferentes propriedades físico-químicas. Com essas características distintas, é esperado que o biocarvão apresente diferentes efeitos no solo e nas plantas, como observado por Albuquerque *et al.* (2014), ao utilizar diferentes biocarvões produzidos a partir de cinco resíduos agrícolas e florestais no crescimento

de girassol. A adição desses materiais causou efeitos benéficos às plantas e ao solo, mas seus resultados foram dependentes da taxa de aplicação e do tipo de biocarvão.

A temperatura é outro fator importante na produção do biocarvão, pois é uma determinante chave das suas propriedades. Quando a temperatura de conversão térmica aumenta, a quantidade de voláteis restantes no biocarvão diminui, enquanto os teores de carbono fixo e cinzas aumentam. Conseqüentemente, à medida que a temperatura de conversão aumenta, o mesmo ocorre com a estabilidade a longo prazo do biocarvão resultante. O aumento nas temperaturas de pirólise de 350 para 650 °C leva a um aumento drástico na área superficial e capacidades de adsorção muito mais altas (FUCHS *et al.*, 2014; CHOI; KAN, 2019).

A área da superfície dos biocarvões produzidos a temperaturas mais baixas (<500 °C) é geralmente inferior a 150 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, dependendo também da matéria-prima (FUCHS *et al.*, 2014; CHOI; KAN, 2019). Além disso, temperaturas elevadas de pirólise qual produz biocarvões com teor de carbono maior que 90% aumenta a resistência do material à atividade microbiana (RACKLEY, 2017), pois contém, domínios aromáticos estáveis podendo afetara degradação microbiana por um século em relação aos resíduos agrícolas (LIU *et al.*, 2012).

As condições do processo de pirólise, como temperatura, taxa de transferência de calor e tempo de permanência, têm efeito importante no rendimento e nas propriedades do biocarvão (PANDEY *et al.*, 2020). Dentre esses parâmetros principais, a temperatura de pirólise é a que mostra os impactos mais significativos no conteúdo elementar, estruturas e funcionalidades do biocarvão, pois a temperatura determina o rompimento das ligações químicas e suas eficiências, por isso, as diferentes temperaturas alteram as reações que ocorrem no processo de pirólise, resultando em diferenças na configuração estrutural do biocarvão gerado (ZHANG *et al.*, 2020).

Há também vários métodos de pirólise (pirólise lenta, pirólise rápida, gasificação e torrefação) e pré-tratamentos da biomassa (físicos, térmicos, químicos e biológicos) que foram desenvolvidos para adaptar às propriedades desejadas dos produtos de pirólise (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Vários pesquisadores investigaram o efeito da temperatura de pirólise. Como exemplo está o trabalho de Usman *et al.* (2015), que produziram biocarvões a partir de resíduos de dendê para investigar a influência da temperatura de pirólise (300-800 °C) e concluíram que a temperatura afetou as características do biocarvão em relação à sua composição elementar e química da superfície, onde o biocarvões produzidos a temperaturas maior ou igual a 500 °C são mais adequados para o sequestro de C, pois espera-se que sejam mais resistentes à mineralização por processos biológicos devido à sua alta estabilidade.

Já sob baixa temperatura (<500 °C) o biocarvão possui algumas propriedades de sua matéria-prima, maior quantidade de grupos funcionais e valores de pH relativamente baixos, podem ser mais adequados para melhorar de pH alto em regiões áridas. Gai *et al.* (2014) também investigaram o efeito da temperatura de pirólise na adsorção de amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), no qual os resultados mostraram que o rendimento de biocarvão e o conteúdo de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio diminuiram à medida que a temperatura de pirólise aumentou de 400 °C para 700 °C, enquanto os teores de cinzas, pH e carbono aumentaram com maior temperatura de pirólise. Todos os biocarvões foram capazes de adsorver quantidades substanciais de nitrato, contudo, a quantidade adsorvida diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise.

Uma das principais características do biocarvão é o carbono de forma mais duradoura, em que apresenta estrutura interna inerte, semelhante a grafite, que faz preservar (sequestrar) o carbono no solo por centenas e até milhares de anos, por isso é considerado uma ferramenta estratégica para diminuição do efeito estufa (REZENDE *et al.*, 2011). Isso deve-se a sua estrutura aromática e uma forma de carbono relativamente estável no solo, que contribui para a redução da emissão de gases de efeito estufa, tais como CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O, além de atuar como condicionador de solo (PETTER; MADARI, 2012). Como exemplo desse comportamento, Mohan *et al.* (2018) investigaram o uso de biocarvão de casca de arroz obtido de pirólise lenta para a melhoria da fertilidade do solo e no sequestro de carbono e concluíram que a mitigação do carbono foi alcançada, pois o biocarvão permaneceu estável no solo, sequestrando carbono a longo prazo. Também investigando o sequestro de carbono ao incorporar biocarvão no solo juntamente com esterco de vaca, Shin *et al.* (2017) relatam que houve a recuperação de 67,3 a 78,5% do carbono no solo.

O biocarvão adicionado ao solo também pode alterar sua acidez, como exemplificado por Wu *et al.* (2020) ao comparar os efeitos do calcário e do biocarvão na melhoria das propriedades ácidas do solo. Os autores concluíram que tais propriedades foram melhoradas pelo biocarvão e pela cal, mas o biocarvão teve melhores. Isso ocorre pois o biocarvão contém carbonato, grupos funcionais que contêm oxigênio e silicatos que são os principais componentes responsáveis por sua eficácia na correção da acidez e na resistência à reacidificação do solo, e faz com que o biocarvão possa ser considerado uma opção melhor do que a calagem tradicional para melhorar solos ácidos (SHI *et al.*, 2019).

O biocarvão pode ser usado para corrigir solos ácidos, mas a eficácia diminuirá se o biocarvão sofrer envelhecimento antes de ser adicionado ao solo, por isso deve-se ter cuidado com o armazenamento para que não ocorra alterações (ZHAO *et al.*, 2015).

Além disso, o biocarvão pode ser usado para mitigar os efeitos da salinidade do solo e do estresse hídrico. De acordo com Ali *et al.* (2017) a aplicação de biocarvão aumenta o crescimento, biomassa e a produtividade das plantas sob estresse hídrico e/ou salino. No estresse hídrico, o biocarvão aumenta a capacidade de retenção de água e melhora as propriedades físicas e biológicas do solo, enquanto no estresse salino o biocarvão diminui a captação de sódio e aumenta captação de potássio (ALI *et al.*, 2017). Huang *et al.* (2019) ao investigarem a irrigação de água salobra em solo salino sob o cultivo de milho, sugeriram que o biocarvão (5% do volume) melhora o desempenho fotossintético do milho doce e reduz os danos oxidativos, bem como o estresse do sal, resultando em maior produção e valor comercializável.

### 4.3 Propriedades físico-químicas do Biocarvão

Várias propriedades físico-químicas do biocarvão são estudadas a fim de entender suas funções no solo, tais propriedades são principalmente: capacidade de troca de cátions (CTC), pH, grupos funcionais, estrutura e concentração de elementos / nutrientes (por exemplo, carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca)).

Por ter carga líquida negativa, o biocarvão contribui para a adsorção eletrostática de cátions; contudo, sua capacidade de troca (CTC) pode ser bastante variável a depender da natureza do produto (MUNERA-ECHEVERRI *et al.*, 2018). A tendência dos grupos funcionais da superfície de atrair cargas positivas aumenta a capacidade de troca catiônica, que é uma propriedade importante dos biocarvões (KAVITHA *et al.*, 2018); contudo, o valor da CTC diminui com o aumento da temperatura de pirólise (KLOSS *et al.*, 2012; CLAOSTON *et al.*, 2014; PARIYAR *et al.*, 2020).

Essa diminuição do valor da CTC pode ser explicada pelo fato de que a temperatura induz a perda de grupos funcionais orgânicos ( $-\text{COO}-$  e  $-\text{OH}-$ ) responsável pela CTC no biocarvão (BERA *et al.*, 2018). Sob temperaturas mais altas, o pH da maioria dos biocarvões também tende a aumentar, isso pode ser atribuído aos grupos funcionais orgânicos, e os minerais inorgânicos resultantes da carbonização de resíduos a temperatura maior (YUAN; XU; ZHANG, 2011).

Em relação à porosidade Campos *et al.* (2020) encontraram biocarvão com maior porosidade produzidos a temperatura mais altas em relação aos biocarvões de temperatura mais baixas, além de maior microfratura e porosidade em biocarvões feitos à mesma temperatura, mas com maior tempo de permanência, sugerindo que a distribuição do tamanho de partícula é

influenciada pela natureza da matéria-prima e pelas condições de pirólise. A área superficial e o volume total de poros, em geral, aumentam com o aumento da temperatura (400 para 700 °C); contudo, diminuem ligeiramente em temperaturas mais altas (KAMEYAMA *et al.*, 2012).

A composição elementar do biocarvão também apresenta teores distintos a depender das características da biomassa e de pirólise, como exemplificado por Wan *et al.* (2020) ao investigarem as características físico-químicas de biocarvões com quantidades distintas de lignina, celulose e xilana, no qual apresentaram diferenças que podem ser usados para diferentes fins.

A composição elementar é bastante alterada pela temperatura de pirólise. Zhang *et al.* (2020) investigaram a formação de biocarvões sob temperaturas variável (300 para 700 °C) e Al-Wabel *et al.* (2013) estudaram materiais produzidos a temperatura variável de 200 para 800 °C. Ambos encontraram diferentes teores dos elementos constituintes em função do aumento da temperatura de pirólise. No primeiro trabalho foi observada a redução significativa dos teores de C, H, O e N com o aumento da temperatura, indicando a liberação de voláteis na forma de CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. No segundo observaram aumento dos nutrientes essenciais (Ca, Mg, K e P) com o aumento da temperatura.

O conteúdo elementar básico (C, H, O, N) muda bastante a carga negativa da superfície do biocarvão formada pela polarização do material. Essa polarização tende a diminuir com o aumento da temperatura, fazendo com que haja a diminuição da carga negativa, pois quanto maior for a polarização, mais forte é a carga negativa. Já os elementos essenciais Ca, P e Mg presentes na biomassa formam substâncias alcalinas durante a preparação do biocarvão que aumentam o pH do material (TAN *et al.*, 2020).

#### **4.4 Interação do biocarvão e metais pesados**

Buscando solucionar os problemas gerados pela poluição de metais no solo, o uso do biocarvão tem sido amplamente utilizado para imobilizar metais em solos contaminados e tem recebido crescente atenção pelo uso na remediação de solos em diversos lugares (BEESLEY; MARMIROLI, 2011; YANG *et al.*, 2018; HE *et al.*, 2019; KWAK *et al.*, 2019; WAN *et al.*, 2020).

Isso se deve, certamente, às propriedades que o biocarvão apresenta ou pode ocasionar, como a alta capacidade de troca de cátions, alto valor de pH, formação de complexos esfera interna e aumento da umidade volumétrica do solo, onde a umidade volumétrica mais alta resultante do solo provavelmente "dilui" as concentrações do metal no solo, reduzindo o

efeito da toxicidade (BUSS *et al.*, 2012) que podem diminuir as quantidades de metais nas plantas.

De modo semelhante He *et al.* (2019) citam os principais mecanismos de interações diretas entre o biocarvão e metais pesados nos solos. Esses mecanismos são atração eletrostática, troca de íons, complexação e precipitação. Além disso, devem-se atentar também as interações indiretas, em que depois de adicionar biocarvão ao solo pode ocorrer alterações no pH, carbono orgânico dissolvido e CTC. Essas mudanças afetam as interações metal-solo, portanto, afetam a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais após a alteração do biocarvão.

Todas as propriedades são dependentes das diversas fontes de matérias-primas e diferentes condições de pirólise usadas na produção de biocarvão, que podem causar características distintas que, por sua vez, podem afetar a ligação entre biocarvão e metais, que inclui pH, conteúdo de carbono orgânico, capacidade de troca catiônica, estrutura microporosa, área superficial específica, grupos funcionais ativos e conteúdo mineral (HE *et al.*, 2019).

