

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

Mariana Balieiro Rodrigues

**Caracterização do biocarvão oriundo da pirólise da casca de arroz a
350°C e ensaio de adsorção com cádmio (Cd) e chumbo (Pb)**

São Carlos

2022

MARIANA BALIEIRO RODRIGUES

Caracterização do biocarvão oriundo da pirólise da casca de arroz a 350°C e ensaio de adsorção com cádmio (Cd) e chumbo (Pb)

Versão Corrigida

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Recuperação de áreas degradadas

Orientadora; Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

São Carlos

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

R696c Rodrigues, Mariana Balieiro
Caracterização do biocarvão oriundo da pirólise
da casca de arroz a 350°C e ensaio de adsorção com
cádmio (Cd) e chumbo (Pb) / Mariana Balieiro Rodrigues;
orientadora Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre
Rodrigues. São Carlos, 2022.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2022.

1. Pirólise. 2. Metais Potencialmente Tóxicos. 3.
Remediação. 4. Isotermas. 5. Propriedades Físicas e
Químicas. 6. Economia Circular. 7. Contaminação. I.
Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

Essa monografia seguiu as Diretrizes para Apresentação de Dissertações e Teses da USP, em relação a formatações e citações. FUNARO, Vânia Martins Bueno de Oliveira *et al.* Diretrizes para apresentação de dissertações e teses da USP: documento eletrônico e impresso. 2020.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Mariana Balieiro Rodrigues**

Data da Defesa: 05/12/2022

Comissão Julgadora:

Resultado:

**Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues
(Orientador(a))**

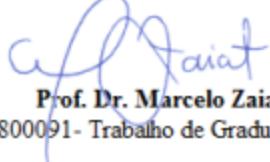
Aprovado

Dra. Isabela Monici Raimondi Nauerth

Aprovado

Ms. Jéssica Pelinsom Marques

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, pela oportunidade de realizar meu sonho de estudar em uma universidade pública e renomada, como a Universidade de São Paulo. Cuja infraestrutura é incrível e há muitas oportunidades para desenvolvimento da ciência. Agradeço a Ele, também pela proteção e força ao longo de toda graduação, pelos caminhos trilhados e pessoas incríveis que eu tive a oportunidade de conhecer.

Aos meus pais, Sônia e João, meus irmãos, Marina, João e Tamires e a minha cunhada Ingrid, por todo apoio e motivação durante toda a graduação. E a todos os meus familiares que também me apoiaram e estiveram comigo nessa jornada.

Agradeço a Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, por aceitar ser minha orientadora, aconselhar, ensinar, acompanhar minhas atividades acadêmicas e principalmente, por me estimular e apoiar minha carreira como pesquisadora.

Ao Dr. Silvio Crestana, pela orientação de estágio, ensinamentos e por me possibilitar conhecer as pessoas e infraestrutura da Embrapa Instrumentação.

Ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC) do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de iniciação científica e pelo apoio na realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, (FAPESP) pela bolsa de iniciação científica - processo nº 2021/13624-9.

A Jacqueline e Jéssica (alunas de doutorado) que me auxiliaram nos ensaios realizados, sempre empenhadas em me ajudar com paciência e disposição.

Aos funcionários da Embrapa Instrumentação, por me receberem na instituição, me auxiliarem nas minhas dúvidas e na realização dos ensaios.

Aos meus professores e aos funcionários da minha escola de ensino médio (E.E. Prof. Djanira Velho), por todo ensinamento e apoio que recebi anteriormente ao ingresso na graduação.

Aos meus professores da EESC-USP que contribuíram para meu aprendizado e desenvolvimento profissional. E também a todos os funcionários da USP e do SHS.

À Empresa SP Pesquisa e Tecnologia LTDA, que forneceu o biocarvão da casca de arroz para esta pesquisa.

Aos meus amigos da graduação, que sempre estiveram do meu lado. Em especial ao Guilherme, Thiago, Sharon, Kairon, Jennifer, Raphael, Yumi e Milena, por todos momentos de alegria, apoio nos momentos difíceis e companheirismo.

E, à todos que, mesmo indiretamente, contribuíram para esta pesquisa.

RESUMO

RODRIGUES, M. B. Caracterização do biocarvão oriundo da pirólise da casca de arroz a 350°C e ensaio de adsorção com cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022. 122 p.

O arroz é um alimento considerado base da alimentação de mais de metade da população do mundo. Dentro do contexto de comércio, o Brasil é considerado um exportador eventual, mesmo assim, o cultivo do grão está enraizado na cultura de muitos brasileiros. Sendo muito comum a plantação em áreas de má drenagem e no ciclo de rotação arroz-soja. O grão de arroz é composto por uma casca, película, germe e endosperma, sendo que durante o processo de beneficiamento, mantem-se apenas o endosperma do grão. O maior subproduto gerado é a casca de arroz, que representa de 20 a 25% do peso total da safra. Por esse resíduo apresentar pequena densidade, necessitando de grandes áreas para deposição, e ter uma degradação lenta, a casca de arroz é considerada um problema ambiental, sendo importante e necessário reciclar esse resíduo. Uma das possíveis estratégias de economia circular que pode ser aplicada é a produção de biocarvão a partir da pirólise da casca de arroz. Dentro desse contexto, foi realizada a caracterização do biocarvão da casca de arroz (BCA) pirolisado a 350°C, bem como a avaliação da capacidade de adsorção de Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb). Também, foi realizado a Revisão Bibliográfica Sistemática (RBS) para compreender como o BCA vem sendo estudado ao longo do tempo. Para a caracterização do material foi determinado o potencial hidrogeniônico (pH), delta pH (ΔpH), potencial redox (Eh), condutividade elétrica (CE), teor de cinzas, grupos funcionais, composição elementar e capacidade de troca catiônica (CTC). Quanto a caracterização do biocarvão, obteve-se o teor de cinzas de 37,6%, porcentagem de água de 4%, composição elementar de 0,55% de Nitrogênio (N), 41,4% de carbono (C), 2,5% de hidrogênio (H) e 0% de enxofre (S). O pH do BCA foi de 7,9, tendo ΔpH negativo, Eh oxidante, CE de 50,3 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e CTC de 155 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. O ensaio de adsorção foi realizado com soluções de Cd e de Pb, com concentrações desejadas de 0 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} , 300 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} , 1000 mg L^{-1} , 1500 mg L^{-1} e 3000 mg L^{-1} . A razão biocarvão/solução adotada foi de 1/100, sendo o tempo de equilíbrio de 24h. A isoterma de Langmuir foi a mais adequada, tanto para o Cd ($R^2 = 0,99$) quanto para o Pb ($R^2 = 0,90$). Notou-se também que o BCA é favorável para adsorver os contaminantes estudados, sendo que o Pb é mais facilmente adsorvido que o Cd. Enquanto o Pb registrou retenção de aproximadamente 96% para concentração de 50 mg L^{-1} , o Cd apresentou adsorção de 33%. Já

para concentrações máximas, a solução de Cd com 3475 mg L^{-1} apresentou retenção de 5,8%, enquanto o Pb, com solução de 2874 mg L^{-1} , adsorveu 3,5%. No entanto, destaca-se a dificuldade do material de reter Cd mesmo em baixas concentrações. Assim, faz-se necessário mais pesquisas para compreender melhor a características e possibilidade de uso do BCA como adsorvente desses MPT. Em relação à RBS, tem-se que o uso do biocarvão oriundo da pirólise da casca de arroz ainda é pouco estudado e é uma abordagem recente, tendo pesquisas a partir de 2012.

Palavras-chave: Revisão Bibliográfica Sistemática; Metais Potencialmente Tóxicos; Remediação; Isotermas; Propriedades Físicas e Químicas; Economia Circular; Contaminação.

ABSTRACT

RODRIGUES, M. B. **Characterization of biochar from rice husk pyrolysis at 350°C and adsorption test with cadmium (Cd) and lead (Pb).** São Carlos School of Engineering University of São Paulo, São Paulo, 2022. 122 p.

Rice is considered a staple food for more than half of the world's population. Within the context of trade, Brazil is considered an eventual exporter; even so, the cultivation of the grain is rooted in the culture of many Brazilians. It is very common to plant it in poorly drained areas and in the rice-soybean rotation cycle. Rice grain is composed of a shell, pellicle, germ, and endosperm, and during the processing process, only the endosperm of the grain remains. The largest byproduct generated is the rice husk, which represents 20 to 25% of the total weight of the crop. Because this residue has low density, requiring large areas for deposition, and has a slow degradation, rice husk is considered an environmental problem, and it is important and necessary to recycle this waste. One of the possible circular economy strategies that can be applied is the production of biochar from rice husk pyrolysis. Within this context, the characterization of biochar rice husk biochar (BRH) pyrolyzed at 350°C was performed, as well as the evaluation of the adsorption capacity of cadmium (Cd) and lead (Pb). Also, Systematic Bibliographic Review (SBR) was performed to understand how BCA has been studied over time. For the characterization of the material, the hydrogen potential (pH), pH delta (ΔpH), redox potential (Eh), electrical conductivity (EC), ash content, functional groups, elemental composition and cation exchange capacity (CEC) were determined. As for the characterization of biochar, the ash content was 37.6%, water percentage of 4%, elemental composition of 0.55% of Nitrogen (N), 41.4% of carbon (C), 2.5% of hydrogen (H) and 0% of sulfur (S). The pH of the BCA was 7.9, having negative ΔpH , oxidizing Eh, EC of 50.3 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) and CEC of 155 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. The adsorption test was performed with solutions of Cd and Pb, with desired concentrations of 0 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} , 300 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} , 1000 mg L^{-1} , 1500 mg L^{-1} and 3000 mg L^{-1} . The adopted biochar/solution ratio was 1/100, and the equilibrium time was 24h. The Langmuir isotherm was the best fit for both Cd ($R^2 = 0.99$) and Pb ($R^2 = 0.90$). It was also noted that BCA is favorable for adsorbing the contaminants studied, with Pb being more easily adsorbed than Cd. In the case of Pb, the retention rate was approximately 96% at a concentration of 50 mg L^{-1} , while Cd adsorbed 33%. For maximum concentrations, the Cd solution with 3475 mg L^{-1} showed retention of 5.8%, while Pb, with a solution of 2874 mg L^{-1} , adsorbed 3.5%. However, the difficulty of the material to retain Cd even at low concentrations stands out. Thus, further research is needed to

better understand the characteristics and possibility of using BCA as an adsorbent of these MPT. Regarding the BSR, the use of biochar from the pyrolysis of rice husk is still little studied and is a recent approach, with research from 2012.

Keywords: Systematic Bibliographic Review; Potentially Toxic Metals; Remediation; Isotherms; Physical and Chemical Properties; Circular Economy; Contamination.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Movimento dos MPT ao longo do ciclo hidrológico | 13 |
| Figura 2 - Especiação química dos MPT | 16 |
| Figura 3 - Fontes de emissão de Cd no ambiente | 24 |
| Figura 4 - Comparação entre o ciclo biogeoquímico do Cd de forma natural e com intervenção humana | 24 |
| Figura 5 - Disposição do Cd em solução e no solo de acordo com a textura e pH do substrato | 26 |
| Figura 6 - Série histórica da produção de grãos de arroz no Brasil | 34 |
| Figura 7 - Representação da estrutura do grão de arroz antes do beneficiamento..... | 35 |
| Figura 8 - Curvas de isotermas de adsorção | 37 |
| Figura 9 - Classificações das isotermas de adsorção segundo Giles et al. (1960) | 38 |
| Figura 10 - Isotermas Linear, Langmuir e Freundlich..... | 40 |
| Figura 11 - BCA no interior do cadinho durante o destorroamento | 44 |
| Figura 12 - BCA antes do destorroamento | 45 |
| Figura 13 - BCA destorreado..... | 45 |
| Figura 14 - BCA antes e depois a queima para obtenção do teor de cinzas e massa de água | 47 |
| Figura 15 - Recipientes com 5g de BCA preparados para caracterização do pH, Eh, CE e ΔpH | 49 |
| Figura 16 - Microtomografo “SkySan” modelo 1172..... | 51 |
| Figura 17 - Pesagem do BCA para o ensaio de equilíbrio em lote | 54 |
| Figura 18 – Inicio do ensaio de equilíbrio em lote – amostras em agitação | 55 |
| Figura 19 - Filtração das amostras após ensaio de adsorção | 55 |
| Figura 20 - Porcentagem de publicações encontradas na RBS em cada uma das bases de dados | 57 |
| Figura 21 - Nuvens de palavras geradas através do Start, considerando todos os artigos selecionados e as palavras chaves mais recorrente nos textos | 57 |
| Figura 22 - Número de artigos selecionados, duplicados e aceitos durante o processo de seleção da RBS..... | 58 |
| Figura 23 - Número de artigos por ordem de prioridade | 59 |
| Figura 24 - Número de artigos publicados em cada ano..... | 60 |
| Figura 25 - Espectro de infravermelho (FTIR) para o biocarvão da casca de arroz | 64 |
| Figura 26 – Corte transversal do BCA obtido por microtomografia. | 67 |

| | |
|--|----|
| Figura 27 - Variação do pH no início e no final do ensaio de equilíbrio em lote com o BCA68 | 68 |
| Figura 28 - Variação do Eh no início e final do ensaio de equilíbrio em lote com o BCA..... | 69 |
| Figura 29 - Variação do CE no início e final do ensaio de equilíbrio em lote com o BCA | 69 |
| Figura 30 - Isotermas de adsorção linearizadas para solução de Cd | 71 |
| Figura 31 - Isotermas de adsorção do BCA 350° para o Cd e curvas ajustas por modelos diferentes | 72 |
| Figura 32 – Variação do pH no início e o final de equilíbrio em lote para o Pb com o BCA.74 | |
| Figura 33 - Variação do Eh no início e no final do ensaio de equilíbrio em lote com Pb para o BCA..... | 75 |
| Figura 34 - Variação da CE no início e no final do ensaio de equilíbrio em lote com Pb para o BCA | 75 |
| Figura 35 - Isotermas de adsorção linearizadas para solução de Pb..... | 76 |
| Figura 36 – Isotermas de adsorção obtidas por diferentes métodos para solução de Pb..... | 79 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Valores médios da concentração de MPT no solo | 20 |
| Tabela 2 - Valores padrões de contaminação por substâncias inorgânicas e padrão de qualidade do solo e água subterrânea..... | 21 |
| Tabela 3 - Valores padrões de contaminação por substâncias inorgânicas e padrão de qualidade do solo e água subterrânea..... | 22 |
| Tabela 4 - Formas que o Cd é encontrado em solos e sedimentos contaminados (extração sequencial) | 25 |
| Tabela 5 – Métodos de Pirólise e suas variações | 31 |
| Tabela 6 -Atribuições adotadas para elaboração da RBS | 42 |
| Tabela 7 - Número de artigos encontrados em cada base de dados para cada string selecionada | 43 |
| Tabela 8 - Síntese dos parâmetros de caracterização e ensaios que foram realizados e suas respectivas metodologias e/ou equipamentos, com base em Lima (2017) | 46 |
| Tabela 9 - Cálculo do volume necessário para preparar as soluções com concentrações desejadas | 52 |
| Tabela 10 - Concentrações previstas e concentrações reais das soluções de Cd e Pb | 54 |
| Tabela 11 - Resultados obtidos para o teor de cinzas do BCA (triplicata) | 62 |
| Tabela 12 - Porcentagem de umidade do BCA (triplicata) | 62 |
| Tabela 13 - Resíduos Minerais - BCA | 62 |
| Tabela 14 – Teores de C, H, N e S obtidos no BCA (triplicata). Relação C/N e H/C | 63 |
| Tabela 15 - Valores médios e desvio padrão obtidos para pH, ΔpH, Eh, CE e CTC para a amostra do BCA..... | 66 |
| Tabela 16 - Resultado do ensaio de equilíbrio em lote para as soluções contendo íons de Cd em concentrações entre 0 e 3000 mg L ⁻¹ | 70 |
| Tabela 17 - Cálculo das variáveis dos modelos matemáticos das isotermas linearizadas | 71 |
| Tabela 18 – Resultado das variáveis dos modelos de isotermas determinados por regressão não linear..... | 72 |
| Tabela 19 -Resultado do ensaio de equilíbrio em lote para as soluções contendo Pb em concentrações desejáveis entre 0 e 3000 mg L ⁻¹ | 76 |
| Tabela 20 - Resultados obtidos para variáveis dos modelos de adsorção de Pb através da linearização | 78 |

| | |
|---|----|
| Tabela 21 - Resultado das variáveis dos modelos de isotermas calculados por regressão não linear para o Pb | 78 |
|---|----|

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----------|
| Quadro 1 - Mobilidade reativa e biodisponibilidade dos MPT de acordo com as interações destes com o solo | 19 |
| Quadro 2 - Principais características de cada tipo de adsorção | 36 |

LISTA DE SIGLAS

BA - Biocarvão de acácia

BBC - Biocarvão de bagaço de cana

BBL - Biocarvão do bagaço de laranja

BBP - Biocarvão de borra de papel

BCA - Biocarvão da casca de arroz

BCB - Biocarvão da casca da banana

BCC - Biocarvão da casca de cacau

BEM - Biocarvão da espiga de milho

BEO - Biocarvão de esterco de ovelha

BEP - Biocarvão de ervilha de pombo

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BFB - Biocarvão da folha de bordo

BM - Biocarvão do milho

BNA - Biocarvão da ninhada de aves

BP - Biocarvão do pinho

BPA - Biocarvão da polpa da raiz de alcaçuz

BPM - Biocarvão da palha de milho

BPT - Biocarvão de palha de trigo

BS - Biocarvão de serragem

CAQI - Central de Análises Químicas Instrumentais

CE - Condutividade elétrica

CHNS – Carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC - Capacidade de troca catiônica

DOI - Identificadores de artigo

EESC - Escola de Engenharia de São Carlos

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ESALQ - Escola Superior de Agricultura "Luiz Queiroz"

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP - Espectrômetro de emissão óptica com plasma individualmente acoplado

IQSC - Instituto de Química de São Carlos

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MO - Matéria orgânica

MPT - Metais potencialmente tóxicos

ODS – Objetivos do desenvolvimento sustentável

ONU – Organização das Nações Unidas

RBN - Revisão Bibliográfica Narrativa

RBS - Revisão Bibliográfica Sistemática

RIB - Base de informação de referência

RM - Resíduo mineral

RMI - Resíduo mineral insolúvel

RMT - Resíduo mineral total

USDA – *United States Department of Agriculture* (Departamento de agricultura dos Estados Unidos)

USP - Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

% - Porcentagem

ΔpH - Delta pH

$^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius

μm - micrometro

A - Porcentagem de remoção do contaminante

A% - porcentagem de adsorção do contaminante

C - Carbono

Cd - Cádmio

Ce - Concentração de soluto adsorvida

cm - centímetro

C₀ – Concentração inicial da solução

C_{sf} – Concentração da solução de interesse

C_{sm} – Concentração da solução

Eh – Potencial redox

g - Grama

H - Hidrogênio

h - Hora

K - Potássio

k_f – Constante de Freundlich

k_l – Constante de Langmuir

Log - Logaritmo na base 10

m – Massa

M – Molaridade

mL - Mililitro

MM – massa molar do sal

mm - Milímetro

mV - Milivolts

N - Nitrogênio

N – Parâmetro empírico

P - Fosforo

Pb - Chumbo

qe – Quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente

qe máx – Quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida

rpm - Rotação por minuto

S - Enxofre

UV - Ultra violeta

V – Volume

Vis - Visível

Vsf – Volume da solução de interesse

Vsm – Volume necessário da solução

Zn - Zinco

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 8 |
| 2. OBJETIVOS..... | 11 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 12 |
| 3.1. Metais Potencialmente Tóxicos (MPT)..... | 12 |
| 3.2. Fatores que Afetam a Biodisponibilidade dos MPT no Solo | 15 |
| 3.3. Cádmio (Cd) | 22 |
| 3.4. Chumbo (Pb) | 28 |
| 3.5. Pirólise | 30 |
| 3.6. Biocarvão..... | 32 |
| 3.7. Adsorção..... | 35 |
| 3.8. Isoterma de Adsorção | 37 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 42 |
| 4.1. Revisão Bibliográfica | 42 |
| 4.2. Preparo das amostras de biocarvão e ensaios realizados | 44 |
| 4.3. Caracterização do Biocarvão | 47 |
| 4.3.1. Teor de Cinzas | 47 |
| 4.3.2. Composição Elementar (CHNS)..... | 48 |
| 4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 48 |
| 4.3.4. pH, ΔpH, Eh e CE | 49 |
| 4.3.5. Capacidade de troca catiônica (CTC) | 50 |
| 4.3.6. Microtomografia | 50 |
| 4.4. Ensaios de Adsorção..... | 51 |
| 4.4.1. Solução de Cd | 53 |
| 4.4.2. Solução de Pb..... | 53 |
| 4.4.3. Ensaios de Equilíbrio em Lote | 53 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 57 |

| | | |
|----------|---|----|
| 5.1. | Revisão Bibliográfica Sistemática (RBS) | 57 |
| 5.2. | Caracterização do Biocarvão | 61 |
| 5.2.1. | Teor de Cinzas..... | 61 |
| 5.2.2. | Composição Elementar (CHNS) | 63 |
| 5.2.3. | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 64 |
| 5.2.4. | pH, Δ pH, Eh, CE e CTC | 65 |
| 5.1.5. | Microtomografia..... | 67 |
| 5.2. | Ensaios de Adsorção – Equilíbrio em Lotes | 68 |
| 5.2.1. | Ensaios de equilíbrio em lote com o Cd..... | 68 |
| 5.2.2.1. | Isoterma de adsorção | 70 |
| 5.2.3. | Ensaios de equilíbrio em lote com o Pb | 73 |
| 4.2.3.3. | Isoterma de Adsorção | 76 |
| 4.2.4. | Comparação entre a Adsorção do Cd e Pb por BCA | 79 |
| 5. | CONCLUSÃO | 81 |

REFERÊNCIAS

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Guilherme *et al.* (2005) é necessário avaliar e compreender o comportamento dos metais potencialmente tóxicos (MPT) no meio ambiente pois, em determinadas condições, esses metais podem tornar-se tóxicos ao ecossistema. Destaca-se que alguns destes metais são essenciais para o metabolismo dos seres vivos, enquanto, outros não são essenciais. Mas, mesmos os elementos considerados essenciais, em condições específicas, podem tornar-se nocivos à fauna e à flora.

Os MPT essenciais e não essenciais são disponibilizados naturalmente no meio ambiente (AZEVEDO, 2015; POLEMIO, 1982) devido a processos como intemperismo, erosão, atividade vulcânica, entre outros (COUTINHO, 2014; POLEMIO *et al.*, 1982; SOLOMONS; FÖRSTNER, 1984; MULLIGAN; YONG, 2004). A concentração e forma química nos quais esses metais são liberados relaciona-se com o material original (BIONDI *et al.*, 2011; COUTINHO, 2014; MELO; ALLEONI, 2019; POLEMIO *et al.*, 1982;). Além disso, essas concentrações podem ser alteradas devido a ações antrópicas (COUTINHO, 2014; MULLIGAN; YONG, 2004), como por exemplo, práticas agrícolas, industriais (COUTINHO, 2014) e atividade de mineração (NASCIMENTO, 2020). Logo, podem ser atingidas concentrações nocivas à fauna e à flora, tanto para os metais essenciais como para os não essenciais aos organismos e seres humanos (POLEMIO *et al.*, 1982).

De modo geral, cada metal possui um ciclo biogeoquímico que é responsável por criar um equilíbrio biológico, que disponibiliza tais metais de modo a suprir as demandas dos ecossistemas sem atingir níveis tóxicos. Porém, as ações antrópicas como as já mencionadas, interferem nesse equilíbrio natural, de forma a remover os MPT dos reservatórios e devolvê-los as etapas do ciclo biogeoquímico no qual eles são mais disponíveis (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Quando os MPT são liberados de forma natural, as concentrações no solo tendem a ser menores, devido à formação de complexos altamente estáveis na presença de ácidos húmicos ou na presença de óxidos e hidróxidos, que tornam esse composto menos solúvel (COUTINHO, 2014; MULLIGAN; YONG, 2004). Ainda, em decorrência da presença de colóides orgânicos e outros minerais, os solos podem reter esses MPT (COUTINHO, 2014).

Conforme ocorre o aumento das concentrações desses metais nos solos, a capacidade do substrato reter os MPT é excedida, favorecendo o deslocamento destes ao longo do perfil de solo, podendo atingir a zona saturada (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 2009). Quando a

contaminação se dá em solos agrícolas, tem-se o aumento da absorção dos MPT pelas culturas presentes no local, o que impacta toda a cadeia alimentar (COUTINHO, 2014).

Devido a capacidade de bioacumulação, mesmo em baixas concentrações esses metais podem, a longo prazo, gerar efeitos tóxicos à fauna e à flora (ADRIANO, 2001; AZEVEDO, 2015). Assimilados pelos organismos produtores, os MPT percorrem os níveis tróficos, gerando biomagnificação e impactando toda a cadeia alimentar (CORRÊA, 2006; COUTINHO, 2014; NETO, 2015; SOUSA *et al.*, 2021; VIRGA; GERALDO; SANTOS, 2007).

Para proteger a população de possível exposição à contaminação, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N°420, de dezembro de 2009 define critérios e valores orientadores para determinar a qualidade do solo com diferentes usos quando há a presença de substâncias contaminantes, como os MPT estudados.

Ainda, por não sofrerem degradação ambiental, uma vez dispostos no solo, os MPT podem se acumular e prejudicar todo o ecossistema, assim, faz-se necessário adotar práticas de remediação *in situ* para recuperar os solos contaminados (FELLET *et al.*, 2011). Dentro desse contexto e devido ao alto risco gerado ao ecossistema, os ambientes contaminados por MPT precisam ser remediados de modo a promover a recuperação do local (CARDOSO, 2020).

Estudos apontam que o biocarvão vem sendo empregado para o tratamento de solos contaminados (PAZ-FERREIRO *et al.*, 2014). O biocarvão (do inglês *biochar*) é o produto da pirólise de biomassa ou material orgânico, sob altas temperaturas, na ausência ou em condições limitadas de oxigênio (LEHMANN; JOSEPH, 2009, 2015). Beesley *et al.* (2010), destacam que um dos principais aspectos físicos dos biocarvões é seu elevado pH e capacidade de troca catiônica (CTC), além de elevadas capacidades adsorptivas de poluentes. Logo o uso dos biocarvões como técnica *in situ* para melhoria e recuperação da qualidade do solo vem crescendo anualmente.

No contexto de expansão urbana e crescente demanda de energia e alimentos a possibilidade de utilização do biocarvão para contribuir com a eficiência do solo, inibir compostos tóxicos e mesmo gerar energia, torna-se uma excelente alternativa (SCHRÖPFER, 2018).

O biocarvão pode ser oriundo de várias matérias primas, mas neste trabalho o foco será o biocarvão oriundo da pirólise da casca de arroz (BCA) a 350°C. Isso porque, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) o arroz é o alimento básico de mais da metade da população mundial (WANDER; ELENOR; SILVA, 2014). Ainda, ele é

considerado a terceira maior cultura cerealífera do mundo. No Brasil, esse alimento está presente diariamente na dieta dos brasileiros. Além disso, o plantio de arroz está enraizado na cultura de muitos produtores, sendo muito comum o cultivo em áreas de má drenagem, por fim, ele faz parte do ciclo de rotação arroz-soja (USDA, 2022).

Dentro desse contexto, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção do arroz (incluindo a casca) nos anos de 2019, 2020 e 2021 no Brasil foi respectivamente de: 10,5, 11,2 e 11,8 milhões de toneladas. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção em 2022 será de 10,6 milhões de toneladas de arroz.

O grão de arroz é formado por uma casca, película, germe e endosperma, sendo que, durante o beneficiamento do arroz, mantém-se apenas o endosperma do grão (BARRIGOSSI, 2009). Sendo que a casca é o resíduo produzido em maior porcentagem (entre 20 e 25% do peso total da safra) (ARMESTO, 2002; BARRIGOSSI, 2009; SIDDIQUE, 2008). De acordo com Rambo (2009) esse material pode gerar problemas ambientais, pois ele é produzido em grande volume e apresenta degradação lenta (SEVERO, 2019; VALE, 2014).

Por esses motivos, é importante reciclar a casca de arroz. De acordo com Severo (2019) a produção de biocarvão e biocombustível a partir da casca de arroz são considerados processos de transformação economicamente viáveis.

Por fim, a produção do BCA é interessante, pois, além de consistir na reciclagem do resíduo já produzido, a conversão dele, através da pirólise, torna a estrutura da casca mais resistente à ação de microrganismos, quando comparado com o material original. Com isso o retorno do gás carbônico para a atmosfera, devido à decomposição da matéria orgânica, é retardado, diminuindo a intensificação do efeito estufa. Desta forma, a produção de biocarvão proveniente da casca de arroz, ajudaria a reduzir a quantidade deste tipo de resíduo que é lançada no meio ambiente, estando dentro do contexto da Economia Circular e dos objetivos do desenvolvimento sustentável (ODS) da ONU (Organização das Nações Unidas).

Dentro desse contexto, no presente projeto, avaliou-se o uso do biocarvão da casca de arroz (BCA) pirolisado a 350°C na adsorção de Pb e Cd, que são MPT associados aos resíduos de mineração.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal da presente pesquisa foi caracterizar e avaliar a viabilidade e eficácia do uso de biocarvão à base de casca de arroz pirolisada a 350° C na adsorção de Cd e Pb. Em conjunto investigou-se como este assunto vem sendo estudado ao longo do tempo e as principais lacunas presentes na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Metais Potencialmente Tóxicos (MPT)

De acordo com o artigo de Duffus (2002), publicado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o termo “metal pesado” foi comumente utilizado para fazer referência aos elementos que apresentam risco de toxicidade ao meio ambiente, baseado na densidade ou massa molar.

Mesmo o termo “metal pesado” sendo uma classificação por densidade, não há um padrão para sua utilização. Alloway (1995), por exemplo, usa este termo para elementos com densidade relativa maior que 6 g cm^{-3} , Mulligan e Yong (2004) empregam essa expressão para apontar elementos com número atômico maior que 38. Por esses motivos, surge a necessidade de substituir este termo por outro mais abrangente.

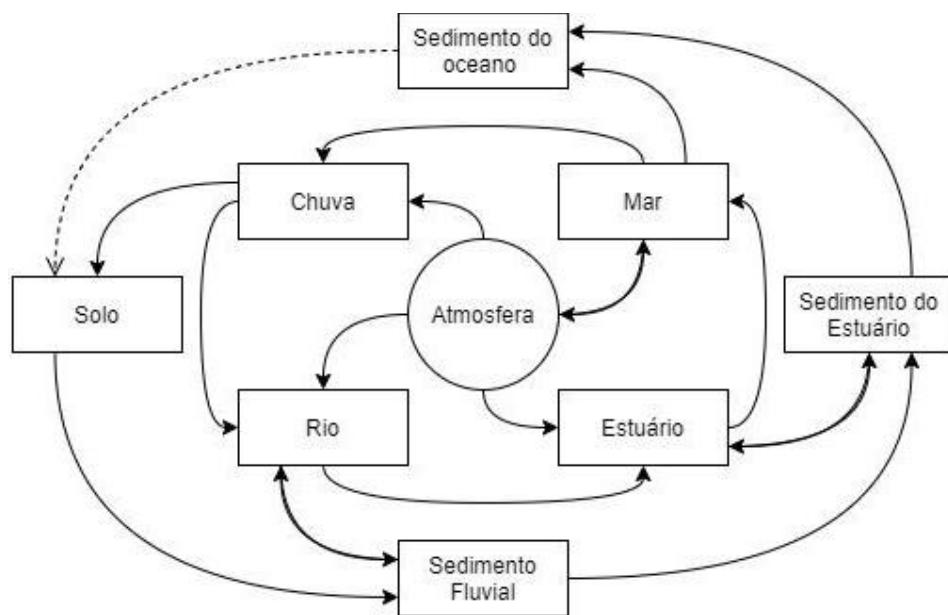
Termos como “metais potencialmente tóxicos”, “elementos potencialmente tóxicos”, “elementos traços” estão sendo empregado para substituir o termo “metais pesados”. De acordo com Pourret e Hursthous (2019), estudos ambientais publicados na revista *International Journal of Environmental Research and Public Health*, utilizam o termo “elementos potencialmente tóxicos” que, apesar de ser muito mais amplo, é menos ambíguo quanto a interpretações. Kasemodel *et al.* (2019), utilizaram o termo “metal potencialmente tóxico (MPT)” para Pb e Cd. Ainda hoje, não existe um padrão quanto ao melhor termo empregado, porém, nesta pesquisa, adotou-se metal potencialmente tóxico (MPT).

As primeiras pesquisas sobre os MPTs concentraram-se no fato de muitos deles serem essenciais para o metabolismo humano. Apenas em 1950 surgiram as primeiras pesquisas sobre a toxicidade e poluição gerada por os MPTs. Em 1992, durante a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento que aconteceu no Rio de Janeiro, surgiu uma discussão relativa às propriedades químicas e formas de estabilização dos MPTs (ADRIANO, 2001).

Segundo Campos (2010) os MPT estão presentes no meio ambiente desde a formação do planeta. Sendo disponibilizados a partir de processos naturais, como o intemperismo, erosão e atividade vulcânica, ou por atividades antrópicas, como a mineração (SOLOMONS; FÖRSTNER, 1984; MULLIGAN; YONG, 2004), porém, ações antrópicas acabam elevando as concentrações desses MPT nos diversos compartimentos ambientais (BAIZE; STERCKEMAN, 2001).

A água é um dos agentes que possibilita o intemperismo, pedogênese e transporte das partículas (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). A Figura 1 exibe o movimento dos MPT conforme o ciclo hidrológico.

Figura 1 - Movimento dos MPT ao longo do ciclo hidrológico



Fonte: Adaptado de Salomons e Förstner (1984)

A Figura 1 exibe a atmosfera no centro, indicando a influência exercida em todas as partes do ciclo biogeoquímicos dos metais. Já o anel mais interno representa os fenômenos naturais responsáveis pelo movimento dos MPTs em solução e as interações que eles podem realizar com os materiais particulados. Por fim, o anel externo constitui os locais onde as partículas são acumuladas durante o percurso no anel (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Os sedimentos agem como reservatório natural dos MPT, por vez, os portos e os estuários funcionam como armadilhas de sedimentos. Assim, durante o ciclo hidrológico, os metais tendem a se acumular permanentemente nessas formações. Porém, ressalta-se que esse acúmulo não significa que os metais são removidos do ciclo natural. A seta tracejada conectando “Sedimentos Oceânicos” e “Solo” fecha o ciclo, mantendo todas as partes conectadas (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). O rio Ribeira de Iguape, localizado no estado de São Paulo e Paraná, recebeu resíduos de mineração com altas concentrações de Pb, Cd, zinco (Zn), e outros metais e metaloides. Esses resíduos foram lançados no rio por mais de 50 anos e encontram-se associados aos sedimentos de fundo, tanto no rio Ribeira de Iguape como no sistema estuarino lagunar Iguape-Cananéia (GUIMARÃES, 2007).

Cada etapa do ciclo biogeoquímico possui uma escala de tempo própria que representa o tempo necessário para que o movimento dos metais ocorra de forma natural. Entretanto, as ações antrópicas, com navegações, mineração, queima de combustíveis fósseis, entre outras, perturbam os ciclos naturais de modo a aumentar significativamente a taxa de emissão dos MPTs (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984; MULLIGAN; YONG, 2004). Segundo Nriagu e Pacyna (1988) as ações antrópicas tornaram-se o elemento mais importante do ciclo biogeoquímico, pois é a partir das atividades antrópicas que os MPTs são devolvidos a etapas do ciclo nos quais eles estão mais biodisponíveis. Essas atividades são responsáveis pela adição de cerca de 1,16 milhões de toneladas de Pb e 30 mil toneladas de Cd por ano nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

Campos (2010) e Solomons Förstner e Mader (1995) relataram que os metais no solo apresentam três possibilidades de origem, sendo elas:

a) contaminação natural ou litogênica: refere-se a presença de metais oriundos de rochas que sofreram intemperismo e disponibilizaram os metais nos solos (COUTINHO, 2014; POLEMIO *et al.*, 1982; SOLOMONS; FÖRSTNER, 1984; SOLOMONS; FÖRSTNER; MADE, 1995; MULLIGAN; YONG, 2004), erosão e atividades vulcânicas (COUTINHO, 2014; POLEMIO *et al.*, 1982; SOLOMONS; FÖRSTNER, 1984; MULLIGAN; YONG, 2004).

b) contaminação antrópica: que é proveniente de atividades humanas, que removem os MPT de etapas do ciclo biogeoquímico em que eles estão mais estáveis e coloca-os em condições mais móveis (CAMPOS, 2010; SOLOMONS; FÖRSTNER; MADE, 1995). Como fontes de contaminação antrópicas, pode-se citar: deposição industrial direta no solo, utilização de insumos agrícolas (CAMPOS, 2010; COUTINHO, 2014; SOLOMONS; FÖRSTNER; MADE, 1995; XUE *et al.*, 2003), mineração (AL-KHASHMAN, 2004; OLIVEIRA-FILHO; MUNIZ, 2006; NASCIMENTO, 2020), beneficiamento de metais, fertilizantes (NASCIMENTO, 2020; OLIVEIRA-FILHO; MUNIZ, 2006), resíduos industriais, queima de combustíveis, entre outros (AL-KHASHMAN, 2004; TARLEY; ARRUDA, 2003).

Ou ainda, a contaminação por MPT pode ser classificada simultaneamente como antrópica e natural (CAMPOS, 2010; SOLOMONS; FÖRSTNER; MADE, 1995).

No solo, o comportamento desses metais, como a biodisponibilidade, depende de vários fatores, como reações complexas entre micro e macro cátions e ânions, entre outros compostos presentes no solo. Desta forma conclui-se que a concentração de um MPT não é o único fator importante para descrever a toxicidade do elemento (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; SOLOMONS; FÖRSTNER; MADER, 1995).

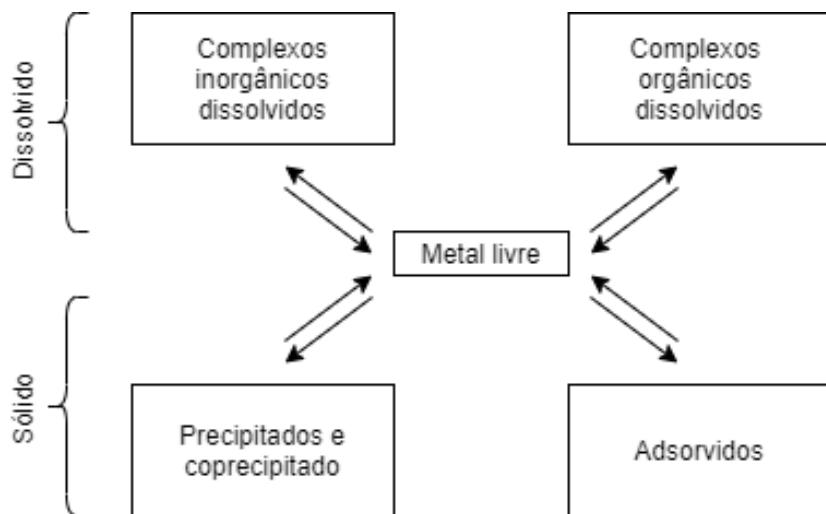
3.2. Fatores que Afetam a Biodisponibilidade dos MPT no Solo

O conceito de biodisponibilidade difere de autor para autor (NOLAN *et al.*, 2003). Peijnenburg *et al.* (1997) comentam que a biodisponibilidade é um mecanismo dinâmico, determinado pela capacidade de adsorção e dessorção do meio. De acordo com Naidu *et al.* (2000) a biodisponibilidade é definida como a fração do contaminante total na água e nas partículas de solo que estão disponíveis para o organismo receptor. Isso implica que há uma escala de absorção variando entre 0 e 100%, que depende da natureza dos organismos e das perturbações presentes no ambiente. Já Manjon *et al.* (2020) definem a biodisponibilidade como sendo a fração do composto que pode ser absorvida por um organismo vivo, sendo uma variável determinada por ensaios em animais. Para estes autores, a fração do metal presente na solução de solo que está disponível para absorção é chamada de bioacessível.

Para avaliar a toxicidade dos MPT faz-se necessário entender que, para ser tóxico, os contaminantes precisam encontrar-se de forma disponível para interagir com a fauna e flora. (SOLOMONS; MADER, 1995). Assim, a concentração do contaminante no solo não é a única variável responsável pela assimilação dos MPT pelos vegetais e animais (MAGNA; MACHADO; PORTELLA, 2011).

Sparks (2003) aponta que a biodisponibilidade dos elementos é regida por três principais mecanismos, sendo eles: a adsorção, dessorção e precipitação. A adsorção é definida como sendo a retenção de moléculas, tanto orgânica como inorgânica, na interfase sólido-líquido ou sólido-gás (MELO; ALLEONI, 2019). Na matriz do solo, ocorre uma remoção dos íons presentes na solução do solo e a fixação em partículas. Já a dessorção é o processo reverso, ou seja, ocorre a liberação dos íons antes adsorvidos nas partículas para a solução do solo (SPARKS, 2003). Por fim, a precipitação e dissolução são descritas por uma constante de equilíbrio chamada de produto de solubilidade (K_{ps}), que relaciona a quantidade de sólidos não dissolvidos e seus íons solubilizados (MELO; ALLEONI, 2019). A Figura 2 representa esse equilíbrio natural dos mecanismos que regulam a mobilidade e biodisponibilidade de íons presentes no solo.

Figura 2 - Especiação química dos MPT



Fonte: Adaptado de Solomons e Mader (1995)

Quando os compostos estão hidrolisados e dissolvidos a disponibilidade dos MPT tende a ser maior. De modo contrário, a precipitação ou adsorção torna os elementos menos disponíveis e móveis (SOLOMOS; MADER, 1995).

Melo e Alleoni (2019) explicam que, na prática, há uma grande dificuldade para distinguir o que é adsorção química da precipitação. Por isso é comum a utilização do termo “sorção” para nomear os dois processos de retenção dos íons da solução.

Os mecanismos de sorção são os responsáveis por controlar a biodisponibilidade dos elementos para a biota. Porém, o processo é complexo e dependente da heterogeneidade do solo. Assim, para compreender os mecanismos envolvidos, faz-se necessário entender primeiro a matriz do solo (BOSSO; ENZWEILER, 2008; MELO; ALLEONI, 2019; OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; RIEUWERTS *et al.*, 2006).

As principais propriedades do solo que interferem no comportamento do metal são: pH, a presença de argilas, a presença de matéria orgânica no solo (MOS) (RIEUWERTS, 1998; SOLOMONS; MADER, 1995), os hidratados e os óxidos, (SOLOMONS; MADER, 1995), potencial redox, CTC, competição com outros metais, ligações com ânions, as força iônica da solução de solo (OLIVEIRA; COSTA, 2004), as concentrações de cátions (cálcio - Ca, potássio – K e outros) e ligantes complexantes, como os sulfato, bicarbonato, cloreto, entre outros (ALLOWAY, 1995).

O pH consiste na concentração de prótons (H^+) presentes na solução que está em equilíbrio dinâmico com as superfícies das partículas do solo. Como esses cátions são atraídos para a superfície carregada negativamente, eles tendem a competir com o metal pelo sítio de ligação (PAGNANELLI *et al.*, 2003).

Normalmente, os MPT são menos disponíveis com a elevação do pH, isso pois, nessas condições ocorre a formação de precipitados, aumenta-se a adsorção por colóides do solo e os complexos formados entre metais e fração húmica ficam mais estáveis (ALLOWAY, 1995).

O potencial redox (Eh) influência na valência dos metais e no pH do solo. Quando predominam condições redutoras, observa-se uma diminuição no nível de oxigênio e de íons H⁺ livres, esse fenômeno gera Eh menor e resulta em um aumento do pH. Por conseguinte, tem-se a redução da disponibilidade dos MPT. Já em condições redutoras, é comum a ocorrência de sulfetos com baixa solubilidade, principalmente com os elementos zinco - Zn, níquel - Ni, Pb, Cd, cobre - Cu e estanho - Sn. (ALLOWAY, 1995).