Diante dessas características, o biocarvão está recebendo atenção como um possível revitalizador do solo, já que poderá remediar solos contaminados. Com suas características diversas, o biocarvão demonstra grande potencial como absorvente ambiental muito eficaz para contaminantes orgânicos e inorgânicos no solo e na água (AHMAD *et al.*, 2014; AHMAD *et al.*, 2016).

Por conta disso, vários estudos foram realizados com biocarvão na imobilização de metais pesados na água e no solo. Higashikawa *et al.* (2016) avaliaram o potencial de quatro biocarvões (adubo de frango misturado com serragem, palha de cana, casca de arroz e serragem em duas temperaturas (350 e 650 °C) para remover Cd e Ni da água. Os autores observaram que as matérias-primas tiveram maior influência no desempenho de biocarvões na remoção de metais do a temperatura de pirólise. Silos-Llamas *et al.* (2020) avaliaram condições de carbonização na remoção de ( $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) da água, relataram que foi possível obter amostras de biocarvão muito eficientes para a remoção de metais pesados da água, usando temperaturas relativamente baixas de carbonização (200-350 °C) e baixos tempos de processamento (20-50 min).

Muitos trabalhos usando biocarvão para remediar metais pesados no solo foram feitos recentemente. Zeeshan *et al.* (2020) avaliaram diferentes tamanhos de partículas (<3, 3-6 e 6-9 mm) e relataram que todas as partículas imobilizaram metais pesados no solo (Ni, Cd e Pb); contudo, o uso do biocarvão em uma fração de tamanho de partículas menor que 3 mm teve efeito mais significativo. Wang *et al.* (2019) utilizaram quatro biocarvões de diferentes biomassas (madeira, bambu, palha de arroz e casca de noz chinesa) produzidos a 500 °C, todos

ocupando 5% de volume do vaso, e relataram que o biocarvão feito de bambu foi eficaz na redução da absorção de Cu nas raízes (15%) e reduziram também a solubilidade de metais pesados no solo (Cu e Pb) com a aplicação do biocarvão de palha de arroz.

Jia *et al.* (2017) realizaram estudo em que um dos objetivos foi demonstrar os efeitos da turmalina e do biocarvão na acumulação de metais no trigo, e concluíram que ambos imobilizaram efetivamente Cd e Cu e reduziram a captação de Cd e Cu pelo trigo em solo ácido contaminado por metais pesados. No entanto, para a redução de Cd e Cu do solo, o biocarvão tem vantagens sobre a turmalina.

É importante também ressaltar a afinidade de adsorção dos metais com o biocarvão, que é um fator considerável no que diz respeito a imobilização de metais no solo, pois o seu comportamento competitivo pode afetar a capacidade de adsorção do biocarvão (NI *et al.*, 2019). Abdin *et al.* (2020) com o objetivo de investigar os efeitos da temperatura pirolítica nas propriedades de biocarvões produzidos a partir de mesquite (*Prosopis juliflora*) e espinha de peixe, avaliaram a afinidade de sorção dos metais Pb, Cu, Cd e Zn na adsorção competitiva mono e multimetal, e relataram que a adsorção de Pb em amostras de biocarvão apresentou os maiores valores de coeficiente de partição (relação entre capacidade de adsorção e concentração final), sugerindo que o Pb tem uma afinidade muito maior em relação ao biocarvão do que outros metais (Cd, Cu e Zn).

Ni *et al.* (2019) investigaram o comportamento competitivo de Pb e Cd por meio de sistemas de metal único e metais binários pelo biocarvão de lodo de esgoto digerido anaerobicamente. No sistema de metal único, o biocarvão exibiu capacidade de adsorção muito maior para Pb em comparação com a do Cd, enquanto no sistema de metais binários, a adsorção de Cd no biocarvão foi severamente inibida, ao mesmo tempo que a captação de Pb não foi afetada significativamente.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 Local dos experimentos

Foram conduzidos três experimentos, o primeiro foi conduzido em uma sala escura (incubação do solo com o biocarvão) e os outros dois no Laboratório de Química (sorção), ambos do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.

### 5.2 Solo utilizado nos experimentos

O solo utilizado foi de textura arenosa (Tabela 1) amostrado da camada de 0-0,2 m da área experimental do laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Agrícola da UFC, localizado no Campus do Pici. Após a coleta, o solo foi seco ao ar e passado por uma peneira com malha de abertura de 2 mm e, em seguida, transferido em sacos plásticos fechados para o laboratório, onde foi realizada a caracterização físico-química (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1 - Análise granulométrica da camada de 0 a 20 cm de profundidade do solo utilizado nos experimentos

Solo	Areia	Silte	Argila
0- 0,2 m	84,01%	5,13%	10,86%

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Tabela 2 - Propriedades químicas do solo na camada de 0 a 20 cm de profundidade do solo utilizado nos experimentos

pH H <sub>2</sub> O	CE	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	H+Al	Al <sup>3+</sup>	S	T	V
	dS/m	-----cmol <sub>c</sub> /kg-----								%
4,5	0,12	1,10	0,20	0,07	0,12	1,82	0,40	1,5	3,3	45
m	C	N	MO	P	Fe	Cu	Zn	Mn		
%	-----g kg <sup>-1</sup> -----			-----mg kg <sup>-1</sup> -----						
21	4,32	0,45	7,45	25	53,4	0,3	0,8	17,0		

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A análise granulométrica foi feita de acordo com os métodos propostos por Claessen *et al.* (1997): método da pipeta, utilizando como dispersante químico hidróxido de sódio.

As análises dos atributos químicos do solo foram realizadas conforme a metodologia descrita pela Teixeira *et al.* (2017). O pH do solo foi medido em água (1:2,5) utilizando-se pHmetro de bancada. A condutividade elétrica (CE) foi obtida de forma indireta



utilizando o solo e o extrato aquoso na proporção 1:1. Após filtragem foi então medida a CE utilizando um condutivímetro com escala de leitura direta em  $\text{dS m}^{-1}$ . As bases trocáveis do solo (Ca, Mg, Na e K) foram extraídas com solução acetato de amônio 1N, pH 7,0, sendo Ca e Mg determinados por espectrometria de absorção atômica e Na e K por fotometria de chama. Para a acidez potencial (H+Al), utilizou-se extrator acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e determinado por titulação com hidróxido de sódio; o alumínio trocável foi extraído com solução de KCl (1N) e determinado por titulação alcalina com NaOH (0,025N). A solução Mehlich<sup>-1</sup> foi utilizada para a extração de fósforo e microelementos, sendo o P quantificado via espectrofotometria e os microelementos por espectrometria de absorção atômica.

### 5.3 Biocarvão utilizado nos experimentos

O biocarvão usado no experimento foi fornecido pela empresa Companhia de Ferro Ligas da Bahia (FERBASA), localizada na cidade de Itiúba - BA. Sua produção foi realizada a partir da madeira de Eucalipto sob pirólise lenta (400 a 450°C). Para a sua utilização no experimento o biocarvão foi peneirado de acordo com as frações utilizadas (Figura 1) e caracterizado quanto a seus atributos químicos (Tabela 3) conforme metodologia da Teixeira *et al.* (2017) de análise de fertilizantes.

Figura 1 - Biocarvão após a peneiração nos tamanhos de partículas <0,5mm, 0,5-1 mm e 1-2 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Tabela 3 - Propriedades químicas do biocarvão utilizado nos experimentos

N	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K	K <sub>2</sub> O	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn
-----g kg <sup>-1</sup> -----							-----mg kg <sup>-1</sup> -----			
2,0	0,32	0,74	3,14	3,83	6,61	1,53	7606,2	6,96	14,7	65,58

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

O pH e a condutividade elétrica (CE) foram determinados de acordo com a metodologia proposta por Rajkovich *et al.* (2012), para os diferentes tamanhos de partículas,

em que os dados foram obtidos em duplicata usando uma proporção de 1,0 g de biochar em 20 mL de água deionizada e tempo de agitação de 1,5 h para garantir equilíbrio suficiente entre a solução e as superfícies do biocarvão. Logo depois, o pH e a CE foram medidos com pHmetro e condutivímetro de bancada (Tabela 4).

Tabela 4 - Análise de pH e CE do biocarvão utilizado nos experimentos após a peneiração nos diferentes tamanhos de grãos (<0,5 mm; 0,5-1 mm e 1-2 mm)

pH			CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		
<0,5 mm	0,5-1 mm	1-2 mm	<0,5 mm	0,5-1 mm	1-2 mm
6,8	6,7	6,8	129,4	72,2	63,6

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

#### 5.4 Tratamentos

Foram utilizadas três frações de biocarvão em diferentes tamanhos de partículas <0,5 mm; 0,5-1 mm e 1-2 mm (Figura 1), obtidas por meio de peneiramento. Além disso, o experimento seguiu as estimativas da concentração ótima do biocarvão nos solos agrícolas, que variam de 1 e 5% (MATOVIC, 2011; YIN *et al.*, 2016) com as doses de biocarvão (0%, 1%, 3% e 5%) peso/peso.

Foram realizados três experimentos, o primeiro foi realizado a incubação do solo com o biocarvão nos respectivos tamanhos partículas e doses. No segundo e no terceiro, foram utilizados o substrato formado pela incubação do solo com o biocarvão, em que no segundo foram utilizados ensaios individuais para Cd e Pb, para realização da capacidade e percentual de remoção dos metais, e no terceiro na forma de isotermas de sorção com os tratamentos contendo a melhor dose e tamanho de partícula obtidos a partir do segundo experimento. Para os dois primeiros experimentos, o delineamento foi inteiramente aleatorizado (DIA) em esquema fatorial 3x4, com 4 repetições, combinado os diferentes tamanhos de partículas com as diferentes concentrações, totalizando um total de 12 tratamentos para cada experimento. Para o terceiro experimento, em que foram realizadas isotermas, os ensaios foram em duplicata.

#### 5.5 Incubação de amostras de solo com biocarvão

No primeiro experimento as amostras de biocarvão de eucalipto foram misturadas minuciosamente as com amostras de solo em recipientes de acordo com a quantidade de cada tratamentos. Cada recipiente de plástico de 300 mL foi preenchido com 200 g da mistura,

coberto com uma tampa perfurada para limitar a evaporação da água, garantindo as trocas gasosas e incubadas por 60 dias no escuro. Durante todo o experimento, o teor de umidade de cada mistura foi mantido em torno de 75% da capacidade de retenção de água pela adição de água e pesagem dos potes semanalmente. Cada tratamento foi realizado em quatro repetições. Após a incubação, amostras foram secas ao ar, e em seguida, realizada a leitura de pH em cada tratamento (Figura 2).

Figura 2 – Incubação do biocarvão nos diferentes tamanhos de partículas com o solo



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

## 5.6 Potencial Zeta

As propriedades de carga de superfície do biocarvão foram realizadas por medições de potencial zeta, realizada no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA). Utilizou-se o biocarvão com tamanho de partícula  $<0,5$  mm, pois para esta análise é necessário suspender o material em água.

Inicialmente, adicionou-se 5 mg da amostra do biocarvão a 10 mL de água ultrapura, resultando em uma suspensão com concentração de 0,5 mg/mL. A fim de favorecer o processo de homogeneização da mesma e equilibrar o seu pH, a suspensão foi agitada em um agitador magnético (IKA C-MAG HS7) com velocidade moderada pelo período de 1,5 h. Antes da averiguação do pH da suspensão, calibrou-se o pHmetro com as soluções tampão pH 4 e 7. Em seguida, colocou-se a suspensão num banho ultrassônico (Cole-Parmer, IL, USA) pelo período de 5 min, com o intuito de suspender a amostra. Posteriormente, uma alíquota dessa suspensão (900  $\mu$ L) foi inserida com o auxílio de uma pipeta num capilar DTS 1070 da *Malvern* e colocada no equipamento *Zetasizer Nano ZS* para medida do potencial zeta. As medidas foram realizadas em triplicata.

O equipamento utilizado nas medidas de potencial zeta foi um Zetasizer Nano ZS da Malvern e na análise de pH um pHmetro de bancada Q400AS da Quimis.

## **5.7 Experiência de sorção de Cd e Pb**

### **5.7.1 Capacidade de remoção e remoção percentual de Cd e Pb**

Para a realização do segundo experimento, soluções de metal único foram preparadas nas concentrações de 10 mg L<sup>-1</sup> de Cd e 150 mg L<sup>-1</sup> de Pb separadamente a partir de soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> preparadas após a dissolução dos sais de cloreto correspondentes destes metais em água destilada na presença de Cloreto de Cálcio 0,01 M.

Foram transferidas 2 g do substrato preparado no estágio anterior (Figura 2) para o tubo de centrifugação de 50 mL e, em seguida, adicionados 40 mL das soluções de Cd e Pb, por separado. O pH das soluções de Cd e Pb não foi ajustado e seguiu o procedimento de Higashikawa *et al.* (2016). Contudo, a média do pH das soluções de Cd e Pb foram de 5,8 e 5,4 respectivamente, valores que estão na faixa de pH entre 5,0-6,0 onde ocorre a adsorção máxima para os metais estudados (KOŁODYŃSKA *et al.*, 2012).

Um primeiro ensaio foi montado para a determinação do tempo de equilíbrio do sistema. Foram realizados testes com as soluções para cada metal nos tempos de 4, 8, 12, 16, 20 e 24 horas de agitação em agitador horizontal a 150 oscilações min<sup>-1</sup> a temperatura ambiente com os tratamentos (3% e 5% de biocarvão com tamanho de partícula <0,5 mm). Após o período de agitação as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm para a separação das fases sólida e líquida. Após a centrifugação foi realizada a filtragem do sobrenadante em papel filtro passagem lenta. Para a determinação da concentração de Cd e Pb na solução de equilíbrio utilizou-se o aparelho espectrômetro de absorção atômica. A partir dos resultados obtidos o tempo em que houve maior remoção dos metais foi o de 24 horas de agitação para ambos os metais. Esse tempo foi tomado como base para todos os outros experimentos de sorção.

Para o primeiro experimento foram realizadas quatro repetições para todos os tratamentos e, após serem agitados, os extratos foram centrifugados e filtrados lentamente através de papéis filtro de passagem lenta. Depois de agitado, o pH das soluções de todos os tratamentos foram medidos. Também foram realizadas média das leituras de pH de soluções em branco (sem presença do substrato) para serem tomadas como base, pois as leituras registradas pela solução em branco serão consideradas como não apresentando alteração após

o processo de agitação. As concentrações de Cd e Pb em solução foram quantificadas em um espectrômetro de absorção atômica.

As seguintes fórmulas foram usadas para calcular a capacidade de remoção e remoção percentual de Cd e Pb da solução (Equações 1 e 2).

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que R representa a percentagem de remoção de Cd ou Pb (%);  $C_o$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e de equilíbrio de Cd ou Pb ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q$  é a capacidade de remoção de Cd ou Pb após o equilíbrio ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (mL) e  $m$  é o peso nas amostras de substrato (g).

### 5.7.2 Ensaio de sorção – Isotermas

Para realizar os experimentos isotérmicos de sorção de Cd e Pb, 2 g do substrato (solo + 5% de biocarvão no tamanho  $<0,5$  mm) foram adicionados a tubos de centrifugação contendo 40 ml de Cd e Pb separadamente, com diferentes concentrações de Cd (0, 5, 10, 15, 20, 25 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) bem como de Pb (0, 25, 50, 75, 100, 125 e  $150 \text{ mg L}^{-1}$ ) preparadas a partir de soluções estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  após a dissolução dos sais de cloreto correspondentes destes metais em água destilada na presença de cloreto de cálcio 0,01 M.

Para este procedimento foi mantido o pH original das amostras, que estavam entre 5,0-6,0. As suspensões foram agitadas por 24 h e, após centrifugação, os extratos foram centrifugados e filtrados lentamente através de papéis filtro de passagem lenta e as concentrações de Cd e Pb foram determinadas por espectrômetro de absorção atômica. Cada conjunto experimental foi realizado em duplicata.

As concentrações dos metais adsorvidos ao substrato foram calculadas como a diferença entre a concentração da solução inicial e as remanescentes após o equilíbrio, obtida pelo emprego da eq.(1). Os dados de adsorção de Cd e Pb foram ajustados com as equações de Langmuir e Freundlich no método linear (Equações 3 e 4) e não linear.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{KLq_{max}} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. (4)}$$

## 5.8 Análises estatísticas

O delineamento foi inteiramente aleatorizado (DIA) em esquema fatorial 3x4 com 4 repetições e os dados obtidos foram submetidos ao teste de distribuição normal de dados. Após constatação e/ou obtenção de distribuição normal, os dados foram submetidos à análise de variância e, quando significativo pelo Teste F, foi realizada a análise de regressão para as doses. As análises de variância e regressão foram realizadas com o auxílio do programa estatístico Assistat 7.7 beta (SILVA; AZEVEDO, 2016) e a confecção dos gráficos com o programa SigmaPlot versão 12.5 (SYSTAT SOFTWARE INC, 2013) e Excel.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 pH do solo – Primeiro experimento

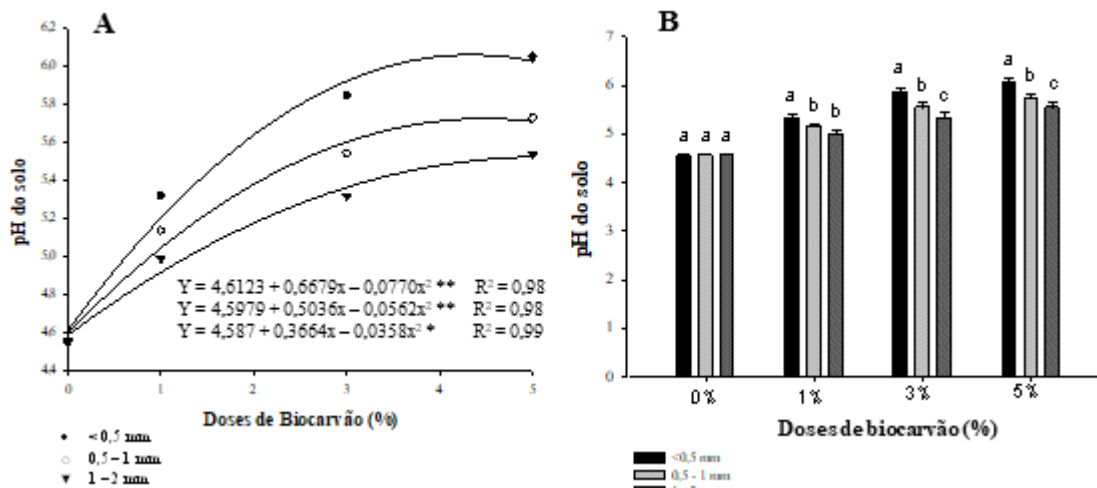
As doses de biocarvão aplicadas em diferentes tamanhos de partículas influenciaram o pH do solo, havendo interação entre os dois fatores (Tabela 5). Observa-se que o pH do solo aumenta com o aumento da dose de biocarvão e ajusta-se ao modelo quadrático para os três tamanhos de partículas (Figura 3A). O aumento do valor do pH do solo pode ter sido devido ao aumento dos ânions orgânicos presentes no biocarvão, que aumentam proporcionalmente com o aumento da dose (YUAN *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2019).

Tabela 5 - Resumo da análise de variância para a variável pH do solo

pH do Solo			
FV	GL	Valor F	CV (%)
Tamanho partícula (TP)	2	49.1083 **	
Doses (D)	3	360.4908 **	1,87
Int. TP x D	6	6.3184 **	

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade; ns: não significativo; FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; CV% = Coeficiente de variação em %. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Figura 3 - Efeito da adição de doses de biocarvão no pH do solo em função dos tamanhos de partículas após 60 dias de incubação (A) e efeito da adição de doses de biocarvão no pH do solo em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão após 60 dias de incubação (B)



\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade, \* significativo ao nível de 5% de probabilidade. As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Observa-se também que com a diminuição do tamanho de partícula do biocarvão, há aumento do valor do pH do solo para as doses de 1, 3 e 5% de biocarvão (Figura 3B). Essa

diferença é perceptível, principalmente ao comparar o valor da maior dose de biochar (5%) para os três tamanhos de partículas estudados, que o pH varia de 5,53 para 6,05 com a diminuição do tamanho da partícula de 2 mm para <0,5 mm, respectivamente (Figura 3B).

A aplicação de biocarvão de resíduos culturais tem sido relatada na melhoria de solos ácidos. Essa melhoria ocorre devido à presença de ânions orgânicos e carbonatos presentes no biocarvão, pois os ânions orgânicos podem neutralizar rapidamente a acidez do solo quando o biocarvão é incorporado em solos ácidos, uma vez que a associação dos ânions orgânicos com o  $H^+$  é uma reação rápida, enquanto carbonatos, especialmente  $CaCO_3$  e  $MgCO_3$ , reagem lentamente com  $H^+$  e tem o seu efeito na melhoria de solos ácidos mais duradouro. Além disso, a presença de grupos funcionais contendo oxigênio contribui para alcalinidade, devido à associação com  $H^+$  (YUAN *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2019).

Estudos relatam a melhoria de solos ácidos pela adição de biocarvão, como exemplo, Zhang *et al.* (2021) que observaram aumento significativo do pH do solo com a aplicação crescente de taxas de biocarvão (5, 15, 20 e 40  $Mg\ ha^{-1}$ ), em dois solos, em que o pH dos solos aumentou com o aumento da taxa de biocarvão. Amer *et al.* (2020) investigaram a adição de biocarvão no solo nas doses de 1 e 2% e constataram que a aplicação aumentou o pH do solo, em que a dose mais alta de biochar (2%) aumentou os níveis de pH mais do que a dose de 1% de biochar e o controle (0%), tendo a variação do pH de 5,48 para o tratamento controle e de 6,11 para a dose de 2%.

Quanto aos diferentes tamanhos de partículas, Chen *et al.* (2017) ao estudarem biocarvão com diferentes tamanhos de partículas (<0,05 mm, 0,05-1mm e 1-2mm) e taxas de adição de biocarvão (3 e 9%) no solo, encontraram efeito significativo na interação entre os dois fatores. Sangani, Abrishamkesh e Owens (2020) investigaram o efeito do tamanho de partículas de biocarvão (1–0,6 mm [grosso], 0,6–0,25 mm [médio], 0,25–0,053 mm [fino] e <0,053 mm [muito fino]), a partir de três diferentes matérias primas. Ambos os estudos tiveram como resultado o aumento do pH com a diminuição do tamanho de partículas, que pode ser explicado pelos maiores teores de cinzas encontrados em partículas mais finas e o aumento de íons alcalinos no solo (CHEN *et al.*, 2017; SARFRAZ *et al.*, 2020).

O uso do biocarvão com o intuito de aumentar o pH do solo é estudado para diversas finalidades, dentre elas, o aumento da fertilidade e a redução da toxicidade do alumínio (SHI *et al.*, 2019), a diminuição da emissão de óxido nitroso (AMER *et al.*, 2020), entre outras, como a remediação de solos contaminados por metais. Na remediação de solos contaminados por metais pesados, Yuan *et al.* (2020) por meio de uma meta-análise de diversos trabalhos publicados com o uso do biocarvão na biodisponibilidade de metais pesados no solo,



observaram que a mudança do pH pela adição de biocarvão é considerado o fator mais importante que influencia as mudanças de biodisponibilidade de metais pesados no solo corrigido do biocarvão.

A influência do pH na disponibilidade dos metais ocorre porque em valores de pH mais altos favorecem a desprotonação das funções fenólicas, hidroxila, ácido carboxílico e outras funções ácidas do sorvente, que logo criam sítios negativos na superfície do biocarvão que favorecem a imobilização dos metais (MOHAN *et al.*, 2014; TRAKAL *et al.*, 2014). Portanto, elevar o valor do pH em solos ácidos é fundamental para diminuir a disponibilidade de metais.