A CTC de solo corresponde à densidade de cargas negativas encontradas nas superfícies dos coloides e nas cargas dos metais em solução ou em solo (ALLOWAY, 1995). Segundo Adriano (1986) a CTC de um solo, relaciona-se com a quantidade e tipo de argila, MO e dos óxidos de ferro - Fe, manganês - Mn e alumínio - Al.

Outro componente importante para a solubilidade dos MPT é a textura do solo, que depende das frações de areia (diâmetro (d) das partículas: 0,06 mm ≤ d < 2 mm), silte (0,002 mm ≤ d < 0,06 mm) e argila (d < 0,002 mm) (Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 7181, 1984). Geralmente, os MPT possuem mais afinidade de adsorção com as argilas, depois com o silte e por fim pela areia (RIEUWERTS *et al.*, 1998).

O acúmulo de MPT na fração argila está relacionado com a grande área de superfície para adsorção e a presença de minerais argilosos, MO, óxidos de Fe-Mn e sulfuretos (RIEUWERTS *et al.*, 1998). A adsorção dos íons metálicos pelas argilas, acontece através da troca iônica e adsorção específica. Esse processo ocorre através da adsorção de íons hidroxilas e posterior ligação entre os íons metálicos na argila (FARRAH; PICKERING, 1977).

De modo geral, as argilas comportam-se como coloides e apresentam cargas variáveis. Então, quando o pH da solução do solo é elevado, ocorre a remoção de prótons dos sítios de troca de minerais de frações argila, tornando a carga do solo negativa. Na presença de cargas negativas, há o aumento da repulsão entre coloides do solo e entre as moléculas iônicas, diminuindo a retenção de íons. Do mesmo modo, quando o pH diminui, a carga do solo torna-se positiva e as trocas aniônicas superaram as catiônicas (MELO; ALLEONI, 2019).

A MO acumula-se na superfície do solo devido, principalmente, a decomposição da serapilheira local. Ela é formada pela decomposição de plantas e animais, sendo uma mistura de compostos em vários graus de decomposição (CUNHA; MENDES; GIONGO, 2015). Essa influência é devido a configuração e liberdade de grupos fenólicos e carboxílicos, que criam sítios de adsorção capazes de formar complexos com os MPT (ADRIANO, 1986).

Mesmo estando presente no solo em pequenas quantidades (normalmente inferior a 5%) a MO possui grande importância para atenuação de contaminantes (MULLIGAN; YONG, 2004). A MO pode agir como quelante ou adsorvente de MPT (ADRIANO, 1986).

A MO apresenta diferentes concentrações de humus dependendo da sua formação. Essas moléculas possuem capacidade de conduzir corrente elétrica, isto é, caráter eletrolítico e são classificadas em: ácidas (-COO, -OSO₃, -OPO₃H), básicas (-NH³⁺, -N(R)³⁺, com R sendo um radical qualquer) e anfóteras (ácidos e básicos ao mesmo tempo). Para que ocorra a dissolução dos MPT é preciso ter uma composição eletrolítica e pH que favoreçam o processo (MELO; ALLEONI, 2019).

As substâncias húmicas contribuem para a geração de carga elétrica negativa, oriundas da dissociação de íons H⁺ de determinados grupos funcionais orgânicos (como os grupos carboxílicos e OH-fenólicos) (KYZIOL *et al.*, 2006). Ela é importante para a adsorção de MPT pois podem formar complexos entre os cátions metálicos e os grupos funcionais das substâncias húmicas (EVANS, 1989).

Os óxidos são substâncias binárias, em que um dos elementos é o oxigênio. Na solução, eles comportam-se como colóides e o desenvolvimento das cargas elétricas são dadas pela hidratação superficial, formando hidróxidos de superfície e associação/dissociação de prótons com os grupos OH disponíveis (BOLT, 1957 apud MELO; ALLEONI, 2019). Posteriormente, ocorre a formação das cargas superficiais. Os óxidos hidratados como os óxidos de Fe, Mn e Al, possuem efeito significativo sobre o comportamento dos MPT no solo (ALLOWAY, 1995).

A força iônica da solução possui grande importância, pois é ela que determina a carga superficial dos componentes e da fase líquida do solo. Em soluções nas quais as forças iônicas são mais elevadas, a tendência é ocorrer menos adsorção de íons, quando comparada a soluções em que a força iônica é menor. A força iônica é facilmente modificada através da lixiviação, aplicação de fertilizantes, e mesmo pela absorção de nutrientes feita pelas plantas (MELO; ALLEONI, 2019).

Há uma tendência de manter a eletroneutralidade do solo. Assim, as cargas negativas tendem a interagir com cátions da solução do solo sob forma de troca catiônica, formando uma ligação facilmente reversível (ALLOWAY, 1995), podendo ser facilmente trocáveis por outros cátions adsorvidos (EVANS, 1989).

O Quadro 1 exibe de forma geral a biodisponibilidade dos metais de acordo com as interações entre os elementos e os componentes do solo.

Quadro 1 - Mobilidade reativa e biodisponibilidade dos MPT de acordo com as interações destes com o solo

| Espécies metálicas e associações | Disponibilidade / mobilidade |
|---|-------------------------------------|
| Cátions simples ou complexados em fase de solução | Fácil |
| Troca catiônica em complexos orgânicos e inorgânicos | Médio |
| Compostos de metal precipitado nas partículas do solo | Após dissolução |
| Metais ligados ou fixado por matéria orgânica | Após decomposição |
| Metais ligados ou fixado por partículas de minerais | Após intemperismo e/ou decomposição |

Fonte: Adaptado de Solomons e Mader (1995)

Ressalta-se que, na solução do solo, as partículas encontram-se rodeadas por moléculas de água que, por ser dipolar, é capaz de interagir com a superfície dos coloides e assim impedir o contato dos íons com as superfícies adsorventes, diminuindo o processo de sorção dos íons (MELO; ALLEONI, 2019).

A quantidade média mundial de MPT presentes nos solos está listada na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores médios da concentração de MPT no solo

| Metal | Concentração média – mg kg ⁻¹ | Referência |
|-------|---|--|
| As | 2 | Wedepohl (1995) |
| Ba | 668 | Wedepohl (1995) |
| Cd | 0,102 | Wedepohl (1995) |
| | 1* | Fadigas <i>et al.</i> (2006) |
| | 0,1 | Kabata-Pendias (2011) |
| Co | 11,6 | Wedepohl (1995) |
| | 5* | Fadigas <i>et al.</i> (2006) |
| Cr | 35 | Wedepohl (1995) |
| | 36* | Fadigas <i>et al.</i> (2006) |
| | 100 | Kabata-Pendias (2011) |
| Cu | 14,3 | Wedepohl (1995) |
| | 20 - 30 | Baker e Senft (1995) |
| | 8* | Fadigas <i>et al.</i> (2006) |
| | 55 | Kabata-Pendias (2011) |
| Hg | 0,056 | Wedepohl (1995) |
| Ni | 18,6 | Wedepohl (1995) |
| | 14* | Fadigas <i>et al.</i> (2006) |
| Pb | 17 | Wedepohl (1995) |
| | 15 | Kabata-Pendias (2011) |
| Sb | 0,31 | Wedepohl (1995) |
| Sn | 2,5 | Wedepohl (1995) |
| Sr | 316 | Wedepohl (1995) |
| Zn | 52 | Wedepohl (1995) |
| | 20* | Fadigas <i>et al.</i> (2006) apud Adriano (1986) |
| | 70 | Kabata-Pendias (2011) |

*média formada pelas amostras de horizontes A e B de solos brasileiros, extraídos com água régia (mistura 3:1 de HCl:HNO₃).

Fonte: Kasemodel, 2017

A contaminação por MPT consiste em um grave problema ambiental devido a persistência destes elementos ao longo do tempo (BERTOLI *et al.*, 2011; MC BRIDE, 1995) podendo adquirir caráter tóxico e bioacumulativo para a fauna e flora (BERTOLI *et al.*, 2011; YOON *et al.*, 2006).

Algumas plantas cultivadas em locais contaminados comportam-se como agente de transferência dos contaminantes presentes nos solos para os níveis mais elevados da cadeia trófica. Garcia *et al.* (1979) estudaram a assimilação de 7 metais por plantas, e concluíram que

as espigas, cascas, caule superior e inferior geralmente não apresentaram excesso de metais assimilados. Porém, o autor aponta que as folhas e as raízes registraram concentração de metais elevadas.

De acordo com Puga (2015), a preocupação ambiental relacionada a áreas contaminadas com MPT é agravada quando esses metais entram na cadeia alimentar. Isso pois, quando absorvidos em elevadas concentrações, podem ser tóxicos ao ecossistema. Assimilado pelos seres vivos, os MPT formam complexos com grupos funcionais das enzimas, prejudicando a combinação com membranas celulares, o que impede o transporte de substâncias essenciais, como os íons Na^+ e K^+ (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Além disso, destaca-se que a toxicidade dos MPT nos seres humanos depende das vias de exposição (ingestão, inalação ou cutânea), nível de exposição (intensidade e duração), forma na qual o MPT se encontra e da toxicidade que ele apresenta (PLUMLEE; ZIEGLER, 2005).

Dada a problemática dos MPT no meio ambiente, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) estipula valores orientadores para solo e água subterrânea. Os valores referentes a contaminação por inorgânicos, como os metais estudados, estão dispostos na Tabela 2. Esses dados foram revisados em 2021, sendo aprovados pela Decisão de Diretoria n° 125/2021/E.

Tabela 2 - Valores padrões de contaminação por substância inorgânicas e padrão de qualidade do solo e água subterrânea

| Substância | CAS Nº | Solo (mg kg^{-1} peso seco) | | | | | | Água Sub. ($\mu\text{g L}^{-1}$) | |
|-----------------------------|------------|---------------------------------------|-----|----------|-------------|----------------------|--------------|------------------------------------|--|
| | | VRQ | VP | VI | | | | | |
| | | | | Agrícola | Residencial | Industrial | | | |
| INORGÂNICOS | | | | | | | | | |
| Antimônio ⁽¹⁾ | 7440-36-0 | <0,5 | 2 | 5 | 10 | 25 | 6 | | |
| Arsênio ⁽¹⁾ | 7440-38-2 | 3,5 | 15 | 35 | 55 | 150 | 10 | | |
| Bário | 7440-39-3 | 75 | 120 | 500 | 1300 | 7300 | 700 | | |
| Boro | 7440-42-8 | - | - | - | - | - | 2400 | | |
| Cádmio | 7440-43-9 | <0,5 | 1,3 | 3,6 | 14 | 160 | 3 | | |
| Chumbo | 7439-92-1 | 17 | 72 | 150 | 240 | 4400 | 10 | | |
| Cobalto ⁽¹⁾ | 7440-48-4 | 13 | 25 | 35 | 65 | 90 | 70 | | |
| Cobre ⁽²⁾ | 7440-50-8 | 35 | 60 | 760 | 2100 | 10000 ^(a) | 2000 | | |
| Crômio total ⁽¹⁾ | 7440-47-3 | 40 | 75 | 150 | 300 | 400 | 50 | | |
| Crômio hexavalente | 18540-29-9 | - | - | 0,4 | 3,2 | 10 | - | | |
| Mercúrio | 7439-97-6 | 0,05 | 0,5 | 1,2 | 0,9 | 7 | 1 | | |
| Molibdênio | 7439-98-7 | <4 | 5 | 11 | 29 | 180 | 30 | | |
| Níquel ⁽²⁾ | 7440-02-0 | 13 | 30 | 190 | 480 | 3800 | 70 | | |
| Nitrato (como N) | 14797-55-8 | - | - | - | - | - | 10000 | | |
| Prata ⁽¹⁾ | 7440-22-4 | 0,25 | 2 | 25 | 50 | 100 | 50 | | |
| Selênio | 7782-49-2 | 0,25 | 1,2 | 24 | 81 | 640 | 40 | | |
| Zinco | 7440-66-6 | 60 | 86 | 1900 | 7000 | 10000 ^(a) | 1800 | | |

VRQ - Valor de Referência de Qualidade; VP - Valor de Prevenção; VI - Valor de intervenção.

Fonte: CETESB, 2021

A resolução CONAMA N°420, de dezembro de 2009, faz um compilado dos valores elaborados pela CETESB e estabelece que, cada estado da federação, deve individualmente, elaborar novos valores orientadores de qualidade de solo, levando em consideração as características específicas da região, o conjunto de solos, clima, relevo e litologia local (BRASIL, 2009), conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores padrões de contaminação por substâncias inorgânicas e padrão de qualidade do solo e água subterrânea

| Substâncias | CAS nº | Solo (mg kg^{-1} de peso seco) (1) | | | | | Água Subterrânea ($\mu\text{g L}^{-1}$) | |
|--------------------|-----------|--|-----------|----------------|-------------|------------|---|--|
| | | Referência de qualidade | Prevenção | Investigação | | | | |
| | | | | Agrícola APMax | Residencial | Industrial | | |
| Inorgânicos | | | | | | | | |
| Alumínio | 7429-90-5 | E | - | - | - | - | 3500** | |
| Antimônio | 7440-36-0 | E | 2 | 5 | 10 | 25 | 5* | |
| Arsênio | 7440-38-2 | E | 15 | 35 | 55 | 150 | 10* | |
| Bário | 7440-39-3 | E | 150 | 300 | 500 | 750 | 700* | |
| Boro | 7440-42-8 | E | - | - | - | - | 500 | |
| Cádmio | 7440-48-4 | E | 1,3 | 3 | 8 | 20 | 5* | |
| Chumbo | 7440-43-9 | E | 72 | 180 | 300 | 900 | 10* | |
| Cobalto | 7439-92-1 | E | 25 | 35 | 65 | 90 | 10 | |
| Cobre | 7440-50-8 | E | 60 | 200 | 400 | 600 | 2000* | |
| Cromo | 7440-47-3 | E | 75 | 150 | 300 | 400 | 50* | |
| Ferro | 7439-89-6 | E | - | - | - | - | 2450** | |
| Manganês | 7439-96-5 | E | - | - | - | - | 400** | |
| Mercúrio | 7439-97-6 | E | 0,5 | 12 | 36 | 70 | 1* | |
| Molibdênio | 7439-98-7 | E | 30 | 50 | 100 | 120 | 70 | |
| Niquel | 7440-02-0 | E | 30 | 70 | 100 | 130 | 20 | |
| Nitrato (como N) | 797-55-08 | E | - | - | - | - | 10000* | |
| Prata | 7440-22-4 | E | 2 | 25 | 50 | 100 | 50 | |
| Selênio | 7782-49-2 | E | 5 | - | - | - | 10* | |
| Vanádio | 7440-62-2 | E | - | - | - | 1000 | - | |
| Zinco | 7440-66-6 | E | 300 | 450 | 1000 | 2000 | 1050** | |

E - a ser definido pelo Estado.

* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria n° 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 3).

** Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução. Diferem dos padrões de aceitação para consumo humano definidos na Portaria no 518/2004 do Ministério da Saúde e dos valores máximos permitidos para consumo humano definidos no Anexo I da Resolução CONAMA no 396/2008.

Fonte: Adaptado do CONAMA, 2009

3.3. Cádmio (Cd)

Quase sempre divalente, o Cd é um metal macio, com coloração branco prateado, dúctil, brilhante, eletropositivo e com peso molecular de $112,4 \text{ g mol}^{-1}$ (ADRIANO, 2001). Em condições naturais o Cd provém de processos como a erosão, atividades vulcânicas e

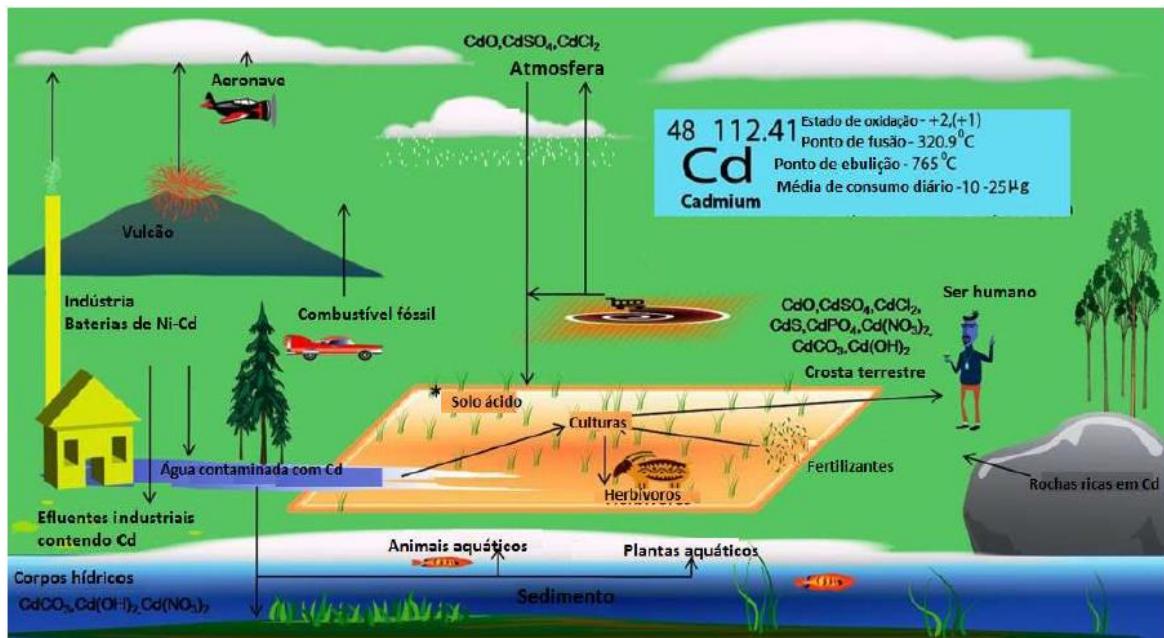
incêndios florestais (CETESB, 2020a) e seu composto mais comum na natureza é o sulfeto de Cd (CdS), mas este metal também forma hidróxidos e íons complexos com amônia ($\text{Cd}(\text{NH}_3)$), cianeto ($\text{Cd}(\text{CN})$), entre outros (ADRIANO, 2001). Na crosta terrestre o Cd ocorre associado a outros metais como o Zn, Cu e o Pb (NAKA, 2018).

No solo, a concentração de Cd depende da composição das rochas mães. Para solos derivados de rochas sedimentares estima-se concentrações entre 0,30 e 11,0 mg kg^{-1} . Já para solos oriundos das rochas metamórficas, pressupõe-se concentrações entre 0,1 e 1,0 mg kg^{-1} . Por fim, para solos provenientes de rochas ígneas as concentrações variam entre 0,1 e 0,3 mg kg^{-1} (ADRIANO, 2001). Nas rochas sedimentares o Cd está presente nos xistos carbonáceos formados em condições redutoras e em wurtzita (ZnS). Em menores quantidades, ele pode ser encontrado na galena tetraédrica e em outros sulfetos e sulfatos (ADRIANO, 1986). Na solução de solo, com $\text{pH} < 6$, o Cd encontra-se como Cd^{2+} livre, já em pH entre 6 e 8,2, o Cd está como carbonato de Cd (CdHCO_3^+ e CdCO_3^0), em pH variando entre 8,2 e 10, prevê-se que praticamente todo o Cd existirá como complexo de carbonato neutro CdCO_3^0 , CdSO_4^0 , CdHCO_3^+ , CdCl^+ e CdOH^- (ADRIANO, 2001).

Desde a sua descoberta, o Cd vem sendo utilizado em diversas aplicações na indústria. Segundo CETESB (2020a) e Adriano (2001), o Cd é muito aplicado como anticorrosivo em aço galvanizado, em componentes eletrônicos, baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd), pigmentos, estabilizador para produtos de PVC, recobrimento de produtos não-ferrosos e ferrosos, fotografias, litografias, cura da borracha, fungicidas, entre outros.

As fontes antropogênicas que liberam o Cd para natureza na forma disponível são: atividade de mineração, combustíveis fósseis, cimentos, fertilizantes, produção, consumo e disposição final de produtos cujo Cd está na composição. O Cd também é produzido como um subproduto da mineração de Zn, Pb, Cu, entre outros, e acaba retornando ao ambiente em conjunto com a disposição dos resíduos de mineração (ADRIANO, 2001; CETESB, 2020a). De acordo com Kasemodel *et al.* (2019), as escórias de fundição abandonadas nas proximidades da antiga usina de beneficiamento na região do Vale do Ribeira, continham Cd, este metal contaminou o solo, sendo este considerado disponível para a biota local. A Figura 3 representa as fontes de emissão e os depósitos do Cd.

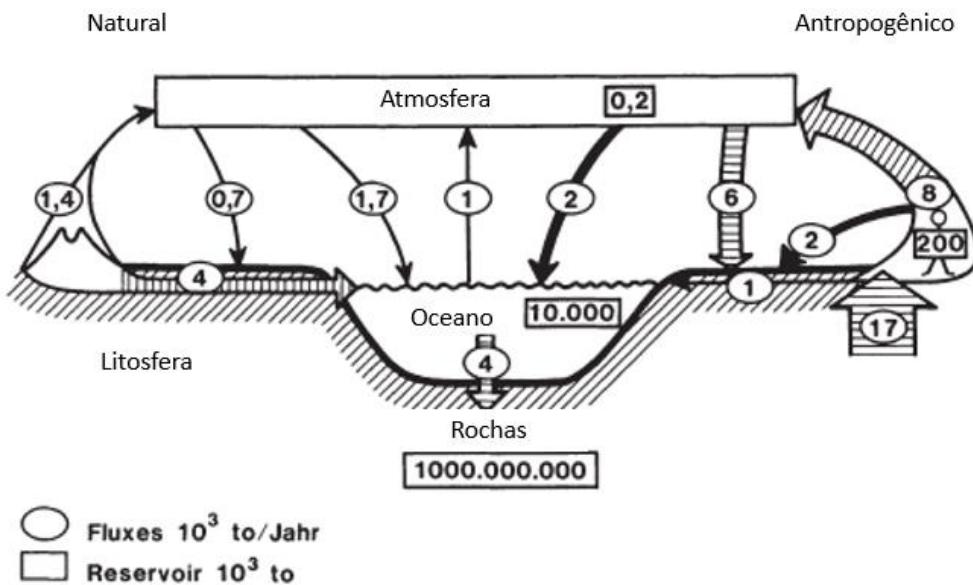
Figura 3 - Fontes de emissão de Cd no ambiente



Fonte: Adaptado de COSTA (2015)

Segundo Salomons e Förstner (1984), estima-se que as emissões de Cd para a atmosfera a partir de ações antrópicas são mais de 5 vezes maiores que o fluxo natural, como indicado na Figura 4.