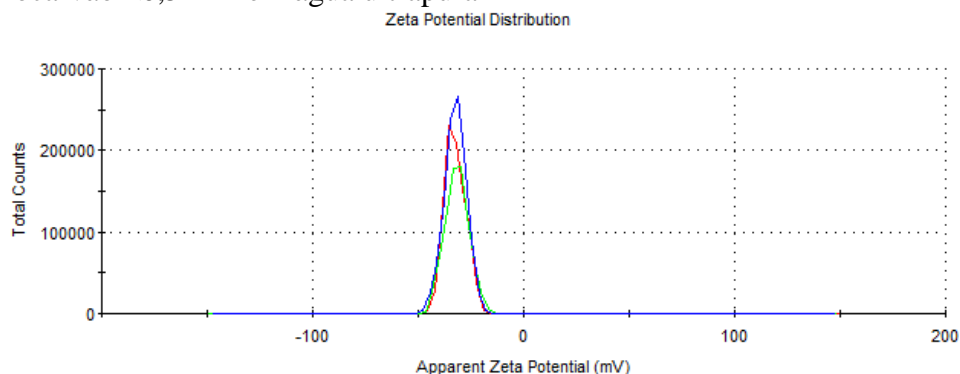
Apesar dos bons resultados quanto a correção da acidez do solo e na imobilização de metais pesados, deve-se atentar ao valor do pH do solo que pode variar conforme o envelhecimento do biocarvão (YUAN *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2021) o que pode implicar que seja necessário aplicar o biocarvão periodicamente para manter o efeito corretivo.

## 6.2 Potencial Zeta

O potencial zeta é uma medida da natureza das cargas superficiais do adsorvente (biocarvão), se positiva ou negativa. Essa medida ajuda a entender a interação adsorvente e adsorvato (Cd e Pb).

Para o biocarvão usado neste experimento a média do potencial zeta das três medidas realizadas para a amostra do biocarvão <0,5 mm em água ultrapura foi de  $-32,4 \pm 5,20$  mV (Figura 4) e o pH medido foi de 4,3 a temperatura de 26,8 °C. Utilizou-se o menor tamanho de partícula devido à necessidade de suspender o material em água, o que possivelmente para as partículas maiores teria que macerar/moer, e desse modo poderia alterar o resultado.

Figura 4 - Potencial zeta das medidas realizadas em triplicata para a amostra do biocarvão <0,5 mm em água ultrapura



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

O potencial zeta negativo desse material confirma que a superfície está carregada negativamente, o que pode potencialmente fornecer locais de adsorção para os metais pesados (Cd e Pb) que são carregados positivamente. As cargas negativas ocorrem consideravelmente devido a grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do biocarvão, entre eles,  $-\text{COO}^-$  e  $-\text{OH}$  que contribuem significativamente para o aumento dessas cargas, que podem ser observadas pelo potencial zeta negativo (YUAN *et al.*, 2011).

Estudos revelam que o biocarvão pode possibilitar a atração eletrostática de cargas positivamente carregadas devido à sua alta densidade de carga negativa na sua superfície, como exemplificados por Hazrati *et al.* (2021) com biocarvão de lodo de esgoto aprimorado por ultrassom; Peter, Chabot e Loranger (2021) com biocarvão de madeira mista pré-tratada com ultrassom; e Ahmed *et al.* (2021) com biocarvão produzido a partir de sementes de melancia. Isso mostra a importância que a carga superficial desempenha no comportamento de adsorção do biochar, principalmente no caso de íons metálicos como contaminantes.

### 6.3 Capacidade e percentual de remoção de Cd e Pb – Segundo experimento

As variáveis de capacidade de remoção e o percentual de remoção dos metais cádmio e chumbo tiveram efeito significativo tanto pelo tamanho de partícula quanto para as doses de biocarvão, além de haver interação entre os dois fatores (Tabela 6).

Tabela 6 - Resumo da análise de variância para as variáveis de capacidade de remoção e percentual de remoção para Cd e Pb

(Continua)

<b>Capacidade de remoção de cádmio (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>			
FV	GL	Valor F	CV (%)
Tamanho partícula (TP)	2	43.6348 **	
Doses (D)	3	300.7684 **	13,19
Int. TP x D	6	10.1309 **	
<b>Percentual de remoção (%) – Cádmio</b>			
FV	GL	Valor F	CV (%)
Tamanho partícula (TP)	2	43.6348 **	
Doses (D)	3	300.7684 **	13,19
Int. TP x D	6	10.1309 **	

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns: não significativo; FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; CV% = Coeficiente de variação em %. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

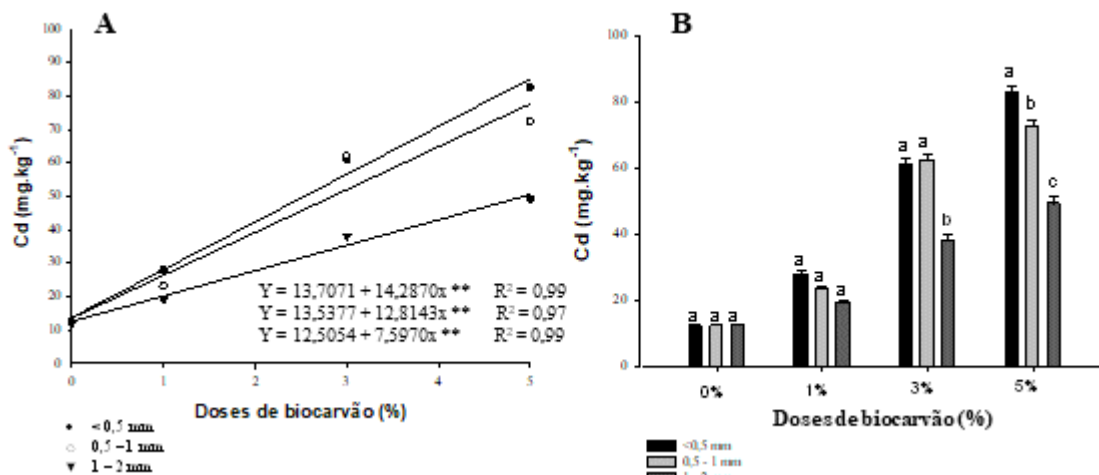
Tabela 6 - Resumo da análise de variância para as variáveis de capacidade de remoção e percentual de remoção para Cd e Pb

(Conclusão)			
<b>Capacidade de remoção de chumbo (mg kg<sup>-1</sup>)</b>			
FV	GL	Valor F	CV (%)
Tamanho partícula (TP)	2	39.3455 **	
Doses (D)	3	359.9442 **	7,91
Int. TP x D	6	10.7863 **	
<b>Percentual de remoção (%) – Chumbo</b>			
FV	GL	Valor F	CV (%)
Tamanho partícula (TP)	2	39.3455 **	
Doses (D)	3	359.9444 **	7,91
Int. TP x D	6	10.7863 **	

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns: não significativo; FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; CV% = Coeficiente de variação em %. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A aplicação de doses crescentes de biocarvão elevou significativamente a capacidade de remoção de Cd, como pode ser observado pelo ajuste linear positivo para os três tamanhos de partículas, em que o tamanho de partícula <0,5 mm apresentou a maior capacidade de remoção, seguida por 0,5-1 mm e 1-2 mm, respectivamente (Figura 5A). Ao comparar a capacidade e o percentual de remoção de Cd pelos diferentes tamanhos de partículas em função das doses, houve diferença significativa apenas para as doses de 3 e 5% (Figuras 5B e 6B).

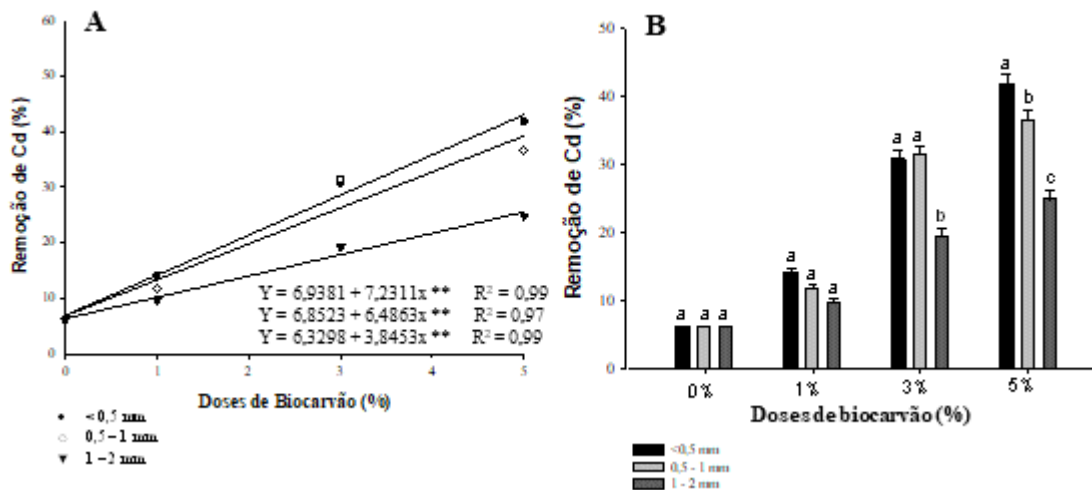
Figura 5 - Capacidade de remoção de Cd em solo tratado com biocarvão de eucalipto sob diferentes tamanhos de partículas e doses (A) capacidade de remoção de Cd em solo tratado com biocarvão de eucalipto em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão (B)



\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade. As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Quando observados pela remoção percentual de Cd, os dados ficam mais evidentes, pois é possível perceber que a remoção aumenta de 6.15% do tratamento sem biocarvão (0%) para 41.8, 36.5 e 24.8 % nos respectivos tamanhos de partículas de biocarvão: <0,5 mm, 0,5-1 mm e 1-2 mm de acordo com o aumento da dose (Figura 6A).

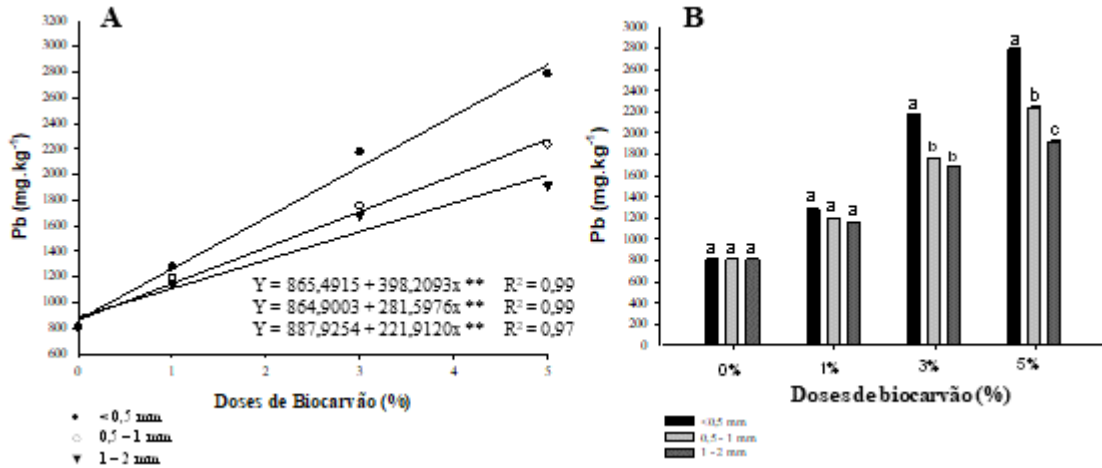
Figura 6 - Percentual de remoção de Cd em solo tratado com biocarvão de eucalipto sob diferentes tamanhos de partículas e doses de biocarvão (A) e percentual de remoção de Cd em solo tratado com biocarvão de eucalipto em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão (B)



\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade. As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Assim como na remoção de Cd, a remoção de Pb também teve efeito positivo pelo ajuste linear para as doses em todos os tamanhos de partículas, do mesmo modo, o tamanho de partícula <0,5 mm foi mais eficaz na remoção do Pb, seguido pelos tamanhos 0,5-1 mm e 1-2 mm (Figura 7A). Ao comparar o tamanho de partícula dentro de cada dose, houve diferença significativa também apenas nas doses de 3 e 5% de biocarvão (Figuras 7B e 8B).

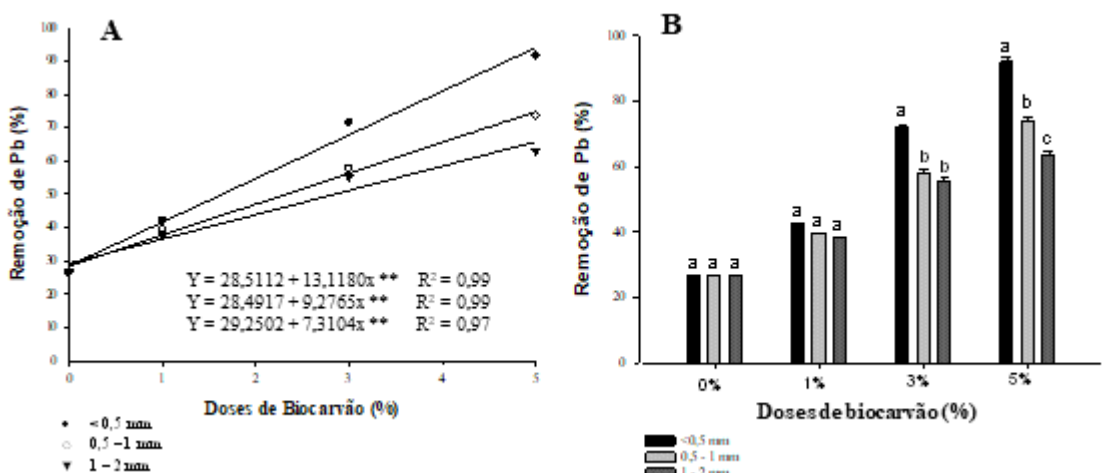
Figura 7 - Capacidade de remoção de Pb em solo tratado com biocarvão de eucalipto sob diferentes tamanhos de partículas e doses (A) capacidade de remoção de Pb em solo tratado com biocarvão de eucalipto em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão (B)



\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade. As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Ao observar a remoção do Pb pelo percentual, é nítida a capacidade do biocarvão em adsorver esse metal, no qual a remoção aumenta de 26,5% do tratamento controle para 91,7; 73,6 e 63,0% nos respectivos tamanhos de partículas: <0,5 mm, 0,5-1 mm e 1-2 mm, de acordo com o aumento da dose (Figura 8A). Os resultados comprovam a inter-relação entre as doses de biocarvão no solo e a capacidade de remoção de ambos os metais, que pode ter sido ocasionado pelo aumento dos sítios de adsorção disponíveis de acordo com o aumento da dose.

Figura 8 - Percentual de remoção de Pb em solo tratado com biocarvão de eucalipto sob diferentes tamanhos de partículas e doses de biocarvão (A) e percentual de remoção de Pb em solo tratado com biocarvão de eucalipto em função dos diferentes tamanhos de partículas para cada dose de biocarvão (B)



\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade. As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Apesar de que nesse trabalho as doses de biocarvão não terem sido aplicadas diretamente ao solo contaminado por metais pesados, são esperados resultados positivos quanto ao potencial do biocarvão de eucalipto na remediação desse solo afetados por metais, visto que o aumento da dose, ocasionou aumento significativo do pH, que juntamente com outras propriedades, está diretamente relacionado com a imobilização de metais no solo (YUAN *et al.*, 2020).

Essa relação do biocarvão com aumento do pH do solo, e conseqüentemente, a diminuição da biodisponibilidade de metais, foi relatada em diversos trabalhos, dentre eles, Martins *et al.* (2018), Penido *et al.* (2019), Novak *et al.* (2018). Além do pH do solo, deve-se atentar também a outras alterações ocasionadas pela incorporação de biocarvão ao solo, como o aumento da CTC e o carbono orgânico dissolvido que também podem alterar a interação metal-solo (HE *et al.*, 2019).

Além da dose, o tamanho de partícula do biocarvão também tem bastante influência na remoção de ambos os metais, como pode ser observado pela dose de 3% do tratamento com tamanho de partícula <0,5 mm, que removeu mais Cd e Pb que a dose de 5% com tamanho de partícula entre 1-2 mm. Isso significa, em termos práticos, que a diminuição do tamanho de partícula, pode reduzir a quantidade de biocarvão aplicado ao solo a fim de restringir a disponibilidade de metais, devido possivelmente, ao aumento da área superficial e o aumento do número de sítios de adsorção.

A área superficial está entre as propriedades físicas mais relevantes para a sorção por meio do biocarvão, que é influenciada pela estrutura física e composição química da matéria-prima, bem como pelo processamento do tamanho, que ao ser diminuído (triturado) leva ao aumento da área superficial devido à exposição da superfície interna que surge durante o esmagamento de grandes partículas porosas (SANGANI; ABRISHAMKESH; OWENS, 2020).

A superfície específica disponível para adsorção será maior para partículas menores e, portanto, a remoção percentual de metal aumenta à medida que o tamanho da partícula diminui, diferentemente de partículas maiores, em que a resistência difusional ao transporte de massa é maior e a maior parte da superfície interna da partícula não pode ser utilizada para adsorção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

O aumento da área superficial com a diminuição do tamanho de partícula, foi observado por Xu *et al.* (2021), Chen *et al.* (2017) e Sarfraz *et al.* (2020) ao trabalharem com biocarvão de diferentes fontes e tamanhos de partículas. Sekar, Sakthi e Rengaraj (2004) observaram o aumento da remoção percentual de Pb de 42 para 99% com a diminuição do

tamanho de partícula de 850 para 75  $\mu\text{m}$ , resultado este bastante parecido com o deste trabalho, onde com a diminuição do tamanho de partícula de 1-2 mm para  $<0,5$  mm, o percentual de remoção de Cd foi de 24,8 para 41,8% e de Pb foi de 63 para 91,7% na dose de 5%, respectivamente

A interação do biocarvão com os metais pesados pode ser explicada por alguns possíveis mecanismos, como citados por Manssor *et al.* 2020, que os separam em interações não mediadas, que incluem a troca iônica, atração eletrostática, precipitação e complexação; e interações mediadas, ocasionadas devido a mobilidade do metal a partir do pH do solo, troca catiônica, composição mineral do solo e conteúdo de carbono orgânico no solo.

Isso mostra que a relação biocarvão-metal não é facilmente compreendida e pode ocorrer de diferentes formas a depender do modo de preparação do biocarvão que pode apresentar diferentes propriedades físicas e químicas que influenciam o efeito da adsorção e imobilização dos metais ao biocarvão (WANG *et al.*, 2021).

Além do biocarvão, o metal utilizado também tem influência nos diferentes mecanismos e capacidade de sorção, como pode ser observado ao comparar a diferença percentual de remoção, em que o Pb, mesmo em concentração mais alta, foi mais removido que o Cd, e teve seu percentual de remoção máximo de 91,7% enquanto o Cd 41,8%, ambos na dose de 5% com tamanho de partícula  $<0,5$  mm (Figuras 6A e 8A).

Segundo Yuan *et al.* (2021) a divergência dos mecanismos de imobilização é atribuída as diferentes constantes de hidrólise, constantes de produto de solubilidade e raio hidratado. Por exemplo, o raio hidratado de Pb (4,01 Å) é menor do que o do Cd (4,26 Å) e, portanto, a capacidade de adsorção do Pb é mais forte do que a do Cd o que explica o motivo da adsorção dominar a imobilização do Pb em vez do Cd. O logaritmo negativo dos valores das primeiras constantes de hidrólise do Pb ( $\text{p}K_1$  7,8) é menor do que a do Cd ( $\text{p}K_1$  10,1), implicando que Pb é mais fácil de hidrolisar e formar complexo com a hidroxila no biochar.

Outros mecanismos de sorção são mencionados por Melo e Alleoni (2019), dentre eles, a eletronegatividade que, de maneira resumida, mede a atração exercida sobre os elétrons de uma ligação, tendo relação com o raio atômico, pois quanto menor o tamanho do átomo, maior a força de atração, uma vez que a distância entre o núcleo e a eletrosfera é menor. À vista disso, o Pb (2,33) é mais eletronegativo que o Cd (1,65), que justifica juntamente com a outras propriedades desses metais utilizados, a sua maior remoção.

O grau de dureza também é outra propriedade metálica que pode influenciar a relação do metal com o adsorvente. Essa hipótese é derivada da teoria de ácidos e bases duros e moles, em que ácidos duros tendem a se associar com bases duras, enquanto ácidos moles

tendem a se associar com bases moles. Essa propriedade metálica pode ser usada como medida do grau de ligações covalentes, e pode descrever a seletividade dos cátions (MELO; ALLEONI, 2019).

Apesar das diversas possibilidades de sorção através dos diferentes mecanismos com o biocarvão, Yuan *et al.* (2020) sugere que o Cd é predominantemente imobilizado por meio da precipitação de carbonato de metal e fosfato de metal, seguido pela imobilização por meio da troca catiônica de superfície e complexação, enquanto o Pb a troca catiônica e a precipitação desempenharam um papel importante nos processos de imobilização, além de ser dominado por diversos outros mecanismos.

#### 6.4 pH da solução de equilíbrio – Segundo experimento

O pH das soluções antes do processo de agitação foi de 5,8 para Cd e 5,4 para Pb. Após a agitação o pH variou entre 4,5 e 4,9 para solução de Cd, havendo diferença significativa entre os tratamentos e interação entre os fatores (Tabela 7). O pH das soluções de Pb após a agitação variou entre 3,5 e 3,7 não havendo diferença significativa.

Tabela 7 - Resumo da análise de variância para a variável pH da solução de equilíbrio após o experimento de sorção com Cd e Pb

<b>pH da Concentração de equilíbrio – Cádmi</b>			
FV	GL	Valor F	CV (%)
Tamanho partícula (TP)	2	27.5213 **	
Doses (D)	3	176.2894 **	1,04
Int. TP x D	6	4.4340 **	
<b>pH da concentração de equilíbrio – Chumbo</b>			
FV	GL	Valor F	CV (%)
Tamanho partícula (TP)	2	2.8942 ns	
Doses (D)	3	0.3189 ns	6,53
Int. TP x D	6	0.7065 ns	

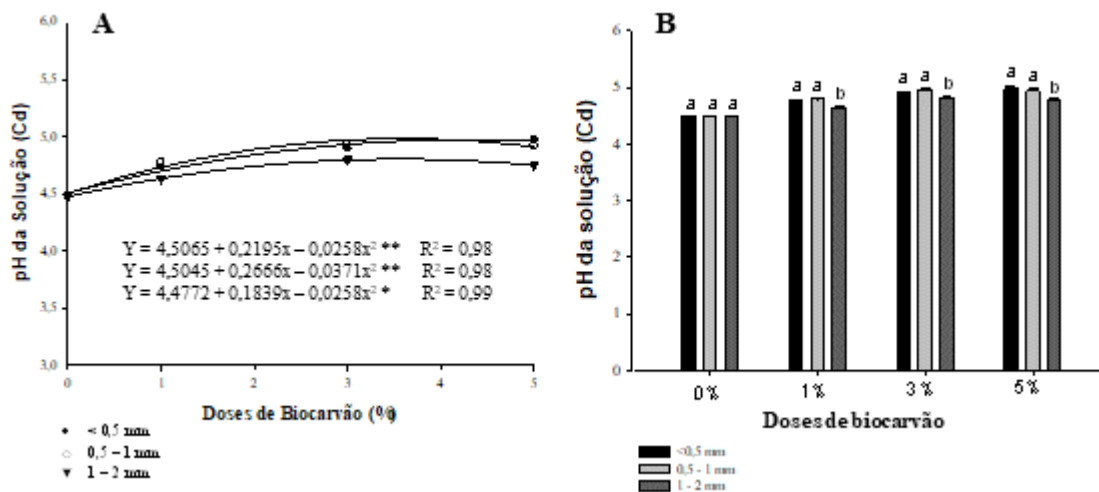
\* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns: não significativo; FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; CV% = Coeficiente de variação em %. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

O pH é um parâmetro importante na otimização do processo de sorção, pois afeta não apenas a carga superficial do adsorvente, mas também o grau de ionização e especiação dos íons metálicos em solução (KOŁODYŃSKA *et al.*, 2012). Diferentes metais podem apresentar adsorção máxima em valores de pH distintos, no que se refere aos metais Cd e Pb, e de acordo com os estudos de Kołodyńska *et al.* (2012), a adsorção máxima desses metais em diferentes biocarvões ocorrem em pH da solução inicial variando entre 5 e 6.