Figura 4 - Comparação entre o ciclo biogeoquímico do Cd de forma natural e com intervenção humana



Fonte: Adaptado de Salomons e Förstner (1984).

Devido a essa amplitude de usos e as intervenções antrópicas, o Cd retorna antecipadamente para a água e solo, e pode ser transportado por grandes distâncias no ambiente, tornando-se comum a exposição da fauna e da flora a esse metal (NAKA, 2018).

Segundo Adriano (2001), mesmo o comportamento do Cd sendo muito estudado nos ecossistemas, as informações sobre o destino deste metal no ambiente ainda são limitadas. De acordo com Costa (2015) o Cd existe no ambiente no estado oxidado (+2), e o elemento não realiza reação de oxirredução. Na água, ele torna-se solúvel e é facilmente transportado, já em formas insolúveis o metal é adsorvido no sedimento. Também se sabe que, em locais onde os metais estão presentes em níveis de fundo, encontra-se o Cd na forma residual, ou seja, principalmente associado aos metais primários. Bem como nos solos contaminados, ele ocorre normalmente na forma de óxidos e carbonatos (Adriano, 2001). A Tabela 4 mostra as concentrações de Cd em diferentes formas para distintos solos estudados, de acordo com Adriano (2001).

Tabela 4 - Formas que o Cd é encontrado em solos e sedimentos contaminados (extração sequencial)

| Formas ^a | Amostras ^b | | | |
|-----------------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | Solo A | Solo B | Solo C | Sedimento |
| Trocável | 6,56 ± 0,42 ^c | 14,0 ± 0,21 | 6,18 ± 0,21 | 16,8 ± 0,4 |
| Carbonato | 2,92 ± 0,20 | 14,7 ± 0,1 | 1,19 ± 0,10 | 17,9 ± 0,7 |
| Óxido de Fe-Mg | 5,70 ± 0,37 | 9,16 ± 0,23 | 2,80 ± 0,08 | 10,8 ± 0,8 |
| Orgânico | 0,37 ± NS ^d | 0,73 ± 0,07 | 0,39 ± 0,06 | 0,25 ± 0,01 |
| Residual | 3,85 ± 0,20 | 4,50 ± 0,02 | 2,93 ± 0,1 | 3,64 ± 0,04 |

^a Os reagentes utilizados na extração sequencial foram: 1 M MgCl₂ (pH 7), 1 M NaOAc (pH 5), 0,04 M NH₂OH, HCl em 25% HOAc, (0,02 M HNO₃ + H₂O₂ + 3,2 M NH₄OAc em 20% HNO₃), e finalmente (concentrado de HF + concentrado HClO₄) para as seguintes frações: trocáveis, carbonatos, óxidos e Fe-Mn, matéria orgânica, sulfetos e residual, respectivamente.

^b O solo A era um solo superficial coletado ao raio de 1 km de uma fundição de Cu. Os solos B e C eram solos de superfície de locais de disposição de lodo de esgoto e o sedimento era uma amostra contaminada.

^c Valores são médios ± SD (n = 4).

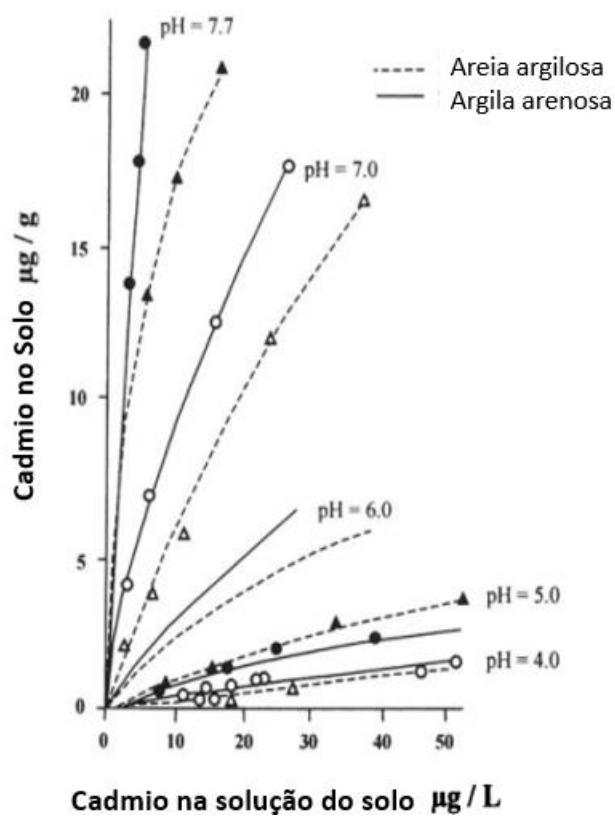
^d Não significantes, mas não 0.

Fonte: Adaptado de Adriano (2001)

Como já apontado, a concentração na qual o Cd é encontrado no ambiente depende dos processos de formação dos solos (COSTA, 2015). Além disso, várias propriedades do solo influenciam o comportamento químico desse MPT, alterando também a biodisponibilidade deste para as plantas (KASSEMODEL, 2017). Características como pH,

força iônica, CTC, soluções presentes, como NaClO_4 , NaCl , Na_2SO_4 , determinam a biodisponibilidade do Cd. Por exemplo, pesquisas mostram que a adsorção do Cd em solos calcários é menor do que em solos ácidos com igual concentração de Cd nas soluções de solo. Em solos com concentração de cloreto, espera-se que ocorra a complexação do Cd^{2+} com o Cl^- formando, por exemplo, o CdCl_2 , porém, conforme o sal tem sua concentração aumentada, a tendência é diminuir a capacidade de absorção do Cd. Ainda, a adsorção do Cd no solo pode relacionar-se com a textura do substrato (Adriano, 2001), como mostrado na Figura 5.

Figura 5- Disposição do Cd em solução e no solo de acordo com a textura e pH do substrato



Fonte: Adaptado de Adriano (2001)

Quando o Cd está fortemente oxidado, ele tende a formar minerais como o CdO e CdCO_3 e ser acumulado nos fosfatos (KABATA-PENDIAS, 2011).

Outro fator que influencia a forma como o Cd encontra-se no solo, é a presença de íons concorrentes, como o Ca^{2+} e Zn^{2+} , H^+ . Esses íons competem com o Cd por sítios de ligação dos compostos do solo, provocando a dessorção do Cd (ADRIANO, 2001).

Além dos processos de adsorção, há a precipitação , que também é responsável por controlar o nível de Cd nos solos. Quando o Cd está em altas concentrações, em solos arenosos, com baixa CTC, baixo teor de matéria orgânica e alcalinos, ocorre a precipitação de

CdCO_3 , porém, na presença de carbono orgânico, a coprecipitação pode deixar de ocorrer e assim a remoção do metal pode ser reduzida (ADRIANO, 2001).

O Cd em solos possui efeito tóxico a partir de baixas concentrações quando comparada a outros metais (ADRIANO, 2001). Segundo Bingha e Page (1975, apud ADRIANO, 2001) uma concentração de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd provocou redução de 50% no crescimento de beterraba, feijão e nabo cultivados no campo. De modo geral, a absorção de Cd pelas plantas geralmente é maior em solos ácidos, quando comparada a solos básicos. Isso ocorre pois, em meio ácido, há a competição dos íons Ca^{2+} e Cd^{2+} na superfície da raiz.

A fitotoxicidade do Cd para as plantas, deve-se a interferência nos processos metabólicos das espécies. A toxicidade do Cd nas lavouras pode ocasionar efeito semelhante a clorose de Fe, necrose, murcha, coloração vermelho alaranjada nas folhas e redução do crescimento, retardo do crescimento da raiz, suberização, diminuição da condutividade hidráulica da água na raiz, interferência na absorção e translocação de nutrientes, diminuição do teor de clorofitas, diminuição dos estômatos, entre outros (Lagriffoul *et al.*, 1998 apud ADRIANO, 2001).

Já as toxicidades ocasionadas a fauna terrestre geram: anemia, desenvolvimento de gônadas retardado, articulações aumentadas, pele escamosa, danos ao crescimento, entre outros. Pesquisas realizadas nos Estados Unidos, mostraram que veados de cauda branca que viviam próximos a uma fundição de Zn em Palmerton, tiveram mortes associadas à presença de metais nos rins (ADRIANO, 2001)

Nos seres humanos, a contaminação pelo Cd se dá, principalmente, pela ingestão dos agros hortifrutísis e culturas alimentares, como a ingestão de carnes contaminadas. Segundo Adriano (2001), a ingestão de Cd por uma população varia de acordo com os hábitos alimentares e níveis de Cd nos resíduos de cada país.

Quando ocorre a inalação por longo período e/ou a exposição oral ao Cd, como a ingestão, o elemento tende a prejudicar o funcionamento dos rins, causando, por exemplo, a proteinúria, diminuição na taxa de filtração glomerular, aumento da formação de pedras nos rins (ATSDR, 1992 apud ADRIANO 2001), também podem ser observados danos aos pulmões, com o desencadeamento de bronquiolite e enfisema pulmonar (ADRIANO, 2001).

De modo geral, a exposição humana ao metal pode gerar efeitos deletérios e afetar os sistemas: cardiovascular, gastrointestinal, neurológico, renal, reprodutivo e respiratório, prejudicando o desenvolvimento dos órgãos. Em órgãos em desenvolvimento, o Cd é considerado um poderoso cancerígeno (ATSDR, 2012).

3.4. Chumbo (Pb)

Com coloração cinza-azulado o Pb possui massa atômica de $207,2\text{ g mol}^{-1}$. Na crosta terrestre este metal ocorre em pequenas quantidades, normalmente associada a minérios como o minério de Zn. Na indústria o Pb é muito utilizado na forma de metal (puro ou ligado a outros metais), ou como compostos químicos (como na forma de óxidos). Na forma metálica o Pb é utilizado em indústrias químicas em soldas, lâminas de proteção contra raios X, revestimento na indústria automobilística, entre outros. Na forma de óxidos, o Pb é usado em placas de baterias elétricas, esmaltes, vidros, tintas e borracha. Também, em forma de sal, o Pb compõe base de tintas e pigmentos (CETESB, 2020b).

No ambiente terrestre as origens do Pb são classificadas como primárias e secundárias. A primária está ligada aos minerais, sua forma natural é a galena (PbS), mas também é comumente associado a minerais como o anglesita (PbSO_4), cerussita (PbCO_3), piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_{33}\text{Cl}$), entre outros. Já o Pb secundário, é proveniente do decaimento do urânio (U) e do tório (Th) (KABATA-PENDIAS, 2011).

Na atmosfera, o Pb é encontrado em forma de partículas e é facilmente depositado, mas as partículas menores podem ser transportadas por longas distâncias (CETESB, 2020b). Segundo Kabata-Pendias (2011) o conteúdo médio de Pb na crosta terrestre é de 15 mg kg^{-1} , mas as camadas superiores são mais contaminadas por este metal devido a deposição atmosférica. Esse autor complementa que, as distribuições do Pb nos perfis do solo não são uniformes, assim observa-se a tendência de associação do Pb com hidróxidos, principalmente o de Fe e o de Mn. De acordo com Silva e Vitti (2008), os latossolos costumam apresentar cerca de 30 a 40% do Pb presentes no solo ligado a óxidos de Fe e Al.

Mesmo sem participar de nenhuma função metabólica essencial aos seres humanos, o Pb é o metal não ferroso mais manipulado industrialmente (CAPITANI, 2009; SOUZA, TAVARES, 2009). Essa manipulação é responsável por contaminar o meio ambiente e expor os seres humanos a este metal, seja por ingestão ou inalação.

As principais ações antropogênicas que emitem o Pb são as fundições, as fábricas e os aditivos presentes na gasolina (que hoje são proibidos). Além disso, esse metal é muito emitido na água, através de efluentes industriais, principalmente das empresas que realizam o tratamento do aço e ferro (siderúrgicas). Entretanto, também é comum a presença de Pb na água da torneira, isso pois, há a presença do metal em soldas, tubulações e acessórios de conexão, entre outros. Dependendo do pH, temperatura, teor de cloro, tempo de permanência

da água no canal e oxigênio dissolvido, podem ser liberadas maiores ou menores concentrações de Pb na solução (CETESB, 2020b).

O Pb está presente em cosméticos, tinturas de cabelo, remédios caseiros, bijuterias, armas de fogo, cigarros, entre outros. Nos cigarros estima-se uma concentração entre 2,50 e 12,20 µg/cigarro, na qual aproximadamente 2-6% podem ser inaladas pelo fumante. A exposição da população ao Pb se dá, principalmente, por vias orais ou inalatórias (CETESB, 2020b). Principalmente através de alimentos, água, ar, tintas e solos (CAPITANI, 2009). Estudos apontam que 80% do Pb no organismo é proveniente da ingestão de alimentos, sujeiras e poeiras cujo metal está presente (CETESB, 2020b).

No corpo humano, o Pb é transportado principalmente na forma complexada com a hemoglobina (PLUMLEE; ZIEGLE, 2005), sendo distribuído para órgãos como os rins, cérebro, ossos, fígados (CAPITANI, 2009; CETESB, 2020b; PLUMLEE; ZIEGLE, 2005; SOUZA; TAVRES, 2009;), dentes, pulmões e baço (PLUMLEE; ZIEGLE, 2005). Essa assimilação pode gerar danos no sistema neurológico, hematológicos, gastrintestinal, cardiovascular, reprodutor e renal. De acordo com Plumlee e Ziegler (2005) a toxicidade do Pb é devido à competição exercida com o Ca, substituindo-o em vários processos metabólicos.

A longo prazo, também podem ser observados o aumento da pressão sanguínea. Mulheres grávidas, quando expostas à altas concentrações de Pb, podem sofrer aborto espontâneo, parto natimorto, nascimento prematuro e baixo peso ao nascer (CAPITANI, 2009; CETESB, 2020b; SOUZA; TAVRES, 2009).

Exposições agudas ao Pb, como exposição em altas concentrações inalatórias de fumo e poeira por um curto período de tempo (semanas ou poucos meses) pode ocasionar anemia, cólicas abdominais de difícil controle, constipação, anorexia, vômitos (CAPITANI, 2009; CETESB, 2020b; SOUZA; TAVRES, 2009), encefalopatia aguda, insuficiência renal e desconforto gastrointestinal grave. Pode-se também afetar as funções neurocomportamental, diminuindo o desenvolvimento motor de crianças (ATSDR, 2007; PLUMLEE; ZEIEGLE, 2005). Ainda em concentrações acima de $10\mu\text{g dL}^{-1}$ no sangue, o Pb pode prejudicar a assimilação da vitamina D (CETESB, 2020b).

Capitani (2009) explica que esses sintomas estão associados a sinais de acometimento do sistema nervoso central, compondo quadro de encefalopatia de graus variados. Por esse motivo, é possível associar a contaminação de Pb com sintomas de cefaleia, tontura, perda de memória recente, ansiedade, depressão, irritabilidade, entre outros. Quando atingindo o sistema neuromuscular observa-se dores musculares generalizadas, fraquezas musculares e

dores articulares. Em concentrações menores, associa-se a presença de Pb com danos neurológicos e alterações comportamentais, diminuição da atenção, comportamento antissocial e problemas na aprendizagem (CETESB, 2020).

No solo, a maior parte do Pb sofre adsorção a MO e fica retido no solo, assim, o elemento é pouco transportado para águas superficiais e subterrâneas (KABATA-PENDIAS, 2011). Há evidências que a MO formam quelatos de baixa solubilidade com o Pb, reduzindo o Pb na forma trocável (Pb^{2+}) (KABATA-PENDIAS, 2011; SILVA; VITTI, 2008).

Como os outros MPT, o transporte do Pb depende da disponibilidade do metal, pH, quantidade e tipo de MO, óxidos de Fe, trocas iônicas, composição mineral e presença de colóides inorgânicos (SILVA; VITTI, 2008). Segundo Chardon *et al.* (2008) em ambientes com pH elevado ($> 6,0$) o Pb é absorvido pela superfície do feldspato por processos de troca catiônica.

Em solos com um grande teor de MO e pH variando entre 6 e 8, o metal tende a formar complexos insolúveis. Já em solos com menor quantidade de MO e mesma faixa de pH, é comum a formação de precipitado com carbono e fosfato, ou a formação de óxidos hidróxidos. Em pH na faixa de 4 e 6, os complexos de Pb tendem a ser solúveis, sendo mais fácil a percolação e a adsorção por plantas.

Por fim, o movimento vertical do Pb por lixiviação é muito lento em condições naturais, sendo mais ágil em condições de elevada acidez (LI *et al.*, 2013).

3.5. Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica do material orgânico na ausência tanto parcial como total de um agente oxidante. Ela também pode ser realizada em um ambiente com concentração de oxigênio capaz de impedir a gaseificação intensa do material orgânico (VIEIRA *et al.*, 2011).

Acredita-se que, durante a pirólise da biomassa ocorre a formação de: água por desidratação; ácido acético pela eliminação de grupos acetila anteriormente ligado a xilose; de ácido fórmico, oriundo de grupos carboxílicos do ácido urônico; e de metanol, proveniente de grupos metoxilas presentes também no ácido urônico (GUEDES, 2010)

Comparado a outros processos, a pirólise é de extrema importância pois gera produtos, com valor comercial agregado, podendo ser utilizados, por exemplo, como combustíveis (VIEIRA, 2011). Através da pirólise da biomassa são produzidas três partes: a sólida (carvão ou cinza), líquida (bióleo) e gás (biogás, gás de síntese) nos quais a proporção formada varia

de acordo com as condições em que a reação ocorre (MANGRICH; MAIA; NOVOTNY, 2011).

Dependendo da taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e gasosa e dos produtos desejados a pirólise pode ser classificada como pirólise convencional, também conhecida como *slow pyrolysis* e em pirólise rápida (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Além disso, pode-se subdividir a pirólise em: carbonização, convencional, rápido, flash-líquido, flash-gás, ultra, vácuo, hidro-pirólise e metano-pirólise (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A Tabela 5 mostra os critérios adotados para realização de cada tipo de pirólise.

Tabela 5 – Métodos de Pirólise e suas variações

| Tecnologias de pirólise | Tempo de residência | Taxa de aquecimento | Temperatura (°C) |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Carbonização | dias | Muito baixa | 400 |
| Convencional | 5 - 30 min | Baixa | 600 |
| Rápida | 0,5 - 5 s | Muito alta | 650 |
| Líquido instantâneo ^a | < 1 s | Alta | < 650 |
| Gasosa instantânea ^b | < 1 s | Alta | < 650 |
| Ultra pirólise ^c | < 0,5 | Muito Alta | 1000 |
| Vácuo | 2 - 30 s | média | 400 |
| Hidro-pirólise ^d | < 10 s | Alta | < 500 |
| Meta-nopirólise ^e | < 10 s | Alta | > 700 |

^a Líquido instantâneo: é o líquido obtido da pirólise rápida realizada em tempo < 1s. ^b Gasosa instantânea: material gasoso obtido da pirólise rápida em um tempo < 1s. ^c Ultra pirólise: pirólise com taxa de degradação muito alta. ^d hidro-pirólise: pirólise com água. ^e metano-pirólise: pirólise com metanol.

Fonte: MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006

A pirólise lenta é uma técnica antiga utilizada principalmente para a produção de biocarvão, isto é, a parte sólida da pirólise. Nesse processo, as fases de vapor podem continuar reagindo um com os outros, com a parte sólida e com o líquido, ou podem ser eliminadas conforme ocorre a produção de gases. Além disso, a matéria prima pode ser aquecida de forma constante, ou lentamente (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Na pirólise rápida, a biomassa é rapidamente aquecida na ausência de oxigênio. Durante o processo, a biomassa se decompõe e gera vapores e carvões. Posteriormente é feito o resfriamento do vapor, promovendo a formação de um líquido marrom escuro, composto por óleo combustível (bio-óleo). Essa pirólise forma em torno de 60-15% em peso de bio-óleo

líquido, 15- 25% de biocarvão e 10 - 20% de gases não condensáveis. Assim, nenhum resíduo é produzido (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

3.6. Biocarvão

O biocarvão, do inglês “*biochar*” é produzido pela pirólise da biomassa, isto é, o aquecimento de matéria em condições reduzidas de oxigênio. Na combustão comum, é possível reter cerca e 2 a 3% de carbono presente na biomassa sob a forma de cinzas. Já a pirólise, possibilita uma retenção de aproximadamente 50% de carbono no produto gerado. Além disso, a pirólise, mesmo em temperaturas consideradas baixas (entre 300°C e 500°C) é capaz de produzir estruturas muito mais resistentes à degradação pelos microrganismos quando comparada ao material original. Assim os materiais orgânicos que, rapidamente seriam degradados, liberando dióxido de carbono (CO₂) e outros gases para a atmosfera, são transformados em biocarvão e terão tempo de degradação muito mais lenta, criando um estoque de carbono de longo prazo (MANGRICH; MAIA; NOVOTNY, 2011).

A estabilidade adquirida pelo carbono durante a pirólise é gerada através da formação de estruturas internas estáveis e estrutura periférica reativa, possuindo diferentes grupos químicos capazes de interagir com as substâncias orgânicas, água, e nutrientes presentes no solo (MANGRICH; MAIA; NOVOTNY, 2011). O esqueleto mineral e de carbono formado por esse processo mantém a porosidade e estrutura do material original (DOWNIE *et al.*, 2009; EMBRAPA, 2019), possibilitando o emprego do biocarvão como adsorvente de MPT, bem como o melhoramento da qualidade do solo (EMBRAPA, 2019; SEVERO, 2019).

A redução de massa durante o processo de pirolise ocorre principalmente devido à formação de compostos orgânicos voláteis, gerando grande redução de volume. De acordo com a EMBRAPA (2019), os teores de cinza de um biocarvão estão relacionados com a temperatura de pirólise, isto é, quanto mais elevadas, maior será a produção de cinzas. As cinzas são formadas por compostos minerais presentes na biomassa original que durante a pirólise são convertidos em forma elementar (como o Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ e outros). Além disso, o aumento da temperatura de pirólise também provoca elevação no valor do pH_{P_{CZ}}, área superficial específica e redução da CTC (POLASTRELI, 2019).