Para as doses de biocarvão nos três tamanhos de partículas utilizados, houve ajuste quadrático para as soluções de equilíbrio com Cd (Figura 9A). Além disso, houve diferença significativa entre os tamanhos de partículas nas doses de 1, 3 e 5%, em que os tamanhos <0,5mm e 0,5-1 mm foram superiores ao tamanho de partícula 1-2 mm (Figura 9B).

Figura 9 - Valores de pH da solução de equilíbrio contendo Cd após o teste de sorção em função dos tamanhos de partículas e doses de biocarvão (A) e valores de pH da solução de equilíbrio contendo Cd após o teste de sorção em função dos diferentes tamanhos de partícula para cada dose de biocarvão (B)



\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade, \* significativo ao nível de 5% de probabilidade. As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

O pH das soluções de ambos os metais reduziu após a agitação em todos os tratamentos em comparação com o pH da solução inicial. No caso da solução com cádmio, que variou entre 4,5 e 4,9, esse valor é próximo ao do pH do potencial zeta (4,3) em que apresentou média de -32,4 mV, e pode explicar a remoção do metal da solução visto que a carga superficial do biocarvão é negativa.

Yuan *et al.* (2011) estudaram o potencial zeta de biocarvões de diferentes fontes de matéria prima e produzidos sob diferentes temperaturas e a partir dos resultados apresentados, percebe-se que o potencial zeta tende a ficar mais negativo com o aumento do pH da solução, que variou entre 3 e 7 e obteve-se potencial zeta variando entre -10 mV a -46 mV, respectivamente. Isso pode justificar a sorção de Pb, pois apesar da solução ter tido uma redução bastante pronunciada, em que o pH ficou entre 3,5 e 3,7, houve remoção significativa de até 91,7 % do Pb da solução.

Diferentemente desse resultado, Higashikawa *et al.* (2016) compararam o pH das soluções metálicas de cádmio e níquel antes e depois do processo de sorção usando diferentes

biocarvões que tinham pH variando entre 7,48 e 9,96 e obtiveram aumento no pH da solução após o processo de sorção. Segundo os autores esse aumento pode ter ocorrido devido à natureza alcalina do biocarvão utilizado que, após o processo de agitação, provavelmente ocorreu a separação de sais alcalinos da matriz orgânica do biocarvão.

No caso deste experimento, onde o biocarvão foi primeiro incubado ao solo e depois o substrato formado foi utilizado no processo de sorção dos metais, a solução de equilíbrio teve seu pH reduzido em comparação com o pH da solução inicial. Isso pode ter ocorrido devido ao substrato formado pelo biocarvão (pH variando entre 6,7 e 6,8) e o solo (pH 4,5) variar entre 4,5 e 6,1 estar numa faixa ácida, ao contrário do biocarvão utilizado por Higashikawa *et al.* (2016).

Ao analisar o pH das soluções a partir dos diferentes tamanhos de partículas, observa-se que os tamanhos <0,5 mm e 0,5 – 1 mm obtiveram pH mais elevado que o tamanho 1-2. Esse resultado pode ser atribuído a condutividade elétrica do biocarvão, que é maior nas partículas mais finas (Tabela 4) que pode ser explicado devido aos maiores teores de cinzas encontrados em partículas com tamanho reduzido, ocasionando o aumento de íons alcalinos no solo (CHEN *et al.*, 2017; SARFRAZ *et al.*, 2020) que conseqüentemente aumentaram o pH da solução.

### 6.5 Isotermas de sorção de Cd e Pb – Terceiro experimento

A partir dos dados experimentais das concentrações de cádmio e chumbo foram realizados os cálculos pelos modelos de Langmuir e Freundlich para as equações linear e não linear, obtendo assim isotermas dos respectivos modelos. Os resultados obtidos estão expressos nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Parâmetros calculados para isotermas de Langmuir por meio dos métodos linear e não linear ajustados aos dados experimentais de adsorção de Cd e Pb em solo tratado com 5% de biocarvão de eucalipto com tamanho de partícula <0,5mm

Íon metálico	Adsorvente	Modelo	Parâmetros			
			Q <sub>máx</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	Kl	R <sup>2</sup>	RMSE
Cd <sup>2+</sup>	BC (<0,5 mm-5%)	Linear	568,6	0,040	0,93	16,2
		N-Linear	891,9	0,022	0,93	15,4
Pb <sup>2+</sup>	BC (<0,5 mm-5%)	Linear	3281,8	0,204	0,97	119,3
		N-Linear	3235,8	0,221	0,98	115,4

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Tabela 9 - Parâmetros calculados para isotermas de Freundlich por meio dos métodos linear e não linear aos dados experimentais de adsorção de Cd e Pb em solo tratado com 5% de biocarvão de eucalipto com tamanho de partícula <0,5mm

Íon metálico	Adsorvente	Modelo	Parâmetros				
			$K_f$	$n$	$1/n$	$R^2$	RMSE
Cd <sup>2+</sup>	BC (<0,5 mm-5%)	Linear	27,032	1,295	0,77	0,94	14,9
		N-Linear	24,707	1,230	0,81	0,94	14,6
Pb <sup>2+</sup>	BC (<0,5 mm-5%)	Linear	579,888	1,775	0,56	0,73	388,1
		N-Linear	811,906	2,538	0,40	0,90	231,8

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os modelos linear e não linear foram comparados utilizando-se os valores de  $R^2$  (coeficiente de determinação) e RMSE (erro estimado) como referência, a fim de selecionar com mais precisão o modelo de isoterma de adsorção que melhor descreve os dados das equações de Langmuir e Freundlich.

A equação de Langmuir é válida para adsorção de camada única em superfície adsorvente com locais de adsorção limitados e uniformes. Nessa equação a capacidade máxima de adsorção de Cd foi de 568,6 e 891,9 mg kg<sup>-1</sup> nos modelos linear e não linear, respectivamente, e para o Pb, foi de 3281,8 e 3235,8 mg kg<sup>-1</sup> nos modelos linear e não linear, respectivamente (Tabela 8).

Os valores do  $R^2$  relacionados à equação de Langmuir para adsorção de Cd foi de 0,93 para ambos os métodos linear e não linear (Tabela 8). Para o Pb os valores de  $R^2$  foi de 0,97 e 0,98, respectivamente, nos modelos linear e não linear (Tabela 8). Esses altos valores do  $R^2$  indicam alta capacidade das equações descreverem a adsorção de Cd e Pb. Os valores do RMSE foram de 16,2 e 15,4 para Cd e 119,3 e 115,4 para Pb, nos modelos linear e não linear, respectivamente (Tabela 8).

A equação de Freundlich é baseada na adsorção de camada única em sítios de adsorção heterogêneos com energias incompatíveis. A partir dela são calculados parâmetros, que dentre eles estão o  $n$  e o  $1/n$ . Segundo Nascimento *et al.* (2014) uma adsorção favorável tende a ter um valor de  $n$  entre 1 e 10. Quanto maior o valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor  $1/n$  for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção.

Como pode ser observado na Tabela 9 para ambos os metais estudados nos modelos linear e não linear, os valores de  $n$  são maiores que 1, indicando alta afinidade entre o solo tratado com biocarvão com os metais. Além disso, os valores de  $1/n$  foram todos menores que 1, que indica que as energias dos sítios de sorção não são idênticas.

Na isoterma de Freundlich o valor de  $R^2$  foi de 0,94 para Cd, em ambos os modelos linear e não linear, enquanto para Pb, o valor de  $R^2$  diferiu, sendo 0,73 para o modelo linear e 0,90 para o não linear (Tabela 9). Na função erro os valores foram de 14,9 e 14,6 para Cd e 388,1 e 231,8 para Pb, nos modelos linear e não linear, respectivamente (Tabela 9).

Os dados das Tabelas 8 e 9 referentes ao  $R^2$  tanto para o modelo linear como o não linear, através das equações de Langmuir e Freundlich representam bem os dados experimentais para os dois íons metálicos estudados, havendo diferença apenas na isoterma com o Pb, em que o modelo não linear foi mais adequado ao utilizar esse parâmetro como efeito de comparação.

Com a avaliação complementar do RMSE, verifica-se que o modelo não linear apresenta um valor inferior, indicando que esse modelo é mais eficiente (NAZARI *et al.*, 2019). Desse modo, para as equações de Langmuir e Freundlich utilizada para descrever as isotermas, o modelo não linear foi mais satisfatório na representação dos dados experimentais.

De maneira similar Ghodbane *et al.* (2008) investigaram a remoção de íons cádmio pela casca de eucalipto na solução aquosa e usou vários modelos de isotermas para descrever os dados de equilíbrio. Os resultados mostraram que o método não linear pode ser a melhor maneira de se obter os parâmetros de Langmuir; contudo, para o modelo de Freundlich, não houve bom ajuste tanto para a forma linearizada como não linearizada.

Melo (2012) utilizou os métodos linear e não linear para fins de comparação dos parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir e Freundlich, utilizando os metais Cd, Zn e Cu em sistema monoelementar. Para todos os íons estudados, os valores de  $R^2$ , tanto para modelos lineares como para modelos não lineares, foram bem próximos. Entretanto, os valores da função erro foram menores para os modelos não lineares, tornando-os satisfatórios na representação dos dados experimentais.

O processo de adsorção de Cd e Pb foi bem descrito pelas equações isotérmicas de Langmuir e Freundlich em ambos os modelos linear e não linear. Contudo, ao comparar os dois modelos através do  $R^2$  (Tabelas 8 e 9), observa-se que os dados experimentais dos íons Cd e Pb ajustaram-se melhor de maneira distinta, em que o Pb se ajustou melhor ao modelo de Langmuir, enquanto o Cd ao modelo de Freundlich.

## 7 CONCLUSÕES

A utilização do biocarvão de eucalipto incubado ao solo foi capaz de remover íons de Cd e Pb em até 41,8% e 91,7%, respetivamente, das soluções metálicas.

Todos os tamanhos de partículas removeram quantidades significativas de Cd e Pb, contudo, com a diminuição do tamanho de partículas a eficiência aumentou, sendo o tamanho de partícula <0,5 mm mais eficiente.

A dose de 5% de biocarvão foi mais eficaz na remoção de Cd e Pb nos três tamanhos de partículas utilizados, sendo o tratamento com tamanho de partícula <0,5 mm e com a dose de 5% o que mais removeu os metais, e teve sua capacidade máxima de sorção para Cd de 891,9 mg kg<sup>-1</sup> e para Pb de 3281,8 mg kg<sup>-1</sup>.

Os dados de sorção ajustaram-se bem às isotérmicas de Langmuir e Freundlich, e o modelo não linear foi mais eficiente na representação dos dados.