Maia, Lima e Guiotoku (2013) estudaram o efeito da temperatura final de carbonização nas propriedades físicas e químicas do biocarvão da fibra de coco, nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C. Os autores notaram que com o aumento da temperatura de carbonização houve uma redução no rendimento de biocarvão e teor de

materiais voláteis. Isso ocorre devido a maior quantidade de materiais desprendidos da biomassa nas temperaturas mais elevadas.

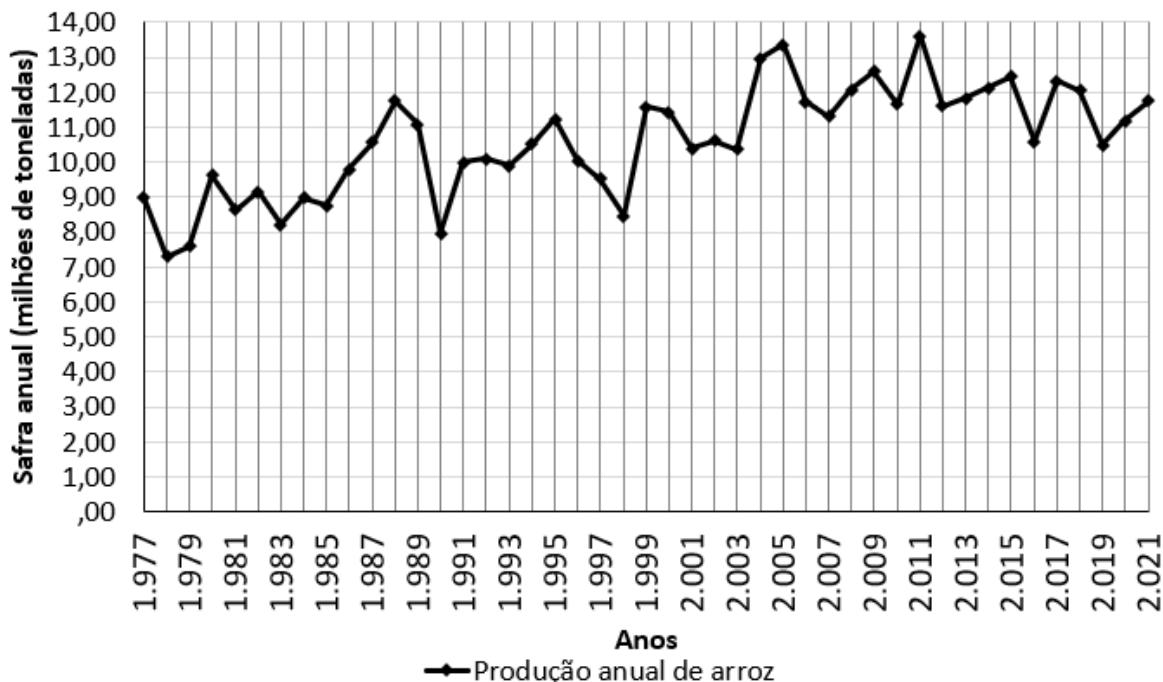
Para a produção do biocarvão podem ser utilizados resíduos orgânicos urbanos (como resto de podas de árvores e lodo de esgoto), resíduos agrícolas (restos de culturas, bagaços e palhas), resíduos industriais, ou ainda materiais de origem animal (ossos e estercos) (MANGRICH; MAIA; NOVOTNY, 2011). Logo, o biocarvão é considerado uma estratégia de gerenciamento de resíduos sólidos, sendo uma opção economicamente benéfica, viável e ambientalmente correta (CAMPOS *et al.*, 2020; KHAN *et al.*, 2015).

De acordo com Beesley *et al.* (2011), o biocarvão pode ser usado para o tratamento de solos contaminados, pois apresenta capacidade de reduzir a mobilidade de oligoelementos e outros compostos tóxicos.

As elevadas áreas superficiais e a capacidade de troca catiônica permitem a sorção de compostos orgânicos e inorgânicos na superfície do biocarvão (BEESLEY *et al.*, 2011). Nesse contexto, o biocarvão torna-se uma técnica de estabilização possível e viável de ser aplicada para remediação de solos contaminados (BRÄNDLI *et al.*, 2008).

Como já apontado, o biocarvão pode ser produzido a partir de diversas matérias primas, mas, nesse trabalho estudou-se o biocarvão da pirólise da casca de arroz. Optou-se por estudar este material, pois o arroz é considerado um alimento básico de mais da metade da população do mundo (WANDER; ELENOR; SILVA, 2014), sendo a terceira maior cultura cerealífera mundial. Culturalmente, os brasileiros consomem arroz todos os dias. Além disso, segundo a USDA, o plantio de arroz está enraizado na cultura do país, sendo comum o cultivo em áreas de má drenagem e no ciclo de rotação se arroz-soja (USDA, 2022). Nessa esfera, a Figura 6 registra a série histórica do cultivo de arroz no Brasil de acordo com os dados da CONAB.

Figura 6 - Série histórica da produção de grãos de arroz no Brasil

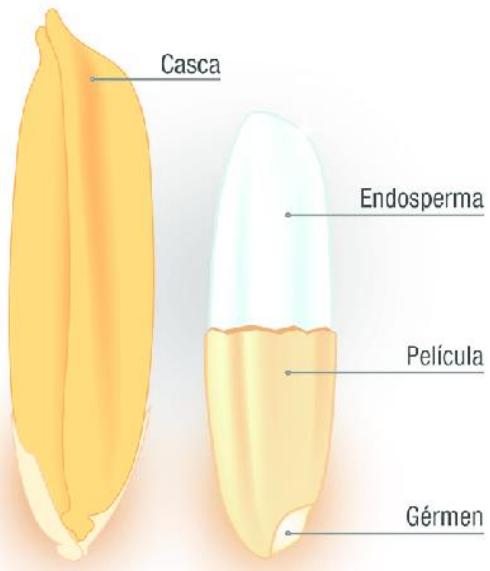


Fonte: Adaptado da CONAB, 2022

Ainda, segundo estimativa da CONAB, em 2022, a produção de arroz no Brasil será de 10,8 milhões de toneladas. O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) estima que esse cultivo produzirá 10,6 milhões de toneladas de arroz. Já o departamento de agricultura dos Estados Unidos (USDA), calcula que a produção será de 10,4 milhões de toneladas neste ano. Essa quantia representa 1,39% da produção mundial de arroz, e coloca o Brasil em 11º lugar no *ranking* dos maiores produtores de arroz do mundo (USDA, 2022).

O grão de arroz é composto por: casca, película, germe e endosperma, como mostrado na Figura 7. Durante o processo de beneficiamento do arroz, descarta-se a casca, película e o germe do arroz, mantendo apenas o endosperma dos grãos (BARRIGOSSI, 2009). Desse resíduo produzido, a maior percentagem é devido a casca de arroz, que representa de 20 a 25% do peso total da safra (ARMESTO, 2002; BARRIGOSSI, 2009; SIDDIQUE, 2008).

Figura 7 - Representação da estrutura do grão de arroz antes do beneficiamento



Fonte: FERREIRA; BARRIGOSSI, 2021.

Rambo (2009) aponta que esses resíduos precisam de destinação adequada, pois, além deles apresentarem perda de matéria prima e energia, eles podem gerar problemas ao meio ambiente. A problemática gerada por esse material é devido à produção em grande volume, a limitação de espaços para a disposição final (ARMESTO, 2002), baixa densidade ($0,12 \text{ g/cm}^3$), alto teor de cinzas, degradação lenta (SEVERO, 2019; SOUZA; VALE, 2014) e a liberação de gases poluentes devido ao descarte em aterros (NUNES *et al.*, 2017). Por esses motivos, é de extrema importância reciclar esse material, como por exemplo, produzindo biocarvão.

A produção de biocarvão faz-se interessante, pois, esse material é cada vez mais aplicado como adsorvente ambiental, como por exemplo, sendo utilizado para retenção de MPT. Outras tecnologias comumente utilizadas para a remoção de contaminantes ambientais são caras e produzem grande quantidade de subprodutos. Assim, o emprego do biocarvão torna-se de grande anseio para a indústria e comércio (MARTINS *et al.*, 2019).

3.7. Adsorção

A adsorção resulta da interação de forças físicas e químicas que agem no contato entre sólido e fluido (gás ou líquido) (FOUST *et al.*, 1982; FREITAS, 2020), gerando a transferência de massa do adsorvato para o adsorvente (RUTHVEN, 1984). De acordo com Melo e Alleoni (2019), a adsorção é definida como acúmulo de moléculas, orgânicas e

inorgânicas, na interface sólido-líquido ou sólido-gás. Sendo que o material adsorvente mantém o soluto preso em sua superfície por meio de forças físicas (FOUST *et al.*, 1982).

Diversos fatores influenciam o processo de adsorção, como a temperatura, pH, concentração inicial do adsorvato, força iônica, tamanho das partículas, agitação, tamanho dos poros, entre outros (HO, 2006; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Conforme a interferência desses fatores, a adsorção pode ocorrer de forma física (fisissorção) e/ou química (quimissorção). No Quadro 2 são mostradas as principais características de cada tipo de adsorção.

Quadro 2 - Principais características de cada tipo de adsorção

| Adsorção Física | Adsorção Química |
|--|---|
| Baixo calor de adsorção ($< 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ou $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) | Alto calor de adsorção ($> 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ou $> 80 \text{ kcal mol}^{-1}$) |
| Não especificidade | Altamente específica |
| Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas | Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas |
| Não há dissociação das espécies adsorvidas | Pode envolver dissociação |
| Só é significante a baixas temperaturas | É possível numa grande faixa de temperaturas |
| Rápida, não ativada é reversível | Ativada, pode ser lenta e irreversível |
| Causada por forças de Van der Walls; Não há transferência de elétrons | Causada por ligação covalente; Há transferência de elétrons com formação de ligação química entre adsorbato e adsorvente |

Fonte: FREITAS, 2020.

A adsorção é considerado um processo de retenção altamente complexo, relacionado a heterogeneidade do solo, interações com os organismos vivos, com o sistema aquático e com a atmosfera. Assim, para compreender o mecanismo de adsorção presente em um local, é necessário conhecer a composição do solo (MELO; ALLEONI, 2019).

A utilização do termo “sorção” é comumente usado para mecanismos de estabilização de uma dada molécula. Isso pois, os principais mecanismos que controlam a concentração de espécies químicas na solução de um solo é a adsorção; dessorção, que consiste na liberação dos íons antes adsorvido para o meio e; precipitação/dissolução que são descritos por uma constante de solubilidade.

Na prática, há uma grande dificuldade de distinguir o que é adsorção da precipitação. Por isso, o termo “sorção” é muito utilizado quando não se sabe exatamente qual(is) mecanismo(s) de retenção está(ão) ocorrendo (MELO; ALLEONI, 2019).

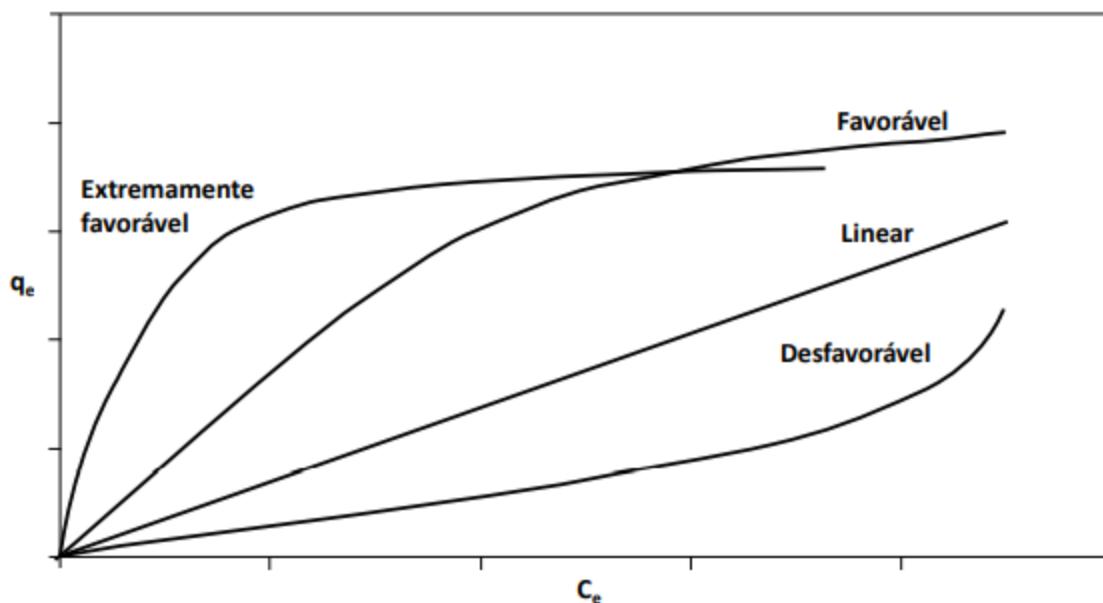
Dentro desse contexto, para conhecer e estimar o mecanismo de adsorção de um material é importante analisar as isotermas de adsorção do adsorvente (FREITAS, 2020).

3.8. Isoterma de Adsorção

A isoterma descreve a capacidade de adsorção de um soluto por sólidos, cuja temperatura e pressão são constantes. Sendo assim, a isoterma de adsorção exibe a quantidade de um determinado soluto adsorvido em uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio (BOHN *et al.*, 1979; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para construir a isoterma de adsorção, uma quantidade conhecida de solução (C_0) deve ser misturada com uma quantidade pré-determinada de adsorvente. Então, após atingir o equilíbrio de adsorção, separa-se o adsorvente da solução através da filtragem, e adota-se como quantidade adsorvida, a quantidade de adsorvato removida da solução (BOHN *et al.*, 1979; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Com essas variáveis determinadas, calcula-se a concentração de adsorvato adsorvida pelo adsorvente (q_e) (como descrito no item 4.4.3) e então plota-se um gráfico de q_e versus C_e , esses dados serão os utilizados para determinação da isoterma de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os gráficos das isotermas, geram informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Curvas de isotermas de adsorção

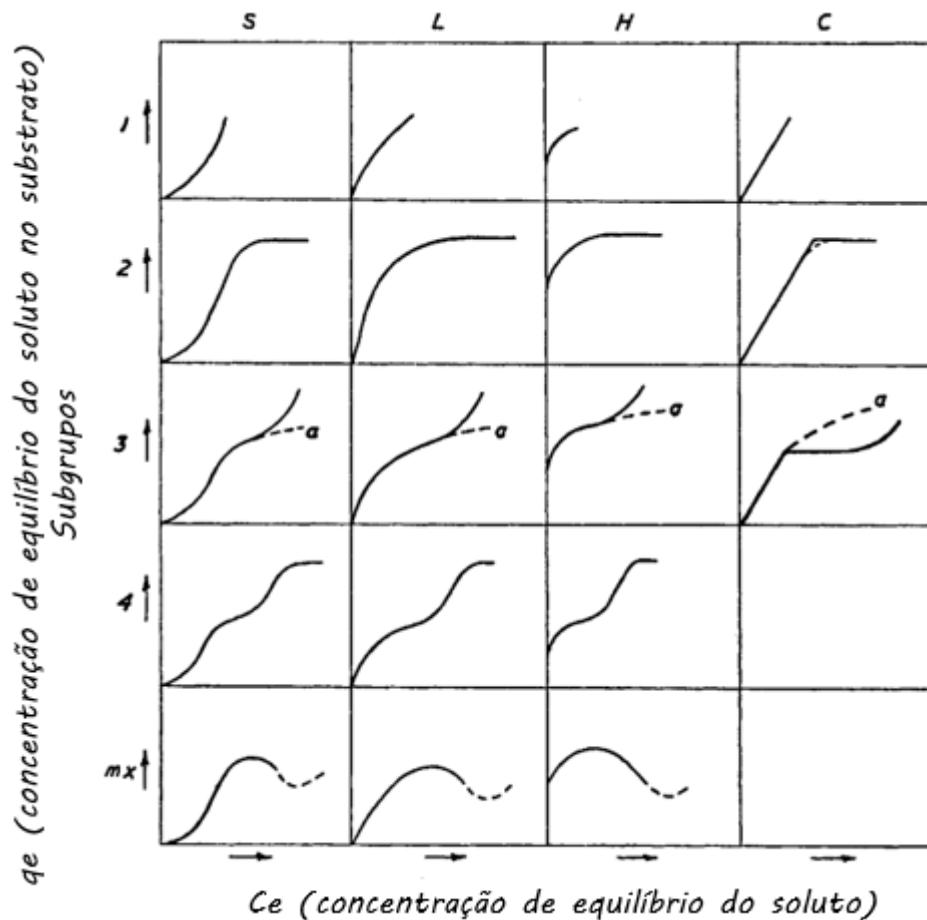


Fonte: Nascimento *et al.*, 2014

Giles *et al.* (1960) classificam as isotermas em quatro classes principais, definidas de acordo com a forma de inclinação da parte inicial da curva. A partir do comportamento da

parte superior da curva é criado subdivisões. Essas curvas e classificações são mostradas na Figura 9.

Figura 9 - Classificações das isotermas de adsorção segundo Giles *et al.* (1960)



Fonte: Giles et al., 1960

A isoterma do tipo S aponta que a maior adsorção ocorre quando a concentração de soluto na solução aumenta, isso implica que ocorre uma associação lateral entre as moléculas adsorvidas, que favorece a permanência dos íons na superfície do adsorvato. Esse mecanismo é chamado de “adsorção cooperativa”. A curva S normalmente aparece quando o soluto é monofuncional, tem atração intermolecular moderada e enfrenta forte concorrência por lugares no substrato (GILES *et al.*, 1960).

A curva de tipo L propõe que a adsorção aumenta com a elevação da concentração do soluto na solução até atingir um platô, no qual a adsorção é constante. A isoterma do tipo H consiste em um tipo especial da isoterma do tipo L.

A isoterma do tipo H consiste em um caso especial da isoterma do tipo L, no qual o adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Por fim, a isoterma do tipo C

representa a isoterma linear, cuja adsorção aumenta linearmente conforme aumenta a concentração de adsorvato (GILES *et al.*, 1960).

Segundo Giles *et al.* (1960) todas as curvas apresentam um platô (inflexão). O platô no inicio da porção linear (subgrupo 1) representa a “saturação de primeiro grau”, indicando que todos os locais possíveis na superfície original estão preenchidos. Essa adsorção é chamada de monocamada. Para que ocorram novas adsorções é necessária a formação de novos sítios de adsorção.

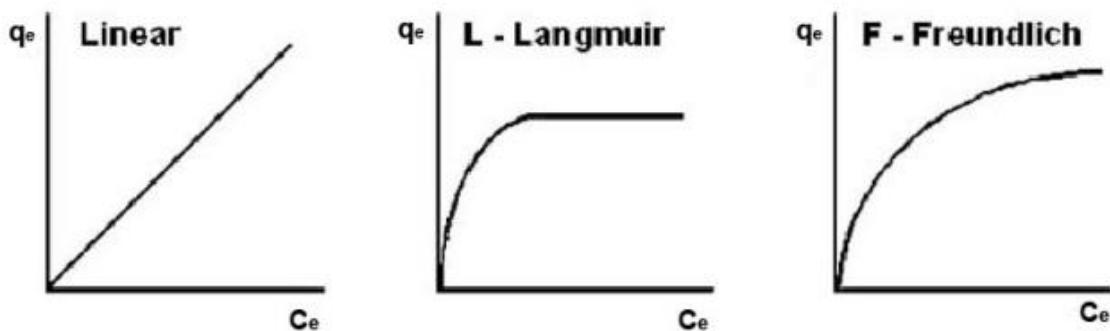
Curvas com um platô muito longo (subgrupo 2), indicam que, uma barreira de alta energia precisa ser ultrapassada antes de ocorrer adsorção adicional. Já curvas com platô curto indicam que as moléculas de soluto adsorvidas apresentam uma superfície que tem quase a mesma afinidade por mais soluto que a superfície original apresentava (GILES *et al.*, 1960).

O segundo platô de uma isoterma normalmente é atribuído ao desenvolvimento de uma nova superfície em que pode ocorrer adsorção (subgrupos 3 e 4), sendo que o subgrupo 4 representa a saturação completa da nova superfície. Esta nova superfície pode ser partes expostas da camada já presente, novas regiões (estruturas em que o soluto começa a penetrar), ou uma superfície antiga pode ser descoberta por reorientação das moléculas já adsorvidas (GILES *et al.*, 1960).

Por fim, Giles *et al.* (1960) aponta que o subgrupo 5 consiste em uma queda na inclinação após a primeira inflexão. Isso acontece provavelmente o aumento da atração entre soluto-soluto conforme ocorre aumento na concentração da solução. Assim, a atração soluto-soluto supera a atração soluto-substrato.

Há vários modelos matemáticos possíveis de serem aplicados, mas comumente são utilizados os modelos matemáticos de isotermas: Langmuir, Freundlich (BOHN *et al.*, 1979; NASCIMENTO *et al.*, 2014) e linear (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A isoterma linear, Langmuir e Freundlich estão representadas na Figura 10.

Figura 10 - Isotermas Linear, Langmuir e Freundlich



Fonte: Valencia, 2007

O modelo matemático da isoterma linear aponta que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional a concentração de equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A equação de Langmuir foi inicialmente utilizada para demonstrar a adsorção de gases por sólidos. Essa teoria considera que: I) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e não depende da extensão da cobertura da superfície; II) a adsorção acontece em sítios específicos e não há interação entre as moléculas do soluto (BOHN *et al.*, 1979; REYNOLDS; RICHARDS., 1992); III) a adsorção é máxima quando uma camada monoelementar reveste totalmente a superfície do adsorvente (BOHN *et al.*, 1979); IV) a energia de adsorção é idêntica em todos os sítios e não depende da presença de espécies adsorvidas na vizinhança do sítio e; V) a adsorção é reversível (ANDIA, 2009; REYNOLDS; RICHARDS., 1992). A Equação 1 exibe o modelo matemático que representa essa isoterma (BOHN *et al.*, 1979).

$$q_e = \frac{q_{e \text{ máx}} \cdot K_l \cdot C_e}{1 + q_{e \text{ máx}} \cdot C_e} \quad (1)$$

Em que: K_l é a constante de Langmuir que determina a capacidade de adsorção teórica na monocamada ($L \text{ g}^{-1}$); $q_{e \text{ máx}}$ é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida, assim sendo, é a quantidade de soluto necessário para formar uma camada monomolecular completa; C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio ($L \text{ mg}^{-1}$); e q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}).

Esse modelo assume energia livre constante na superfície, mas essa situação não é comum na natureza. Normalmente, a energia de adsorção tende a diminuir com o

preenchimento dos sítios de adsorção e a interação com as moléculas já adsorvidas tendem a aumentar. Com esses dois fenômenos, há um efeito líquido que torna a energia de adsorção relativamente constante. Mesmo em sistemas onde a energia de adsorção sofre modificação, a equação de Langmuir pode ser utilizada para descrever a adsorção em uma faixa de adsorção específica, isso pois, caso o sistema apresente apenas um tipo de sítio ou mecanismo de ligação, considera-se que há um intervalo em que a variação da adsorção é muito pequena (BOHN *et al.*, 1979).

Segundo Reynolds e Richards (1992), sorventes que apresentam alto valor de q_e máx e k_f baixo, isto é, a isoterma tem um forte declive, exibem boa performance mesmo em concentrações baixas de contaminantes.

Outra equação muito utilizada para descrever a adsorção é a equação de Freundlich. Diferente do modelo de Langmuir, esse modelo propõe que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai sendo preenchida pelo soluto. Teoricamente, o modelo considera que o decréscimo da energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido a heterogeneidade da superfície (BOHN *et al.*, 1979). A equação de Freundlich é apresentada na Equação 10.

$$q_e = K_f \cdot C e^N \quad (2)$$

Em que: K_f é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) e N é um parâmetro empírico.

Essa equação é influenciada pela flexibilidade de ajuste da curva log pelas duas constantes (K_f e N). Essa flexibilidade não proporciona precisão, porém a equação é comumente utilizada (BOHN *et al.*, 1979).

Esse modelo não impõe que a cobertura deve se aproximar de um valor constante (característico da monocamada completa) (NASCIMENTO *et al.*, 2014), assim, considera-se a adsorção em multicamadas. A constante K_f indica a capacidade de adsorção do material, enquanto N representa a intensidade da adsorção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Revisão Bibliográfica

Para familiarização com o tema de estudo, iniciou-se esse projeto de pesquisa a partir da revisão bibliográfica narrativa (RBN). Para isso, primeiramente utilizou-se livros bases sobre o assunto central da pesquisa. Assim a leitura foi preconizada pelos títulos: “*Metals in the Hidrocycle*” (SOLOMONS; FÖRSTNER, 1984), “*Heavy Metals*” (SOLOMONS; FÖRSTNER; MADER, 1995), “*Trace Elements in Terrestrial Environment*” (ADRIANO, 2001), “*Soil Pollution*” (MIRSAL, 2004), “*Trace Elements in Soils and Plants*” (KABATA-PENDIAS, 2011), entre outros.

Em paralelo a RBN, foi realizada a revisão bibliográfica sistemática (RBS), que consiste no levantamento dos principais textos publicados até o momento relacionados ao assunto de interesse. Possibilitando assim entender a transitoriedade e construção da ciência aplicada ao conteúdo estudado. No caso desse projeto, o emprego da RBS visa compreender o andamento das pesquisas relacionadas à adsorção de Cd e Pb por biocarvão proveniente da pirólise da casca de arroz.

Para realizar a RBS foi necessário definir o protocolo de execução, determinando: A) o tema da pesquisa; B) perguntas que a revisão responderá; C) palavras chaves; D) idioma aceito, E) bancos de dados utilizados, F) critérios de seleção e G) critérios de prioridade de leitura. A Tabela 6 expõe as atribuições usadas em cada etapa.

Tabela 6 -Atribuições adotadas para elaboração da RBS

| Protocolo usado para aplicação da RBS | |
|---------------------------------------|---|
| A) Tema: | Adsorção de Cd e Pb por biocarvão oriundo da pirólise da casca de arroz - O biocarvão da pirólise da casca de arroz é utilizado para adsorção de MPT como o Cd e o Pb? |
| B) Questões: | - O BCA é um bom material adsorvente? - "Biochar rice husk" |
| C) Palavras Chaves: | - "Rice biochar" AND ("Cd adsorption" OR "Pb adsorption") - "Rice biochar" AND "heavy metal adsorption" - Biochar AND "Pyrolysis of rice husk" |
| D) Idiomas aceitas: | - Português - Inglês |
| E) Banco de dados: | - Scopus - Springer - Science Direct - Web of Science |
| F) Critérios de | (i) Apontar o uso do biocarvão como remediador de solos e efluentes |

| | | |
|--------------------------|----------|--|
| | seleção: | contaminados com MPT (e) Fuga do tema (e) Texto completo indisponível |
| G) Prioridade de leitura | | <ul style="list-style-type: none"> - Muito Alta: Abordar o BCA para remoção de MPT, uso do BCA para melhorar a qualidade do solo - Alta: Remediação de solos e efluentes contaminados por MPT, efeito da pirólise sobre o biocarvão e revisão bibliográfica sobre o avanço da utilização dos biocarvões - Baixa: Pré-pirólise e gestão de resíduos sólidos - Muito baixa: Abordar outras aplicações do biocarvão que não englobem adsorção |

(i) textos incluídos para etapa de extração

(e) textos excluídos da etapa de extração

Fonte: Elaboração Própria

Determinado o protocolo, realizou-se a pesquisa de cada uma das *string* (chaves de busca) em cada base de dados selecionada. Os resultados da busca, foram salvos em formato adequado para a exportação na a plataforma *START*. Os bancos de dados foram todos acessados no dia 15 de julho de 2021. Sendo os resultados salvos no formato Base de Informações de Referência (RIB) nos bancos de dados “*Science Direct*” e “*Web of Science*” e no formato BIBTEX na base “*Scopus*”, sendo esses formatos compatíveis com o programa *Start*. O banco de dados da “*Springer*” permite a extração de dados apenas no formato Separado por Vírgula (CSV). Assim, através dos identificadores (DOI) dos artigos, utilizou-se o programa “*Torrent*” para encontrar as informações como: título, autores, ano de publicação, *abstract*, entre outras informações das referências. Assim foi possível a conversão dos dados para o formato BIBTEX e posterior extração através do *Start*. O número de artigos encontrados em cada base de dados para cada *string* está listado na Tabela 7.

Tabela 7 - Número de artigos encontrados em cada base de dados para cada *string* selecionada

| Base de dados | "Biochar rice husck" | "Rice biochar" AND ("Cd adsorption" OR "Pb adsorption") | "Rice biochar" AND "Heavy Metal Adsorption" | Biochar AND "Pyrolysis of rice husk" |
|----------------|----------------------|---|---|--------------------------------------|
| Since Direct | 84 | 6 | 1 | 188 |
| Scopus | 27 | 0 | 0 | 40 |
| Springer | 24 | 0 | 2 | 36 |
| Web of Science | 19 | 0 | 0 | 37 |

Fonte: Elaboração Própria

Destaca-se que as *string* “‘Rice biochar’ AND (‘Cd adsorption’ OR ‘Pb adsorption’)” e “‘Rice biochar’ AND ‘Heavy metal adsorption’ ” são semelhantes, porém, é importante manter as duas variações pois, como já abordado, a literatura científica também utiliza o termo “metais pesados” para referenciar metais que apresentam risco de toxicidade ao ambiente, como o Cd e o Pb. Através dessa primeira busca, percebe-se que para *strings* restritivas, como as mencionadas, tem-se poucas publicações, deixando explícito a falta de pesquisas que englobem o tema estudado como um todo.

4.2. Preparo das amostras de biocarvão e ensaios realizados

O BCA utilizado nessa pesquisa foi cedido pela empresa SP Pesquisa e Tecnologia LTDA. Antes de executar os ensaios, realizou-se o destorramento do biocarvão proveniente da pirólise da casca de arroz a 350°, isto é, em um cadinho de porcelana, macerou o material de modo que, após o procedimento, ele passasse na peneira de 2 mm. Na Figura 11 observa-se o biocarvão no interior do cadinho com o macerador durante o destorramento, já nas Figuras 12 e 13 encontram-se, respectivamente, o biocarvão antes e depois do processo de cominuição. Essa etapa é importante, pois garante a homogeneização e uniformidade do biocarvão.

Figura 11 - BCA no interior do cadinho durante o destorramento



Fonte: Elaboração Própria

Figura 12 - BCA antes do destorramento



Fonte: Elaboração Própria

Figura 13 - BCA destorrado



Fonte: Elaboração Própria

A primeira etapa da pesquisa consistiu em caracterizar o biocarvão, tanto quanto as características químicas, como as físicas. Esses ensaios foram realizados no Departamento de Geotecnologia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP), na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), na Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’ (ESALQ - USP) e no Instituto de Química de São Carlos (IQSC - USP).

Além disso, para estudar a capacidade de adsorção do BCA, realizou-se os ensaios de adsorção do tipo equilíbrio em lote (*Batch test*) com diferentes concentrações de Cd e Pb. A partir desses resultados, calculou-se a porcentagem de remoção do contaminante (A (%)), concentração de soluto adsorvida pelo adsorvente (q_e) detalhadas e elaborou-se as isotermas de adsorção. Esse ensaio foi realizado no Departamento de Geotecnia da EESC-USP e a determinação das concentrações do Cd e Pb foram realizadas na ESALQ.

A Tabela 8 mostra todos os ensaios, métodos e os respectivos locais onde eles foram executados.

Tabela 8 - Síntese dos parâmetros de caracterização e ensaios que foram realizados e suas respectivas metodologias e/ou equipamentos, com base em Lima (2017)

| Parâmetro | Método/Equipamento | Local de Análise |
|--|---|--|
| Teor de Cinzas | Alcarde (2009) Kiehl (2004) | Departamento de Ciência do Solo (ESALQ-USP) e Departamento de Geotecnia (EESC – USP) |
| Composição elementar (CHNS) | CHNS/O da PerkinElmer | Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) |
| Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | Lima (2017) | Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) |
| pH, Δ pH, Eh e CE | Embrapa (2011) | Departamento de Geotecnia (EESC - USP) |
| Capacidade de troca catiônica (CTC) | MAPA (2013) | Departamento de Ciência do Solo (ESALQ-USP) |
| Microtomografia | Microtomógrafo de raio-X Sky Scan 1172 | Embrapa Instrumentação |
| Equilíbrio em lote (Batch teste) | Roy <i>et al.</i> (1992) | Departamento de Geotecnia (EESC - USP) |
| Determinação das concentrações de Cd e Pb | Espectrômetro de emissão óptica com plasma individualmente acoplado (ICP) | Departamento de Ciência do Solo (ESALQ-USP) |

Fonte: Elaboração Própria

A seguir, são detalhados os procedimentos realizados em cada ensaio de caracterização e ensaio de adsorção.

4.3. Caracterização do Biocarvão

4.3.1. Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado por meio de dois ensaios, sendo um deles realizado no Departamento de Geotecnia (Laboratório de Geotecnia Ambiental) da EESC-USP e o segundo realizado na ESALQ-USP.

No Laboratório de Geotecnia Ambiental, realizou-se o ensaio conforme preconizado por Kiehl (2004). Sendo feito em triplicata. Para isso, pesou-se em torno de 1 g de biocarvão em 3 cadiños de cerâmica, posteriormente, colocou-os na estufa por 24h. No procedimento utilizou-se a estufa da marca *FANEM*, modelo 330, e a temperatura foi mantida em torno de 50 °C. Para resfriar, colocou-se o material no dessecador, evitando que o biocarvão absorvesse a umidade do meio.

Após resfriamento, o material foi levado para a mufla e foi aquecido até 800 °C durante 24h, provocando a queima de todo material volátil presente no carvão. Devido à alta temperatura o material permaneceu na mufla até que fosse possível leva-lo para o dessecador. A Figura 14 exibe, respectivamente, o biocarvão antes e depois do processo de queima para obtenção do teor de cinzas.

Figura 14 - BCA antes e depois a queima para obtenção do teor de cinzas e massa de água



Fonte: Elaboração Própria

Para calcular o teor de cinzas, utilizou-se a seguinte equação:

$$Teor\ de\ cinzas\ (%) = \frac{Massa\ do\ biocarvão\ pós\ mufla}{Massa\ do\ biocarvão\ pós\ estufa} \times 100 \quad (3)$$

Ainda, calculou-se a massa de água presente no material e a porcentagem de água contida no biocarvão, conforme as Equações (2) e (3).

$$Massa\ de\ água = massa\ BCA - massa\ BCA\ pós\ estufa \quad (4)$$

$$\text{água na amostra} (\%) = \frac{Massa\ de\ água}{Massa\ do\ biocarvão} \times 100 \quad (5)$$

A determinação do Resíduo Mineral Insolúvel (RMI) foi realizada no Departamento de Ciência do Solo (ESALQ-USP), através da combustão em mufla, segundo o método de Alcarde (2009).

4.3.2. Composição Elementar (CHNS)

A análise elementar é utilizada para determinar as quantidades de C, H, N e S presentes em uma amostra. Ela é feita a partir da combustão da amostra, liberando gases compostos uniformes de cada um dos elementos a serem estudados. Nessa combustão são liberados gases como o CO₂, H₂O, NO₂, que são submetidos a cromatografia gasosa para quantificação (MARQUES, 2018).

A determinação do C, H, N e S foi realizada por um analisador elementar CHN (Parkin Elmer 2400 Series II). As amostras de biocarvão foram analisadas na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da USP.

4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica baseada na utilização de dois feixes de radiação eletromagnética que busca obter o interferograma da amostra (FORATO *et al.*, 2010; GONÇALVES, 2012). O interferograma é a variação da amplitude da luz adsorvida ou transmitida durante a varredura (FORATO *et al.*, 2010).

A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro modelo *IRAffinity* 1 (*Shimadzu*) empregando o método direto de transmissão de amostras, com diluição em brometo de potássio (KBr). Os espectros foram adquiridos na faixa de variação de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Este ensaio foi realizado na Central de Análise Química Instrumentais (CAQI) no IQSC-USP.

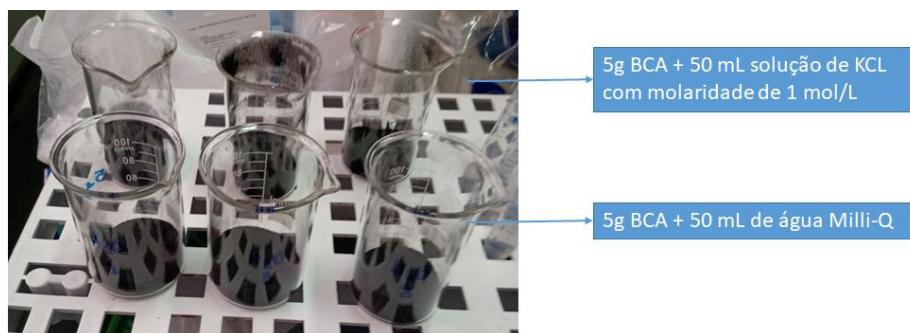
A análise dos grupos funcionais obtidos através da leitura do infravermelho do FTIR as inferências sobre o grau de humificação através da espectroscopia na região do ultravioleta/visível (UV/Vis).

4.3.4. pH, ΔpH, Eh e CE

Para a determinação do pH e CE utilizou-se o equipamento *3540 pH & Conductivity Meter*, tendo o eletrodo *Sensoglass* para medição do pH e o eletrodo da *Jenway* para verificação do CE. Para medição do Eh, utilizou-se o pHmetro DM-22 da marca *Digimed* e eletrodo da mesma marca com anel de platina (Digimed)

A determinação desses parâmetros foi realizada no Departamento de Geotecnia (EESC/USP) e, para o procedimento, utilizou-se a razão sólido solução 1/10. O ensaio foi realizado em triplicata, assim, pesou-se 5g de biocarvão em seis bequeres, sendo três utilizados para verificação de pH em água Milli-Q e, os outros três para medição de pH em solução de KCl com concentração de 1 mol/L. A Figura 15 mostra os recipientes com os biocarvões já pesados.

Figura 15 - Recipientes com 5g de BCA preparados para caracterização do pH, Eh, CE e ΔpH



Fonte: Elaboração Própria

A solução de KCl utilizada deve apresentar molaridade de 1 mol L^{-1} . Para isso, a solução foi preparada através da diluição do sal em 0,2 litros de água Milli-Q. Como a massa molar de sal é conhecida, calculou-se a quantidade de sal necessária para obter a solução com a molaridade desejada. Utilizou-se a equação:

$$M = \frac{m}{MM \cdot V} \quad (6)$$

Em que: M é a molaridade (mol L^{-1}); m é a massa de sal necessária (g); V é o volume (L); MM é a massa molar do sal.

Como a massa molar do KCl é $74,56 \text{ g mol}^{-1}$, tem-se que é necessário dissolver 14,912 g do sal em 200 mL de água Milli-Q. No procedimento pesou-se uma massa de KCl equivalente a 14,9398 g na balança de precisão da marca *Quimis Líquido*.

Preparada a solução, adicionou-se 50 mL dos líquidos nos respectivos recipientes, sendo realizada agitação ocasional das amostras com o bastão de vidro. Após 1h realizou-se as leituras dos parâmetros físico-químicos. Nos recipientes que continham biocarvão e água Milli-Q, mediu-se pH, Eh e CE, já para os recipientes com solução de KCl e biocarvão, mediu-se apenas os valores de pH. Com os dados obtidos, calculou-se o ΔpH através da equação:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{KCl} - \text{pH}_{água} \quad (7)$$

4.3.5. Capacidade de troca catiônica (CTC)

A determinação da CTC foi realizada pela titulação do ácido acético no Departamento de Ciências do Solo (ESALQ/USP), seguindo o procedimento do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos, disponibilizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) de 2017. De acordo com esse método, a determinação fundamenta-se no preenchimento dos sítios de troca preenchidos com hidrogênio. Através da reação tem-se a formação de ácido acético que será posteriormente titulado para determinação do CTC.

4.3.6. Microtomografia

Segundo Lasso (2008) a tomografia computadorizada de raio-X é uma técnica que possibilita a visualização e a medição de parâmetros morfológicos do interior do material. A microtomografia é feita a partir da obtenção de fotos radiográficas oriundas da projeção angular da amostra durante a rotação de 360° . Posteriormente, essas fotos são processadas para reconstrução das imagens, gerando uma representação 3D da microestrutura interna do

material estudado. A partir dessa reconstrução, é possível visualizar seções transversais do objeto.

Como o equipamento extrai imagens a partir da propriedade do material de absorver radiação, é possível diferenciar alguns materiais e visualizar a disposição de diferentes composições com densidade variáveis (LASSO, 2008).

O ensaio de microtomografia foi realizado na Embrapa Instrumentação em São Carlos, no microtomógrafo da marca “*SkyScan*” modelo 1172 (Figura 16). Este equipamento possui capacidade de analisar amostras com diâmetro de 7 cm de altura máxima e de 10 cm de diâmetro. Como o BCA é significativamente menor que o tamanho máximo, selecionou-se uma amostra que apresentavam alguns BCA entrelaçados, formando um aglomerado de BCA. Além disso, programou-se o equipamento para registrar 10 fotografias por deslocamento angular da amostra, gerando dados mais precisos. O tamanho do pixel utilizado foi de 2,9 μm . Por fim, para obter as imagens foi necessário fixar a amostra em massinha de modelar infantil. Isso pois, esse suporte consegue segurar a amostra de modo a impedir que ela se movimente durante o registro das imagens.

Figura 16 - Microtomografo “*SkySan*” modelo 1172



Fonte: Elaboração Própria

4.4. Ensaios de Adsorção

Antes de realizar o ensaio de adsorção, fez-se necessário preparar as soluções que foram utilizadas neste experimento. Logo, optou-se por empregar soluções monoelementares de Cd e Pb (metais comumente presentes na mineração de minérios metálicos não ferrosos e em resíduos sólidos urbanos), isto é, preparou-se soluções individuais para cada um dos contaminantes estudados.

Utilizou-se razão sólido solução 1/100, ou seja, 0,5 g de biocarvão para 50 mL de solução. E para gerar a saturação do biocarvão e construir as isotermas de adsorção, adotou-se a seguinte ordem de concentrações prevista, tanto para o Cd como para o Pb: 0 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹, 1000 mg L⁻¹, 1500 mg L⁻¹, 2000 mg L⁻¹ e 3000 mg L⁻¹. Além disso, esses ensaios foram realizados em triplicata, e seguiram a metodologia preconizada em Roy *et al.* (1992).

Para preparação da solução, primeiro realizou-se a diluição da maior concentração de contaminante (solução mãe) e posteriormente calculou-se as dissoluções da solução para atingir as concentrações desejadas. Como os ensaios foram realizados em triplicata, e com razão sólido solução 1/100 (utilizando 50 mL de solução), precisou-se preparar pelo menos 150 mL de cada concentração (solução secundária) para realizar o ensaio. Dentro desse contexto, utilizou-se o balão volumétrico de 0,5 L para preparar a soluções.

Conhecendo a concentração da solução mãe (3000 mg L⁻¹), a concentração da solução secundária e o volume necessário da solução com concentração de interesse (0,5 L), calculou-se o volume da solução mãe necessária para produzir a concentração secundária desejada. Conforme mostra a Equação 8:

$$C_{sm} \cdot V_{sm} = C_{sf} \cdot V_{cs} \quad (8)$$

Em que: C_{sm} é a concentração da solução; V_{sm} é o volume necessário da solução; C_{sf} é a concentração da solução de interesse; V_{sf} é o volume da solução de interesse.

Realizados os cálculos, obtive-se os dados dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Cálculo do volume necessário para preparar as soluções com concentrações desejadas

| Csf (L) | Vsm (L) |
|---------|---------|
| 0 | 0,0000 |
| 50 | 0,0083 |
| 100 | 0,0167 |
| 300 | 0,0500 |
| 500 | 0,0833 |
| 1000 | 0,1660 |
| 1500 | 0,2500 |

| | |
|----------------------|--------|
| 2000 | 0,3330 |
| 3000 | 0,5000 |
| Vsm a ser preparado: | 1,4073 |

Fonte: Elaboração Própria

Com tal volume, seria possível realizar as diluições e concluir todos os ensaios.

Para preparação das soluções utilizou-se a balança de precisão da marca “*Quimis Líquido*” e todos os recipientes utilizados lavados com ácido nítrico para limpeza.