## REFERÊNCIAS

- AAMER, Muhammad; SHAABAN, Muhammad; HASSAN, Muhammad Umair; GUOQIN, Huang; YING, Liu; YING, Tang Hai; RASUL, Fahd; *et al.* Biochar mitigates the N<sub>2</sub>O emissions from acidic soil by increasing the nosZ and nirK gene abundance and soil pH. **Journal of environmental management**, [s.l.], v. 255, p. 109891, 2020.
- ABDIN, Yassir; USMAN, Adel; OK, Yong Sik; TSANG, Yiu Fai; AL-WABEL, Mohammad. Competitive sorption and availability of coexisting heavy metals in mining-contaminated soil: Contrasting effects of mesquite and fishbone biochars. **Environmental Research**, [s.l.], v. 181, p. 108846, 2020.
- ABRAHAMS, Peter. Soils: their implications to human health. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 291, n. 1-3, p. 1-32, 2002.
- ADIMALLA, Narsimha. Heavy metals contamination in urban surface soils of Medak province, India, and its risk assessment and spatial distribution. **Environmental geochemistry and health**, [s.l.], v. 42, p. 1-17, 2020.
- ADIMALLA, Narsimha; CHEN, Jie; QIAN, Hui. Spatial characteristics of heavy metal contamination and potential human health risk assessment of urban soils: A case study from an urban region of South India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v. 194, p. 110406, 2020.
- AHMAD, Mahtab; OK, Yong Sik; KIM, Byung-Yong; AHN, Jae-Hyung; LEE, Young Han; ZHANG, Ming; MOON, Deok Hyun; AL-WALBEL, Mohammad I.; LEE, Sang Soo. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 166, p. 131-139, 2016.
- AHMAD, Mahtab; RAJAPAKSHA, Anushka Upamali; LIM, Jung Eun; ZHANG, Ming; BOLAN, Nanthi; MOHAN, Dinesh; VITHANAGE, Meththika; LEE, Sang Soo; OK, Yong Sik. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, [s.l.], v. 99, p. 19-33, 2014.
- AHMED, Waqas; MEHMOOD, Sajid; NÚÑEZ-DELGADO, Avelino; ALI, Sehrish; QASWAR, Muhammad; SHAKOOR, Awais; MAHMOOD, Mohsin; CHEN, Di-Yun. Enhanced adsorption of aqueous Pb (II) by modified biochar produced through pyrolysis of watermelon seeds. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 784, p. 147136, 2021.
- ALAM, Mehboob; HUSSAIN, Zawar; KHAN, Anwarzeb; KHAN, Muhammad Amjad; RAB, Abdur; ASIF, Muhammad; SHAH, Muhammad Azhar; MUHAMMAD, Asim. The effects of organic amendments on heavy metals bioavailability in mine impacted soil and associated human health risk. **Scientia Horticulturae**, [s.l.], v. 262, p. 109067, 2020.

ALBURQUERQUE, José Alburquerque; CALERO, Juan Manuel; BARRÓN, Vidal; TORRENT, José; DEL CAMPILLO, María Carmen; GALLARDO, Antonio; VILLAR, Rafael. Effects of biochars produced from different feedstocks on soil properties and sunflower growth. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, [s.l.], v. 177, n. 1, p. 16-25, 2014.

ALI, Shafagat; RIZWAN, Muhammad; QAYYUM, Muhammad Farooq; OK, Yong Sik; IBRAHIM, Muhammad; RIAZ, Muhammad; ARIF, Muhammad Saleem; HAFEEZ, Farhan; AL-WALBEL, Mohammad I.; SHAHZAD, Ahmad Naeem. Biochar soil amendment on alleviation of drought and salt stress in plants: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 24, n. 14, p. 12700-12712, 2017.

AL-WABEL, Mohammad I.; AL-OMRAN, Abdulrasoul; EL-NAGGAR, Ahmed H.; NADEEM, Mahmoud; USMAN, Adel R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource technology**, [s.l.], v. 131, p. 374-379, 2013.

BEESLEY, Luke; MARMIROLI, Marta. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 159, n. 2, p. 474-480, 2011.

BERA, Tanumoy; PURAKAYASTHA, Tapan; PATRA, Ashok K.; DATTA, Samar Chandra. Comparative analysis of physicochemical, nutrient, and spectral properties of agricultural residue biochars as influenced by pyrolysis temperatures. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s.l.], v. 20, n. 2, p. 1115-1127, 2018.

BHATTACHARYYA, Krishna Gopal; GUPTA, Susmita Sen. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 140, n. 2, p. 114-131, 2008.

BRADL, Heike B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 277, n. 1, p. 1-18, 2004.

BUSS, Wolfram; KAMMANN, Claudia; KOYRO, Hans-Werner. Biochar reduces copper toxicity in *Chenopodium quinoa* Willd. in a sandy soil. **Journal of Environmental Quality**, [s.l.], v. 41, n. 4, p. 1157-1165, 2012.

CAMPOS, Paloma; MILLER, Ana Z.; KNICKER, Heike; COSTA-PEREIRA, Manuel F.; MERINO, Augustín; LA ROSA, José Maria. Chemical, physical and morphological properties of biochars produced from agricultural residues: Implications for their use as soil amendment. **Waste Management**, Houston, v. 105, p. 256-267, 2020.

CHEN, Junhui; LI, Songhao; LIANG, Chenfei; XU, Qiufang; LI, Yongchun; QIN, Hua; FUHRMANN, Jeffry J. Response of microbial community structure and function to short-term biochar amendment in an intensively managed bamboo (*Phyllostachys praecox*)

plantation soil: effect of particle size and addition rate. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 574, p. 24-33, 2017.

CHOI, Yong-Keun; KAN, Eunsung. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of alfalfa-derived biochar for the adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole in water. **Chemosphere**, [s.l.], v. 218, p. 741-748, 2019.

CLAESSEN, Marie Elisabeth Christine. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa/Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997.

CLAOSTON, N.; SAMSURI, A. W.; AHMAD HUSNI, M. H.; MOHD AMRAN, M. S. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. **Waste Management & Research**, [s.l.], v. 32, n. 4, p. 331-339, 2014.

COLANTONI, A.; EVIC, N.; LORD, R.; RETSCHITZEGGER, S.; PROTO, A. R.; GALLUCCI, F.; MONARCA, D. Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 64, p. 187-194, 2016.

EDELSTEIN, Menahem; BEN-HUR, Meni. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. **Scientia Horticulturae**, [s.l.], v. 234, p. 431-444, 2018.

EL-KADY, Ahmed A.; ABDEL-WAHHAB, Mosaad. Occurrence of trace metals in foodstuffs and their health impact. **Trends in Food Science & Technology**, [s.l.], v. 75, p. 36-45, 2018.

EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa. 2014. [Home page]. **As terras pretas de Índio da Amazônia**: o entendimento de sua formação e evolução. Disponível em: <<https://shre.ink/IRtR>>. Acesso em: 30 de jun. de 2020.

FUCHS, Mark R.; GARCIA-PEREZ, Manuel; SMALL, Phillip; FLORA, Gloria. Campfire lessons: breaking down the combustion process to understand biochar production and characterization. **The Biochar Journal**, New York, p. 1-19, 2014.

GAI, Xiapu; WANG, Hongyuan; LIU, Jian; ZHAI, Limei; LIU, Shen; REN, Tianzhi; LIU, Hongbin. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. **PLoS One**, [s.l.], v. 9, n. 12, p. e113888, 2014.

GHODBANE, Ilhem; NOURI, Loubna; HAMDAOUI, Oualid; CHIHA, Mahdi. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 152, n. 1, p. 148-158, 2008.



GLASER, Bruno; HAUMAIER, Ludwig; GUGGENBERGER, Georg; ZECH, Wolfgang. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, [s.l.], v. 88, n. 1, p. 37-41, 2001.

HAZRATI, Sajjad.; FARAHBAKHS, Mohsen; CERDÀ, Artemi; HEYDARPOOR, Ghasem. Functionalization of ultrasound enhanced sewage sludge-derived biochar: Physicochemical improvement and its effects on soil enzyme activities and heavy metals availability. **Chemosphere**, [s.l.], v. 269, p. 128767, 2021.

HE, Lizhi; ZHONG, Huan; LIU, Guangxia; DAI, Zhongmin; BROOKES, Philip C.; XU, Jianming. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 252, p. 846-855, 2019.

HIGASHIKAWA, Fábio Satoshi; CONZ, Rafaela Feola; COLZATO, Marina; CERRI, Carlos Eduardo Pellegrino; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú. 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**, [s.l.], v. 137, p. 965-972, 2016.

HUANG, Mingyi; ZHANG, Zhanyu; ZHU, Chengli; ZHAI, Yaming; LU, Peirong. Effect of biochar on sweet corn and soil salinity under conjunctive irrigation with brackish water in coastal saline soil. **Scientia Horticulturae**, [s.l.], v. 250, p. 405-413, 2019.

INYANG, Mandu; GAO, Bin; YAO, Ying; XUE, Yingwen; ZIMMERMAN, Andrew R.; PULLAMMANAPPALLIL, Pratap; CAO, Xinde. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 110, p. 50-56, 2012.

JIA, Weili; WANG, Baolin; WANG, Cuiping; SUN, Hongwen. Tourmaline and biochar for the remediation of acid soil polluted with heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 5, n. 3, p. 2107-2114, 2017.

KAMEYAMA, K.; MIYAMOTO, T.; SHIONO, T.; SHINOBI, Y. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil. **Journal of Environmental Quality**, [s.l.], v. 41, n. 4, p. 1131-1137, 2012.

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KAVITHA, Beluri; REDDY, Pullagurala Venkata L.; KIM, Bojeong; LEE, Sang Soo; PANDEY, Sudhir Kumar; KIM, Ki-Hyun. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 227, p. 146-154, 2018.

KLOSS, Stefanie; ZEHETNER, Franz; DELLANTONIO, Alex; HAMID, Raad; OTTNER, Franz; LIEDTKE, Volker; SCHWANNINGER, Manfred; GERZABEK, Martin H.; SOJA, Gerhard. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. **Journal of Environmental Quality**, [s.l.], v. 41, n. 4, p. 990-1000, 2012.

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

KWAK, Jin-Hyeob; ISLAM, Md Shahinoor; WANG, Siyuan; MESSELE, Selamawit Ashagre; NAETH, M. Anne; EL-DIN, Mohamed Gamal; CHANG, Scott X. Biochar properties and lead (II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation. **Chemosphere**, [s.l.], v. 231, p. 393-404, 2019.

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

LIU, Jie; SCHULZ, Hardy; BRANDL, Susanne; MIEHTKE, Herbert; HUWE, Bernd; GLASER, Bruno. Short-term effect of biochar and compost on soil fertility and water status of a Dystric Cambisol in NE Germany under field conditions. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, [s.l.], v. 175, n. 5, p. 698-707, 2012.

LUO, Lei; XU, Chuang; CHEN, Zien; ZHANG, Shuzhen. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 192, p. 83-89, 2015.

MARTINS, Gabriel Caixeta; PENIDO, Evanise Silva; ALVARENGA, Ingrid Fernanda Santana; TEODORO, Jessica Cristina; BIANCHI, Maria Lucia; GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães. Amending potential of organic and industrial by-products applied to heavy metal-rich mining soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v. 162, p. 581-590, 2018.

MATOVIC, Darko. Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective. **Energy**, [s.l.], v. 36, n. 4, p. 2011-2016, 2011.

MELO, Diego de Quadros. **Remoção de Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> utilizando esferas de sílica funcionalizada com EDTA**: estudo em batelada e coluna. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú. **Química e mineralogia do solo**. 1. ed. Minas Gerais: Editora SBCS, 2019.

MOHAN, Dinesh; ABHISHEK, Kumar; SARSWAT, Ankur; PATEL, Manvendra; SINGH, Prachi; PITTMAN JÚNIOR, Charles U. Biochar production and applications in soil fertility

and carbon sequestration—a sustainable solution to crop-residue burning in India. **RSC Advances**, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 508-520, 2018.

MOHAN, Dinesh; KUMAR, Hemant; SARSWAT, Ankur; ALEXANDRE-FRANCO, M.; PITTMAN JÚNIOR, Charles U. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 236, p. 513-528, 2014.

MUNERA-ECHEVERRI, J. L.; MARTINSEN, V.; STRAND, L. T.; ZIVANOVIC, V.; CORNELISSEN, G.; MULDER, J. Cation exchange capacity of biochar: An urgent method modification. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 642, p. 190-197, 2018.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros.; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAZARI, Setareh; RAHIMI, Ghasem; NEZHAD, Abolfaz Khademi Jolgeh. Effectiveness of native and citric acid-enriched biochar of Chickpea straw in Cd and Pb sorption in an acidic soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 3, p. 103064, 2019.

NI, Bing-Jie; HUANG, Qi-Su; WANG, Chen; NI, Tian-Yi.; SUN, Jing; WEI, Wei. Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge. **Chemosphere**, [s.l.], v. 219, p. 351-357, 2019.

NOVAK, Jeffrey M.; IPPOLITO, James A.; DUCEY, Thomas F.; WATTS, Donald W.; SPOKAS, Kurt A.; TRIPPE, Kristin M.; SIGUA, Gilbert C.; JOHNSON, Mark G. Remediation of an acidic mine spoil: Miscanthus biochar and lime amendment affects metal availability, plant growth, and soil enzyme activity. **Chemosphere**, [s.l.], v. 205, p. 709-718, 2018.

PANDEY, Deepshikha; DAVEREY, Achlesh; ARUNACHALAM, Kusum. Biochar: Production, Properties and Emerging role as a Support for Enzyme Immobilization. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], p. 120267, 2020.

PARIYAR, Priya; KUMARI, Kanchan; JAIN, Manish Kumar; JADHAO, Pradip S. Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application. **Science of The Total Environment**, [s.l.], p. 136433, 2020.

PENG, Lanfang; LIU, Paiyu; FENG, Xionghan; WANG, Zimeng; CHENG, Tao; LIANG, Yuzhen; LIN, Zhang; SHI, Zhenqing. Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: Developing a unified model based on chemical speciation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 224, p. 282-300, 2018.

PENIDO, Evanise Ssilva; MARTINS, Gabriel Caixeta; MENDES, Thiago Borges Matos; MELO, Leônidas Carrijo Aazevedo; ROSÁRIO GUIMARÃES, Iara do; GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v. 172, p. 326-333, 2019.

PETER, Aneeshma; CHABOT, Bruno; LORANGER, Eric. Enhanced activation of ultrasonic pre-treated softwood biochar for efficient heavy metal removal from water. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 290, p. 112569, 2021.

PETTER, Fabiano André; JUNIOR, Bem Hur Marimon; ANDRADE, Fabrício Ribeiro; SCHOSSLER, Thiago Rodrigues; GONÇALVES, Laissa Gabrielle; MARIMON, Beatriz Schwantes. Biochar como condicionador de substrato para a produção de mudas de alface. **Revista Agrarian**, Dourados, v. 5, n. 17, p. 243-250, 2012.

PETTER, Fabiano André; MADARI, Beata T. Biochar: Potencial ambiental e agronômico em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 7, p. 761-768, 2012.

RACKLEY, Steve A. **Carbon capture and storage**. 2. ed. Oxônia: Butterworth-Heinemann, 2017.

RAI, Prabhat Kumar; LEE, Sang Soo; ZHANG, Ming; TSANG, Yiu Fai; KIM, Ki-Hyun. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. **Environment International**, [s.l.], v. 125, p. 365-385, 2019.

RAJKOVICH, Shelby; ENDERS, Akio; HANLEY, Kelly; HYLAND, Charles; ZIMMERMAN, Andrew R.; LEHMANN, Johannes. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. **Biology and Fertility of Soils**, [s.l.], v. 48, p. 271-284, 2012.

REHMAN, Rabia Abdur; RIZWAN, Muhammad; QAYYUM, Muhammad Farooq; ALI, Shafaqat; ZIA-UR-REHMAN, Muhammad; ZAFAR-UL-HYE, Muhammad; HAFFEZ, Farhan; IQBAL, Muhammad Fasih. Efficiency of various sewage sludges and their biochars in improving selected soil properties and growth of wheat (*Triticum aestivum*). **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 223, p. 607-613, 2018.

REZENDE, Edivaltrys I. P.; ANGELO, Lilian C.; SANTOS, Sailer S.; MANGRICH, Antonio S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, n. 5, p.426433, 2011.

SANGANI, Mahmood Fazeli; ABRISHAMKESH, Sepideh; OWENS, Gary. Physicochemical characteristics of biochars can be beneficially manipulated using post-pyrolyzed particle size modification. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 306, p. 123157, 2020.

SARFRAZ, Rubab; YANG, Wenhao; WANG, Shanshan; ZHOU, Biqing; XING, Shihe. Short term effects of biochar with different particle sizes on phosphorus availability and microbial communities. **Chemosphere**, [s.l.], v. 256, p. 126862, 2020.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 279, n. 2, p. 307-313, 2004.

SHI, Ren-Yong.; LI, Jiu-Yu; NI, Ni.; XU, Ren-Kou. Understanding the biochar's role in ameliorating soil acidity. **Journal of Integrative Agriculture**, [s.l.], v. 18, n. 7, p. 1508-1517, 2019.

SHIN, JoungDu; HONG, Seung Gil; LEE, Sunil; HONG, SungChang; LEE, JongSik. Estimation of soil carbon sequestration and profit analysis on mitigation of CO<sub>2</sub>-eq. emission in cropland cooperated with compost and biochar. **Applied Biological Chemistry**, [s.l.], v. 60, n. 4, p. 467-472, 2017.

SILOS-LLAMAS, A. K.; DURÁN-JIMÉNEZ, G.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MONTES-MORÁN, M. A.; RANGEL-VÁZQUEZ, N. A. Understanding the adsorption of heavy metals on oxygen-rich biochars by using molecular simulation. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 298, p. 112069, 2020.

SILVA, Francisco de Assis Santos e; AZEVEDO, Carlos Alberto Vieira de. The Assisat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **African Journal of Agricultural Research**, [s.l.], v. 11, n. 39, p. 3733-3740, 2016.

STRAWN, Daniel G.; SPARKS, Donald L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. **Soil Science Society of America Journal**, [s.l.], v. 64, n. 1, p. 144-156, 2000.

SYSTAT SOFTWARE INC. **SigmaPlot versão 12.5**. [s.n.]: San Jose, 2013.

TAN, Zhongxin; YUAN, Shengnan; HONG, Mengfan; ZHANG, Limei; HUANG, Qiaoyun. Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 384, p. 121370, 2020.

TANG, Jiayi; ZHANG, Jiachao; REN, Liheng; ZHOU, Yaoyu; GAO, Jun; LUO, Lin; YANG, Yuan; PENG, Qinghui; HUANG, Hongli; CHEN, Anwei. Diagnosis of soil contamination using microbiological indices: A review on heavy metal pollution. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 242, p. 121-130, 2019.

TASKIN, Eren; DE CASTRO BUENO, Carolina; ALLEGRETTA, Ignazio; TERZANO, Roberto; ROSA, André Henrique; LOFFREDO, E. Lisabetta. Multianalytical characterization of biochar and hydrochar produced from waste biomasses for environmental and agricultural applications. **Chemosphere**, [s.l.], v. 233, p. 422-430, 2019.

TEIXEIRA, Paulo César; DONAGEMMA, Guilherme Kangussu; FONTANA, Ademir; TEIXEIRA, Wenceslau Geraldes. **Manual de métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro: Embrapa, 2017.

TRAKAL, Lukás; BINGÖL, Deniz; POHOŘELÝ, Michael; HRUŠKA, Miroslav; KOMÁREK, Michael. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications. **Bioresource technology**, [s.l.], v. 171, p. 442-451, 2014.

USMAN, Adel R. A; ABDULJABBAR, Adel; VITHANAGE, Meththika; OK, Yong Sik; AHMAD, Mahtab; AHMAD, Munir; ELFAKI, Jamal; ABDULAZEEN, Sallam S.; AL-WABEL, Mohammed I. Biochar production from date palm waste: charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 115, p. 392-400, 2015.

WAN, Jiang; LIU, Lin; AYUB, Khurram Shahzad Ayub; ZHANG, Wei; SHEN, Genxiang; HU, Shuangqing; QIAN, Xiaoyong. Characterization and adsorption performance of biochars derived from three key biomass constituents. **Fuel**, v. 269, p. 117142, 2020.

WANG, Siyuan; KWAK, Jin-Hyeob; ISLAM, Md Shahinoor; NAETH, M. Anne; EL-DIN, Mohamed Gamal; CHANG, Scott X. Biochar surface complexation and Ni (II), Cu (II), and Cd (II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 712, p. 136538, 2020.

WANG, Ting; SUN, Hongwen; REN, Xinhao; LI, Bing; MAO, Hongiun. Evaluation of biochars from different stock materials as carriers of bacterial strain for remediation of heavy metal-contaminated soil. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 1-10, 2017.

WANG, Ying; ZHONG, Bin; SHAFI, Mohammad; MA, Jiawei; GUO, Jia; WU, Jiasen; YE, Zhengqian; LIU, Dan; JIN, Hexian. Effects of biochar on growth, and heavy metals accumulation of moso bamboo (*Phyllostachy pubescens*), soil physical properties, and heavy metals solubility in soil. **Chemosphere**, [s.l.], v. 219, p. 510-516, 2019.

WU, S.; ZHANG, Y.; TAN, Q.; SUN, X.; WEI, W.; HU, C. Biochar is superior to lime in improving acidic soil properties and fruit quality of Satsuma mandarin. **Science of The Total Environment**, [s.l.], p. 136722, 2020.

XU, Jiajia; LI, Chao; ZHU, Nanwen; SHEN, Yanwen; YUAN, Haiping. Particle size-dependent behavior of redox-active biochar to promote anaerobic ammonium oxidation (anammox). **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 410, p. 127925, 2021.

XU, Yi; LIANG, Xuefeng; XU, Yingming; QIN, Xu; HUANG, Qingqing; WANG, Lin; SUN, Yuebing. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: a review. **Pedosphere**, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 193-204, 2017.

YANG, Xiao; IGALAVITHANA, Avanthi D.; OH, Sang-Eun.; NAM, Hyungseok; ZHANG, Ming; WANG, Chi-Hwa.; KNOW, Eilhann E.; TSANG, Daniel C. W.; OK, Yong Sik. Characterization of bioenergy biochar and its utilization for metal/metalloid immobilization in contaminated soil. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 640, p. 704-713, 2018.

YIN, Daixia; WANG, Xin; CHEN, Can; PENG, Bo; TAN, Changyn; LI, Hailong. Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil. **Chemosphere**, [s.l.], v. 152, p. 196-206, 2016.

YUAN, Chengpeng; GAO, Baolin; PENG, Yutao; GAO, Xing; FAN, Beibei; CHEN, Qing. A meta-analysis of heavy metal bioavailability response to biochar aging: Importance of soil and biochar properties. **Science of The Total Environment**, [s.l.], p. 144058, 2020.

YUAN, Jin-Hua; XU, Ren-Kou; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource technology**, [s.l.], v. 102, n. 3, p. 3488-3497, 2011.

ZEESHAN, Muhammad; AHMAD, Wiqar; HUSSAIN, Fida; AHAMD, Waqas; NUMAN, Muhammad; SHAH, Masood; AHMAD, Ibrar. Phytostabalization of the heavy metals in the soil with biochar applications, the impact on chlorophyll, carotene, soil fertility and tomato crop yield. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 255, p. 120318, 2020.

ZHANG, Chenting; ZHANG, Zhanming; ZHANG, Lijun; LI, Qingyn; LI, Cuncheng; CHEN, Guozhu; ZHANG, Shu; LIU, Qing; HU, Xun. Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 304, p. 123002, 2020.

ZHANG, Jiuquan; LI, Caibin; LI, Guitong; HE, Yi; YANG, Jixin; ZHANG, Jiguang. Effects of biochar on heavy metal bioavailability and uptake by tobacco (*Nicotiana tabacum*) in two soils. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [s.l.], v. 317, p. 107453, 2020.

ZHANG, Peizhen; ZHANG, Xiaoxiao; LI, Yanfei; HAN, Luja. Influence of pyrolysis temperature on chemical speciation, leaching ability, and environmental risk of heavy metals in biochar derived from cow manure. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 302, p. 122850, 2020.

ZHAO, Rudong; COLES, Neil; KONG, Zhe; WU, Jiaping. Effects of aged and fresh biochars on soil acidity under different incubation conditions. **Soil and Tillage Research**, [s.l.], v. 146, p. 133-138, 2015.