4.4.1. Solução de Cd

Para preparação da solução de Cd utilizou-se o sal hidratado $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ de massa molar equivalente a $228,36 \text{ g mol}^{-1}$. Como a massa molar do Cd é de $112,41 \text{ g mol}^{-1}$, calculou-se ser necessário pesar 13,54 g do sal para produzir 2 litros de solução com concentração prevista de Cd de 3000 mg L^{-1} . Os cálculos foram realizados para o sal hidratado da marca “*Sigma-Aldrich*”, com pureza entre 79,5% - 81,0%.

4.4.2. Solução de Pb

Os mesmos cálculos foram realizados para preparar 2 litros de solução com concentração prevista de Pb de 3000 mg L^{-1} . O sal utilizado foi o PbCl_2 da marca “*Merck*” cuja massa molar é de $278,1 \text{ g mol}^{-1}$ e a pureza é 98%. Como a massa molar do Pb equivale a $207,2 \text{ g mol}^{-1}$ calculou-se ser necessário uma massa de 8,22 g do sal para produzir 2 litros da solução mãe.

4.4.3. Ensaios de Equilíbrio em Lote

O ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*) foi realizado no Departamento de Geotecnia da EESC/USP. Para o procedimento, pesou-se 0,5g de BCA em tubos do tipo falcon (Figura 17).

Figura 17- Pesagem do BCA para o ensaio de equilíbrio em lote



Fonte: Elaboração Própria

Posteriormente, adicionou-se a solução de Cd ou Pb previamente preparada e com concentrações conhecidas. Conforme a preparação da solução, buscou-se atingir concentrações reais para as soluções que fossem bem próximas das concentrações teóricas desejadas. Os valores reais obtidos para cada solução estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Concentrações previstas e concentrações reais das soluções de Cd e Pb

| Concentração prevista (mg L ⁻¹) | Concentração real (Cd) (mg L ⁻¹) | Concentração real (Pb) (mg L ⁻¹) |
|--|---|---|
| 50 | 55,46 | 48,73 |
| 100 | 114,93 | 96,15 |
| 300 | 339,10 | 291,03 |
| 500 | 569,03 | 480,37 |
| 100 | 1137,33 | 968,25 |
| 1500 | 1738,00 | 1440,00 |
| 2000 | 2313,00 | 1946,83 |
| 3000 | 3475,17 | 2895,00 |

Fonte: Elaboração Própria

Após adicionar a solução com o biocarvão, fez-se a homogeneização por processos manuais e determinou-se o pH, Eh e CE no início deste ensaio. Coletado os dados da triplicata, os tubos eram colocados na Mesa Agitadora para Solo SL 183 da marca “solab” com rotação de 120 rpm, durante 24h (Figura 18).

Figura 18 – Inicio do ensaio de equilíbrio em lote – amostras em agitação



Fonte: Elaboração Própria

Após 24 horas de agitação, as amostras foram centrifugadas em uma centrifuga da marca “Novatecnica” por 5 minutos em rotação de 2500 rpm. Em seguida as amostras foram filtradas (papel filtro quantitativo da marca Unifil, modelo C42 e gramatura 80 g m²) como mostra a Figura 19.

Depois de filtradas, determinou-se novamente o pH, Eh e CE das soluções (dados referente ao final do ensaio de equilíbrio em lote). As soluções foram encaminhadas ao Laboratório de Análises Ambientais do Departamento de Ciência do Solo, na ESALQ/USP, onde as concentrações de Cd e Pb foram determinadas em um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - OES).

Figura 19 - Filtração das amostras após ensaio de adsorção



Fonte: Elaboração Própria

Os resultados experimentais fornecem alguns parâmetros quantitativos da sorção, como a porcentagem de remoção do contaminante, A% (Equação 9) e a concentração de soluto adsorvida pelo adsorvente, q_e (Equação 10) (NASCIMENTO *et al.*, 2014) listadas a seguir.

$$A\% = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \quad (9)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (10)$$

Onde: A% é a porcentagem de adsorção do contaminante (%); C_0 é a concentração de soluto na solução inicialmente adicionada (mg L^{-1}); C_e é a concentração de soluto na solução em equilíbrio (mg L^{-1}); q_e é a concentração de soluto adsorvida pelo adsorvente (mg g^{-1}); V é o volume da solução inicialmente adicionada (L); M é a massa de adsorvente (g).

A partir do cálculo de q_e , plotou-se os pontos da isoterma de adsorção. Posteriormente, encontrou-se o modelo de isoterma de adsorção que melhor se adequa ao mecanismo de adsorção do BCA tanto para o Cd como para o Pb. Para isso, utilizou-se método de mínimos quadrados e regressão não linear (*Evolutionary* e GRG não linear) através do *Excel*.

O método de mínimos quadrados foi aplicado diretamente nos pontos experimentais para encontrar a equação da isoterma linear. Porém as isotermas de Freundlich e Langmuir precisaram ser linearizadas para aplicação do método. A linearização da isoterma de Freundlich foi feita através da Equação 11 (BOHN *et al.*, 1979; ANDIA, 2009).

$$\log(S) = N \cdot \log(C_e) \quad (11)$$

Já para isoterma de Langmuir, adotou-se dois modos de linearização, sendo eles descritos pelas Equações 12 e 13 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{e \text{ máx.}} k_l} \right) + \frac{1}{q_{e \text{ máx.}}} \cdot C_e \quad (12)$$

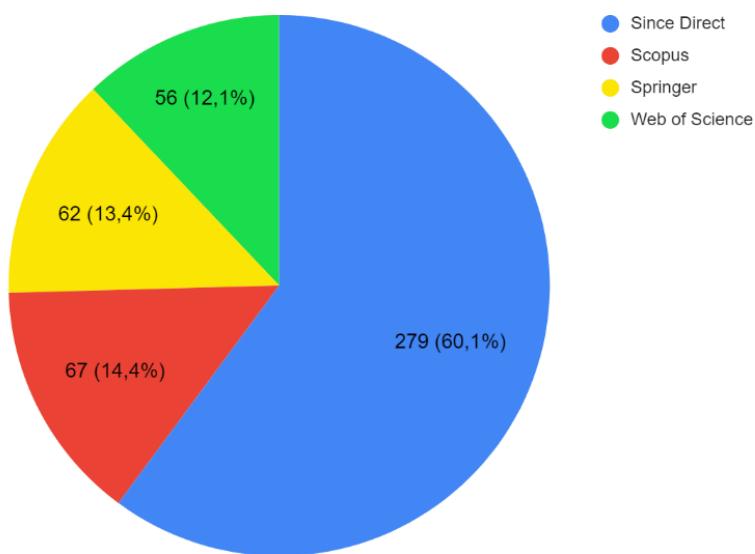
$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{e \text{ máx.}} k_l} \cdot \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{e \text{ máx.}}} \quad (13)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Revisão Bibliográfica Sistemática (RBS)

A partir dessa busca foram encontradas 464 publicações, sendo o maior número de artigos encontrados no Science Direct. A Figura 20 representa o número de artigos encontrados em cada base de dados e qual porcentagem esse valor representa do total de publicações.

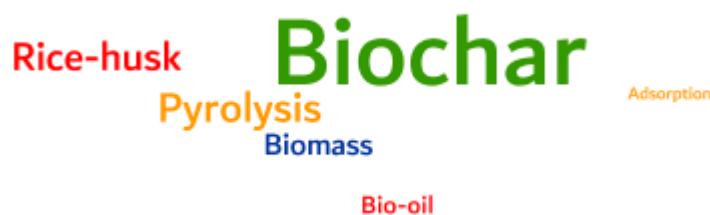
Figura 20 - Porcentagem de publicações encontradas na RBS em cada uma das bases de dados



Fonte: Elaboração Própria

A própria plataforma de RBS possibilita a visualização de uma nuvem de palavras contendo os termos mais frequentes nos artigos, esse resultado pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 - Nuvens de palavras geradas através do Start, considerando todos os artigos selecionados e as palavras chaves mais recorrente nos textos

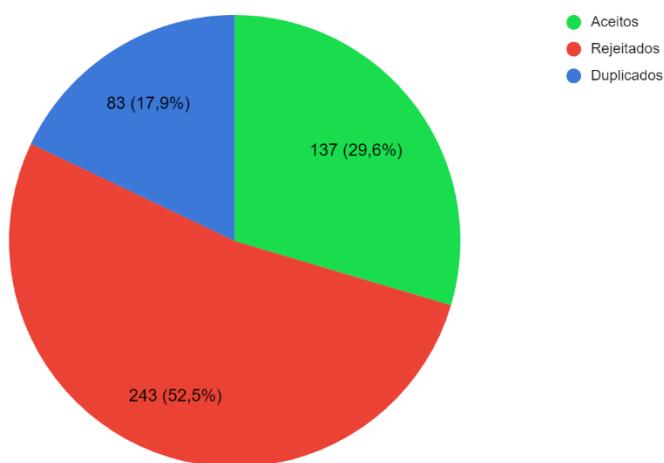


Fonte: Elaboração Própria

As palavras mais recorrentes são, em ordem decrescente, “*Biochar*”, “*Rice-husk*” e “*Pyrolysis*”. Mesmo estas palavras dialogando com a pergunta norteadora da RBS, notou-se que há ausência de termos referente aos MPTs e que o termo “adsorção” é excepcional. Do mesmo modo, encontrou-se a expressão “*Bio-oil*”, que é um dos produtos da pirólise, porém não é alvo de interesse dessa pesquisa.

Conforme os critérios de inclusão e exclusão definidos no início da RBS realizou-se a extração dos textos encontrados, excluindo aqueles que não contribuem para a resposta da pergunta norteadora. Com isso, artigos que estudam outros produtos da pirólise, como o bio-óleo foram excluídos. Também foram removidos os textos encontrados em mais de uma base de dados (por serem duplicados). O número de artigos aceitos, excluídos e duplicados estão expostos na Figura 22.

Figura 22 - Número de artigos selecionados, duplicados e aceitos durante o processo de seleção da RBS

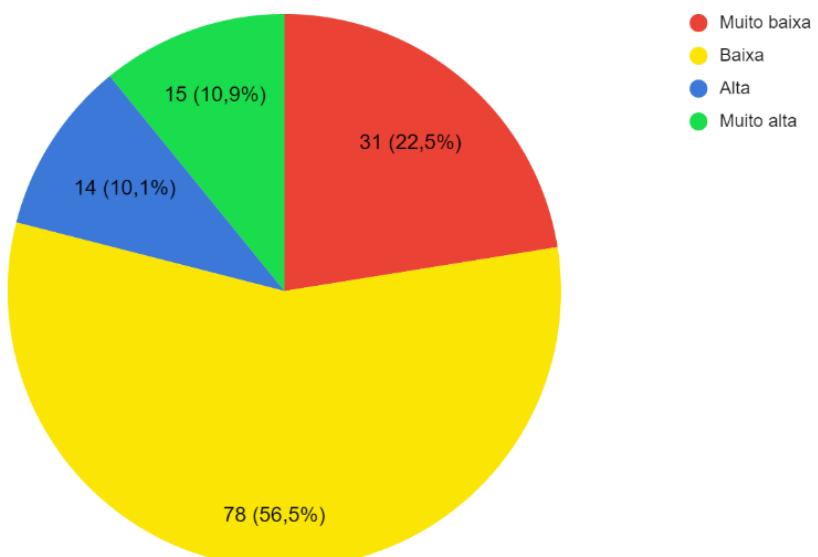


Fonte: Elaboração Própria

Ainda na etapa de seleção, indica-se a prioridade de leitura de cada um dos artigos. Para essa classificação, considerou-se alta prioridade aqueles artigos que abordavam o uso de biocarvão como adsovente de Cd e Pb e apresentavam a caracterização físico e química dos mesmos, relacionando com a capacidade de adsorção de cada um deles. Como alta prioridade, foram selecionados os artigos que apresentavam os temas: uso do biocarvão como melhorador da qualidade do solo; efeito da pirólise sobre as características físico e química do material; utilização do biocarvão como remediador de solos contaminados por diferentes poluentes; artigos de revisão bibliográfica que compreendem o avanço da utilização do biocarvão. A maioria das publicações encontradas foram classificadas como baixa prioridade, isso pois, considerou-se nessa classificação artigos que utilizam o material para remediação de efluentes líquidos, cujo foco era estudar a pré-pirólise do biocarvão, potencialidade do material como

estratégia de gestão de resíduos sólidos urbanos, entre outros. Por fim, prioridade extremamente baixa consiste nas publicações que abordam o uso de biocarvão para melhoramento do solo ou tratamento de efluentes em cenários específicos distantes do tema principal dessa pesquisa, por exemplo, aplicação do material para melhorar o crescimento de milho, ou para diminuir a lixiviação de fósforo (P), entre outros. A Figura 23 apresenta o número de artigos marcados com cada um dos rótulos de prioridade.

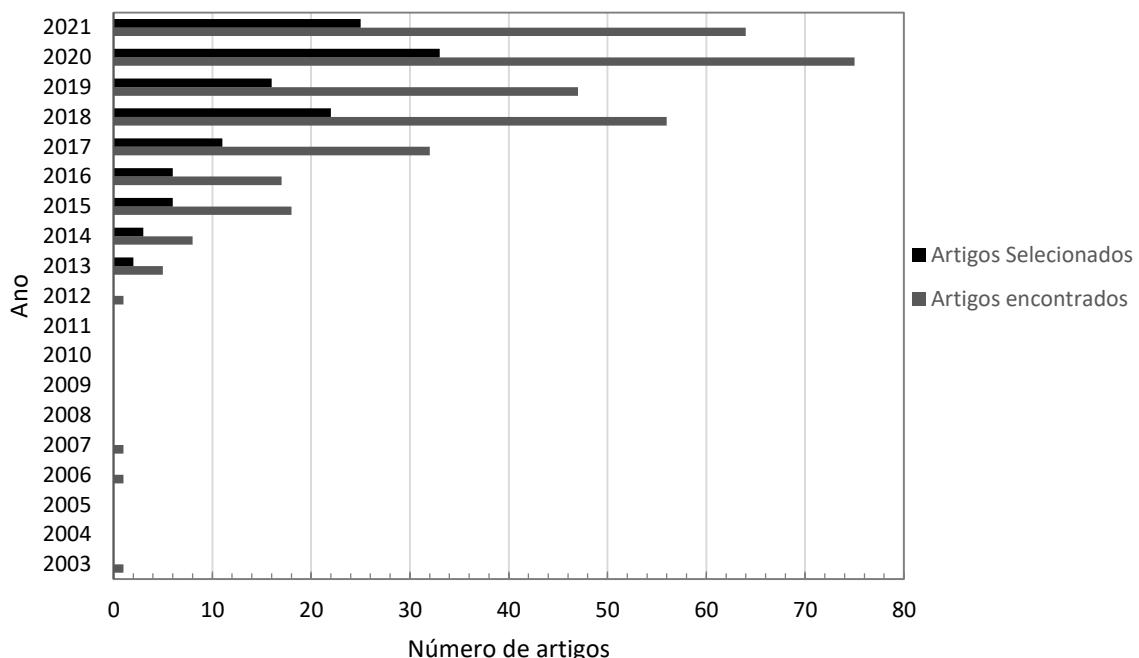
Figura 23 - Número de artigos por ordem de prioridade



Fonte: Elaboração Própria

A última informação obtida através dessa RBS consiste no levantamento do número de publicação anual, tanto de todos os artigos encontrados nas bases, como dos artigos selecionados. Porém, pontua-se que alguns dos textos encontrados não apresentavam o ano de publicação, logo não foram contabilizados no gráfico. Esses resultados estão dispostos no gráfico da Figura 24.

Figura 24 - Número de artigos publicados em cada ano



Fonte: Elaboração Própria

A partir da Figura 24, observa-se que as pesquisas sobre o tema são relativamente recentes, começando a ser publicadas a partir do ano de 2012. Com base nos dados obtidos na RBS como um todo, percebe-se que a partir de 2016 houve o crescente número de pesquisas sobre pirólise de biomassas, sendo este um método apontado como estratégia para gestão de resíduos sólidos e obtenção de produtos de interesse econômico. O biocarvão como melhorador da qualidade do solo e como adsorvente de poluentes em sólidos e fluídios também é recorrente.

Alguns dos autores encontrados na RBS estudam o biocarvão derivado de diferentes matérias primas para remoção de contaminantes ambientais. Yadav e Jagadevan (2021), por exemplo, estudaram o BCA para remoção de flúor (F) de soluções aquosas, essas autoras perceberam que as condições de pirólise (como a temperatura, tempo e taxa de aquecimento) influenciam significativamente a adsorção do F. Além disso, elas estudaram a possibilidade de produção de combustível a partir da otimização da pirólise da casca de arroz, obtendo resultados promissores.

Já Shukla, Sahoo e Remya (2019) investigaram o uso de BCA como adsorvente de fosfato e nitrato de águas residuais e, a utilização dele como meio armazenador de nutrientes

para posterior aplicação em solos. Na pesquisa, foi observado remoção de 65% e 75% de nitrato e fosfato respectivamente de um sistema multinutrientes com baixa concentração, indicando uma remoção efetiva. Através da determinação das isotermas de adsorção, tem-se que o BCA tem capacidade máxima de adsorção de 71 mg de fosfato e 497 mg de nitrato por kg de BCA. A dessorção foi de 96,4% para o fosfato e 44,4% para o nitrato.

O biocarvão da casca de arroz e do sabugo de milho estudado por Wiroesoedarmo *et al.* (2018) foi pirolisado em diferentes temperaturas, e obtiveram desempenhos diferentes em relação a capacidade de adsorção de íons metálicos presente na água lixiviada. A partir da pesquisa, estes autores perceberam que cada metal tem um comportamento em relação a adsorção.

Shi *et al.* (2019) estudou a remoção de Pb por BCA pirolisado em diferentes temperaturas e percebeu que esta variável afeta significativamente as propriedades do BCA. Por exemplo, a área superficial e a alcalinidade aumentam significativamente conforme a temperatura, enquanto o número de grupos funcionais diminuiu. Os valores máximos de adsorção de Pb foi de 14,1 mg g⁻¹, 21,7 mg g⁻¹ e 26,7 mg g⁻¹ para o BCA300°C, 500°C e 700°C respectivamente. Mesmo o Pb máx do BCA300°C sendo menor, o Pb trocável é maior para esse material, sugerindo que ele é adequado para o tratamento de água devido a fácil separação do Pb imobilizado, facilitando a reciclagem.

Khan *et al.* (2018) estudou o da madeira e o BCA para adsorção de Cd de solos e percebeu que o biocarvão da madeira apresentou melhores resultados de adsorção. Por fim, Zhang *et al.* (2018) pesquisou sobre a remoção de clorobenzeno por BCA pirolisado a 550°C e observou que a adsorção foi efetiva.

Dentro desse contexto, percebe-se que os estudos do BCA como adsorvente de Cd e Pb são relativamente recentes e ainda pouco presente na literatura. Além disso, observa-se poucos estudos de caracterização do material adsorvente. Também, não há pesquisas comparativas sobre a capacidade de adsorção de Cd e Pb do BCA pirolisado a 350°C.

5.2. Caracterização do Biocarvão

5.2.1. Teor de Cinzas

O teor de cinzas consiste na parte mineral do material não volatizada com o processo de aquecimento, assim, quanto maior a temperatura da pirólise, espera-se maior porcentagem de cinzas no material (FEITOSA *et al.*, 2020, SILVA; BRITO, 1990). A partir dos

procedimentos já descritos no item 4.3.1, obteve-se o teor de cinzas do material (Tabela 11) e porcentagem de umidade do BCA (Tabela 12).

Tabela 11 - Resultados obtidos para o teor de cinzas do BCA (triplicata)

| Massa do Cadiño (g) | Massa cadiño + biocarvão (g) | Massa cadiño + biocarvão após estufa (g) | Massa cadiño + biocarvão após mufla (g) | Teor de cinzas (%) | Média (%) |
|------------------------|------------------------------|---|--|--------------------|------------|
| 86,3921 | 87,4562 | 87,4236 | 86,7766 | 37,2758 | |
| 77,6858 | 78,7810 | 78,6987 | 78,0644 | 37,3778 | 37,6 ± 0,4 |
| 64,5618 | 65,9967 | 65,9616 | 65,0948 | 38,0769 | |

Fonte: Elaboração Própria

Tabela 12- Porcentagem de umidade do BCA (triplicata)

| Massa de água % | Média % | Desvio padrão |
|-----------------|---------|---------------|
| 3,06% | | |
| 7,52% | 4,34% | ± 0,03 |
| 2,45% | | |

Fonte: Elaboração Própria

O biocarvão da casca de arroz pirolisado a 350° C, apresentou teor de cinzas médio da ordem de 37,58% e baixo teor de umidade (média de 4%). Moraes (2022) obteve teor de cinzas para biocarvão de poda pirolisado a 500° C da ordem de 16,28%. Assim, nota-se que o teor de cinza determinado para o biocarvão da casca de arroz foi superior ao obtido por Moraes (2022), usando a mesma metodologia para essa análise.

A Tabela 13 exibe os resultados da determinação de resíduo mineral obtido para o biocarvão (duplicata) no ensaio realizado na ESALQ – USP.

Tabela 13 - Resíduos Minerais - BCA

| Amostra | Amostra 1 | | Amostra 2 | |
|---------------------------------------|--------------|-----------|------------|-----------|
| | Determinação | Base seca | Base úmida | Base seca |
| Resíduo Mineral Total (R.M.I.) | 37,79% | 37,56% | 37,93% | 37,49% |
| Resíduo Mineral (R.M.) | 1,96% | 1,95% | 1,83% | 1,81% |
| Resíduo Mineral Total (R.M.T.) | 39,75% | 39,51% | 39,76% | 39,30% |

Fonte: Elaboração Própria

Tanto o teor de cinza como o resíduo mineral, foram da ordem de aproximadamente 38% para o biocarvão da pirólise da casca de arroz. Feitosa *et al.*, (2020) estudaram o biocarvão da pirólise de casca de banana (BCB) e bagaço de laranja (BBL), em duas temperaturas, 400°C e 600°C, neste estudo, a avaliação dos teores de cinzas dos biocarvões foi realizada como preconizado na norma ASTMD 1762-84.3. Obteve-se para o biocarvão da casca de banana pirolisado a 400°C (BCB400) e 600°C (BCB600) os teores de 36% e 48% respectivamente. Já para o bagaço da laranja pirolisado (BCL) a 400°C registrou-se o teor de umidade de 11%, enquanto o BBL a 600°C apresentou 16%.

5.2.2. Composição Elementar (CHNS)

A Tabela 14 exibe os resultados da composição elementar do BCA, bem como a relação C/N e H/C.

Tabela 14 – Teores de C, H, N e S obtidos no BCA (triplicata). Relação C/N e H/C

| Componente | Resultado (%) |
|----------------|---------------|
| Nitrogênio (N) | 0,55 ± 0,01 |
| Carbono (C) | 41,42 ± 1,26 |
| Hidrogênio (H) | 2,51 ± 0,03 |
| Enxofre (S) | 0 ± 0 |
| C/N | 75,64 |
| H/C | 0,06 |

Fonte: Elaboração Própria

De modo geral, nota-se que o biocarvão analisado apresenta 41% de C, 0% de S, 0,5% de N e 2,5% de H. Nos ensaios realizados por Feitosa *et al.* (2020) utilizou-se cromatografia gasosa com analisador elementar para determinar os teores de C, N, C/N dos BCB e BBL. Para o BCB400 obteve-se teor de C de 51%, N de 1,8%, tendo C/N de 28,3, por outro lado o BCB600 apresentou taxas de 46%, 1,83%, 25,1 para os teores de C, N e C/N, respectivamente. O BBL400 apresentou valores de C de 48%, N de 1,92%, C/N de 25. Yu Lv *et al.* (2020) estudaram o biocarvão do pinho (BP), casca de arroz (BCA2) e milho (BM), pirolisados entre 350°C e 550°C. Para o BP obteve-se valor de 80,4% de C, 0,39% de N e C/N de 20,52, para o BCA2, registrou teor de C de 44,88%, teor de N de 1,33% e C/N de 33,74, por fim o BM, teve 1,37% de N, 49,62% de C e 36,22 de C/N.

Comparando o valor de C determinado nesta pesquisa com os obtidos na literatura, observa-se similaridade com o valor encontrado por Yu Lv *et al.* (2020) no BCA2, bem como no BCB600 por Feitosa *et al.* (2020). Já o teor de N obtido nesta pesquisa foi inferior aos valores da literatura obtidos para diferentes biocarvões, listados anteriormente.

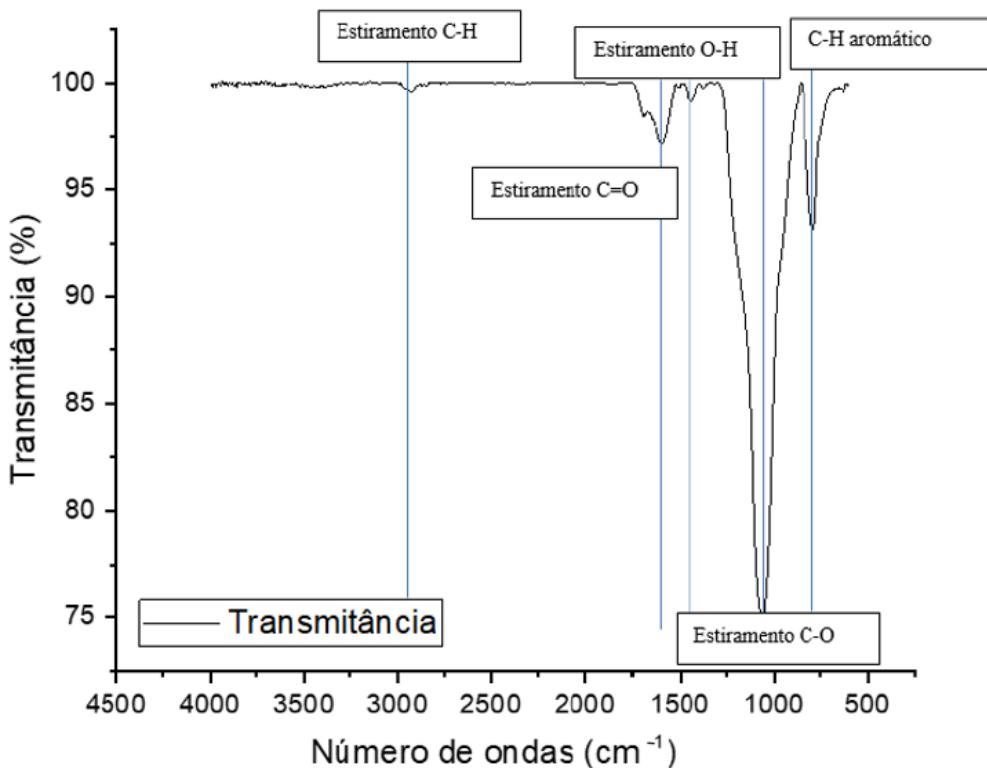
O valor médio obtido para a relação C/N nesta pesquisa foi de 75,64, sendo este valor bem mais elevado do que o encontrado por Feitosa *et al.* (2020) e Yu Lv *et al.* (2020) (entre 20 a 36).

A relação H/C determinada no BCA foi de 0,061, sendo essa maior que a relação H/C encontrada no biocarvão de poda pirolisado a 500° C (0,03) (MORAES, 2022). Segundo Sposito (2004), a baixa relação H/C indica um maior grau de aromatização.

5.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma ferramenta importante para identificar as características dos grupos funcionais dos materiais adsorventes, fornecendo informações estruturais e compostionais sobre os grupos funcionais presente na amostra (RAO, 2021). A Figura 25 exibe o espectro FTIR obtido para o biocarvão de casca de arroz.

Figura 25 - Espectro de infravermelho (FTIR) para o biocarvão da casca de arroz



Fonte: Elaboração Própria

De modo geral, foi possível verificar estiramento C-H (próximo de 3000 cm⁻¹), estiramento C=O (aproximadamente 1600 cm⁻¹) ou um estiramento C=O típicos de alqueno, carbonilo e amida. O estiramento O-H (próximo de 1400 cm⁻¹), estiramento C-O (próximo de 1000 cm⁻¹) e C-H aromático (perto de 700 a 800 cm⁻¹). Moraes (2022), também detectou os estiramentos C=O, C-O e C-H para o biocarvão de poda pirolisado a 500° C. A partir do FTIR percebe-se que o material apresenta grupos funcionais contendo oxigênio, o que favorece a formação de sítios adicionais no processo de adsorção (RAO, 2021).

5.2.4. pH, ΔpH, Eh, CE e CTC

Para compreender o comportamento dos BCA na adsorção de MPT faz-se necessário entender as características químicas do material que influenciam a dinâmica de adsorção. Um desses fatores é o pH, que consiste na quantificação de íons H⁺ em solução, cujo valores são dados em escala logaritmo. A disponibilidade desses íons em solução atua sobre os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão influenciando o mecanismo de sorção do material (LIMA *et al.*, 2018). De modo geral, os MPT têm imobilização favorecida em condições alcalinas (KABATA-PENDIAS, 2011).

O ΔpH consiste na diferença entre o pH em KCl e o pH em água deionizada, como descrito no item 4.3.4.1., essa diferença possibilita estimar o balanço da carga líquida de superfície do biocarvão. O estudo do Eh é importante, pois avalia a facilidade que um substrato tem para ganhar ou perder elétrons (PONNAMPERUMA, 1972), de acordo com Fegeria e Pedra (2006) a principal fonte de elétrons no solo é a MO.

De acordo com LIMA *et al.* (2018) o CE refere-se a quantidade de sais dissolvidas na solução. Por fim, a CTC consiste na soma de cátions trocáveis retidos pelo solo, indicando a capacidade relativa do substrato reter íons (FEGERIA; PEDRA, 2006). A Tabela 15 exibe as médias e os desvios padrões dos parâmetros químicos determinados para o biocarvão da casca de arroz.

Tabela 15 - Valores médios e desvio padrão obtidos para pH, ΔpH, Eh, CE e CTC para a amostra do BCA

| Parâmetros | Resultado | Desvio padrão | |
|--------------------------------|-----------|---------------|------|
| pH | 7,9 | ± | 0,04 |
| ΔpH | -1,52 | ± | 0,07 |
| Eh (mV) | 99,13 | ± | 2,16 |
| CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | 50,30 | ± | 3,32 |
| CTC (cmolc kg^{-1}) | 15,50 | ± | 7,07 |

Fonte: Elaboração Própria

A amostra de biocarvão apresentou um pH neutro a alcalino (7,9), ΔpH negativo (estes valores negativos são um indicativo do predomínio de cargas negativas na superfície das partículas de biocarvão, o que pode vir a favorecer a retenção de íons metálicos catiônicos), Eh positivo (meio oxidante) e baixa CE (indicando poucas sais dissolvidos). De modo geral esses valores indicam que o BCA pode vir a reter os MPT.

Nejad *et al.* (2020) estudaram o biocarvão da casca de arroz (BCA3) e folha de bordo (BFB) pirolisado a 550°C durante 45 minutos, os autores determinaram o pH do material a partir da razão 1:5 de biocarvão e solução, sendo utilizado medidores de bancadas para determinação. Para o BCA3 obteve-se pH de 7,9 e para o BFB registrou pH de 8,9. Yu Lv *et al.* (2020) obtiveram os resultados de 8,08 para o BP, 8,48 para o BCA2 e 9,82 para o BM. Por fim, Bashir *et al.* (2020) estudaram diferentes biocarvões pirolisados a 400°C por 2 horas, os autores obtiveram os valores de pH, de 8,4 para o biocarvão de acácia (BA), 8,4 para o biocarvão de bagaço de cana (BBC) e 9,4 para o biocarvão de palha de trigo (BPT).

O biocarvão da casca de arroz apresentou baixa CTC (média de 15,5 cmolc kg^{-1}), quando comparado com o biocarvão de poda (média de 69,00 cmolc kg^{-1}), analisado por Moraes (2022).

Munera-Echeverri *et al.* (2018) estudaram a CTC para o biocarvão de ervilha de pombo (BEP) pirolisado a 600°C e obteve CTC de 6,6 cmolc kg^{-1} , biocarvão da casca de cacau (BCC) queimado na temperatura de 350°, com CTC de 59,1 cmol kg^{-1} , biocarvão da espiga de milho (BEM) á 400°C e CTC de 6 cmol kg^{-1} e BCA pirolisado entre 400 e 500°C que registrou CTC de 6,2 cmol kg^{-1} . Pariyar *et al.* (2020) estudou o biocarvão de serragem (BS), BCA, ninhada de aves (BNA) e da borra de papel (BBP) na temperatura de 350°C, e registrou as respectivas CTC: 56,13 cmol kg^{-1} , 41,36 cmol kg^{-1} , 67,23 cmol kg^{-1} e 54,31 cmol kg^{-1} . Assim percebe-se que o resultado de CTC obtido para o BCA dessa pesquisa é diferente dos dados presentes na literatura. Isso acontece, pois diferentes matérias primas e diferentes temperaturas de pirólise geram características diferentes no biocarvão.

Boostani *et al.* (2018) estudaram os biocarvões pirolisados a 500° da palha de milho (BPM), palha de trigo (BPT), polpa de raiz de alcaçuz (BPA), BCA e esterco de ovelha (BEO) e obteve os respectivos valores de Eh 5,14 dS m⁻¹, 11,6 dS m⁻¹, 2,4 dS m⁻¹, 1,82 dS m⁻¹ e 9,96 dS m⁻¹ para razão sólido solução de 1/10. Munera-Echeverri *et al.* (2018) registraram 1,4 mS cm⁻¹ para o BEP, 8,9 mS cm⁻¹ para o BCC, 0,8 mS cm⁻¹ para o BEM, 0,4 para o BCA. Pariyar *et al.* (2020) obteve Eh de 0,55 mS m⁻¹ para o BS, 0,44 mS m⁻¹ para o BCA, 9,31 mS m⁻¹ para o BNA e 0,59 mS m⁻¹ para o BBP. Feitosa *et al.* (2020) encontraram os respectivos Eh para o BCB á 400°C, BCB á 600°C, BBL á 400°C e BBL á 600°C: 12,67 µS m⁻¹, 15,51 µS m⁻¹, 1,887 µS m⁻¹, 5,8 µS m⁻¹.

5.2.5. Microtomografia

A Figura 26 mostra a imagem de microtomografia obtida para o BCA obtida a partir de uma imagem com ampliação de 2,9 µm.

Figura 26 – Corte transversal do BCA obtido por microtomografia.



Fonte: Elaboração Própria

As linhas mais densas indicam material mais denso, enquanto as linhas mais suaves representam estruturas de menor densidade. Assim é possível observar que o BCA não possui estrutura homogênea, apresentando materiais de maior densidade nas margens externa do material. Além disso, nota-se que entre a extremidade interna e externa do BCA há um

material pouco denso não identificado pelo raio-X ou mesmo áreas de vazio, podendo ser um material muito poroso.

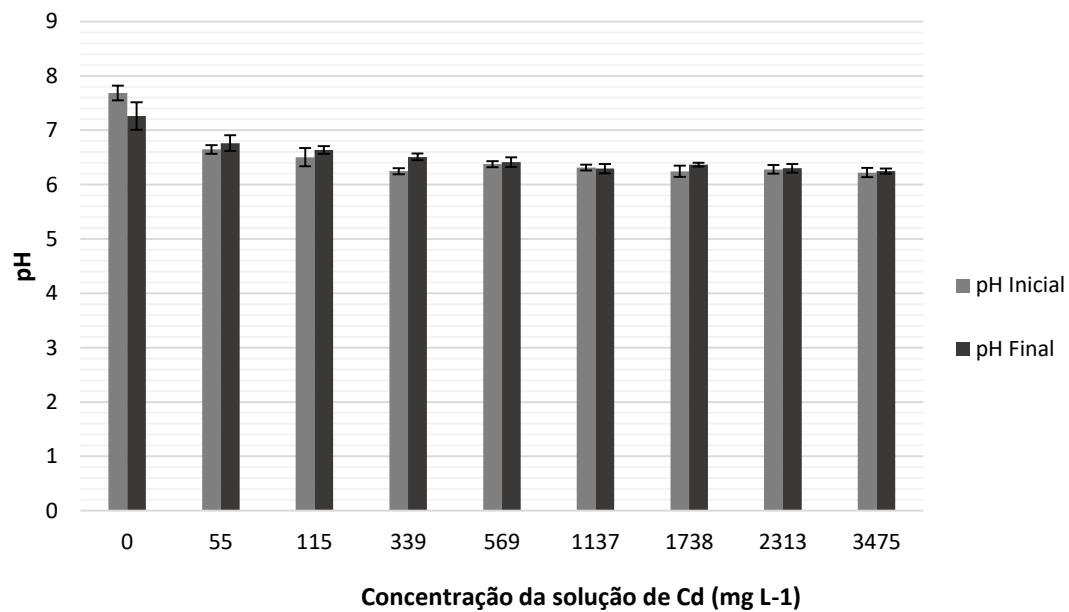
5.3. Ensaios de Adsorção – Equilíbrio em Lotes

5.3.1. Ensaios de equilíbrio em lote com o Cd

As Figuras 27, 28 e 29 exibem os resultados de pH, Eh e CE obtidos durante o ensaio de equilíbrio em lote (início e final do ensaio).

Nas concentrações 55, 115, 339 e 569 mg L⁻¹ de Cd, o pH foi maior no final do ensaio de equilíbrio em lote quando comparado com o início. Para as concentrações maiores (2313 e 3745 mg L⁻¹), a variação do pH foi muito pequena durante todo o ensaio de equilíbrio em lote.

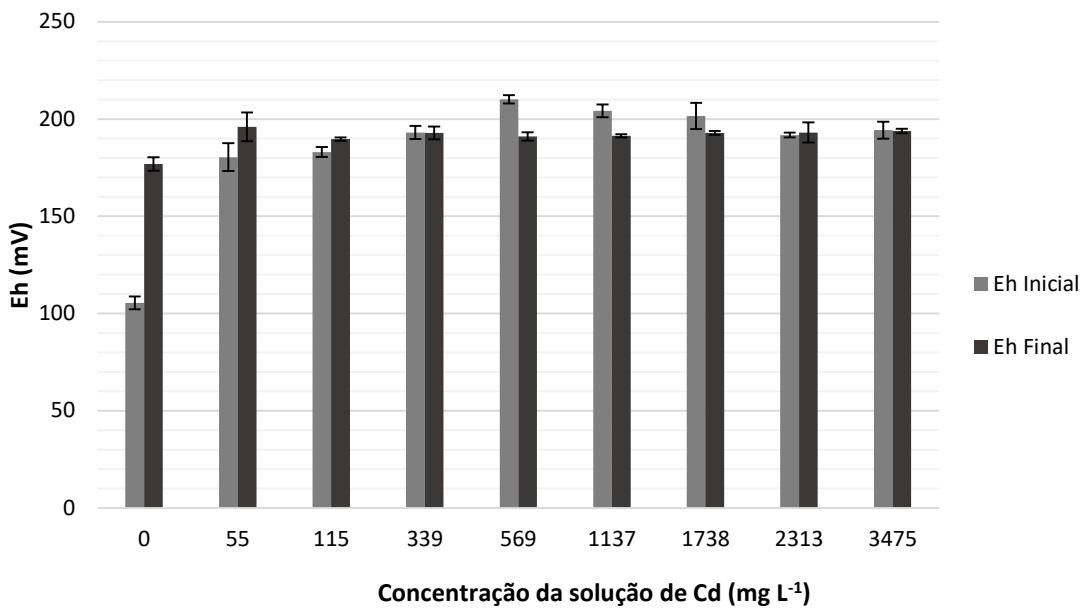
Figura 27 - Variação do pH no início e no final do ensaio de equilíbrio em lote com o BCA



Fonte: Elaboração Própria

Novamente, a amostra que exibiu maior variação de Eh ao longo do ensaio de equilíbrio em lote, foi a amostra de branco (concentração de 0 mg L⁻¹) (Figura 28). Nas concentrações de 55, 115 e 2313 mg L⁻¹ de Cd, notou-se que o Eh foi maior no final do ensaio de equilíbrio em lote. De forma geral, em todo o ensaio e em todas as concentrações o Eh foi positivo (oxidante).

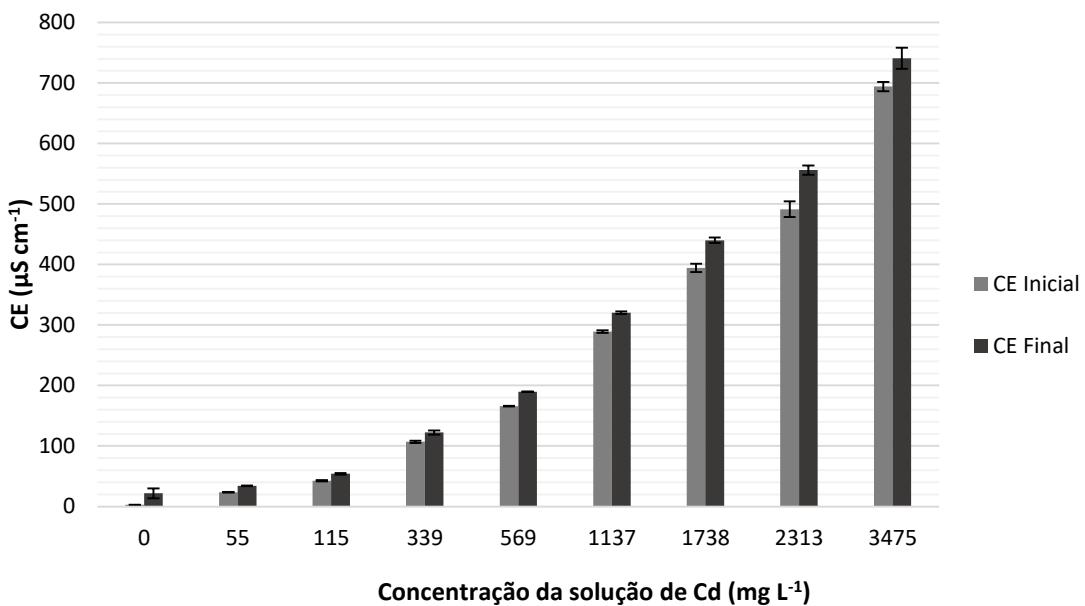
Figura 28 - Variação do Eh no início e final do ensaio de equilíbrio em lote com o BCA



Fonte: Elaboração Própria

Nota-se que o CE da solução aumentou conforme elevação da concentração da solução e foi maior no final do ensaio de equilíbrio em lote para todas as soluções de Cd (Figura 29). Como a condutividade elétrica depende da quantidade de íons presente na solução esse resultado já era previsto.

Figura 29 - Variação do CE no início e final do ensaio de equilíbrio em lote com o BCA



Fonte: Elaboração Própria

Os resultados da determinação da porcentagem do soluto adsorvido pelo solvente A (%) e a concentração de soluto adsorvida q_e estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultado do ensaio de equilíbrio em lote para as soluções contendo íons de Cd em concentrações entre 0 e 3000 mg L⁻¹

| Concentração desejada (mg/L) | Volume (L) | Massa (g) | Co médio (mg/L) | Ce médio (mg/L) | A médio % |
|---------------------------------|---------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------|
| 50 | | 0,505 ± 0,003 | 55,5 ± 0,4 | 37,3 ± 0,6 | 33,4 ± 1,5 |
| 100 | | 0,505 ± 0,002 | 114,9 ± 1,0 | 90,3 ± 4,5 | 21,5 ± 3,4 |
| 300 | | 0,505 ± 0,004 | 339,1 ± 1,5 | 295,4 ± 3,4 | 12,9 ± 1,4 |
| 500 | | 0,506 ± 0,003 | 569,0 ± 5,5 | 529,6 ± 2,4 | 6,9 ± 0,5 |
| 1000 | 0,5 | 0,505 ± 0,002 | 1137,3 ± 23,3 | 1104,2 ± 18,9 | 2,9 ± 0,7 |
| 1500 | | 0,506 ± 0,005 | 1738,0 ± 22,6 | 1672,8 ± 8,8 | 4,3 ± 0,8 |
| 2000 | | 0,506 ± 0,002 | 2313,0 ± 28,0 | 2201,3 ± 17,5 | 4,8 ± 1,6 |
| 3000 | | 0,503 ± 0,002 | 3475,2 ± 17,1 | 3308,0 ± 23,8 | 4,8 ± 0,4 |

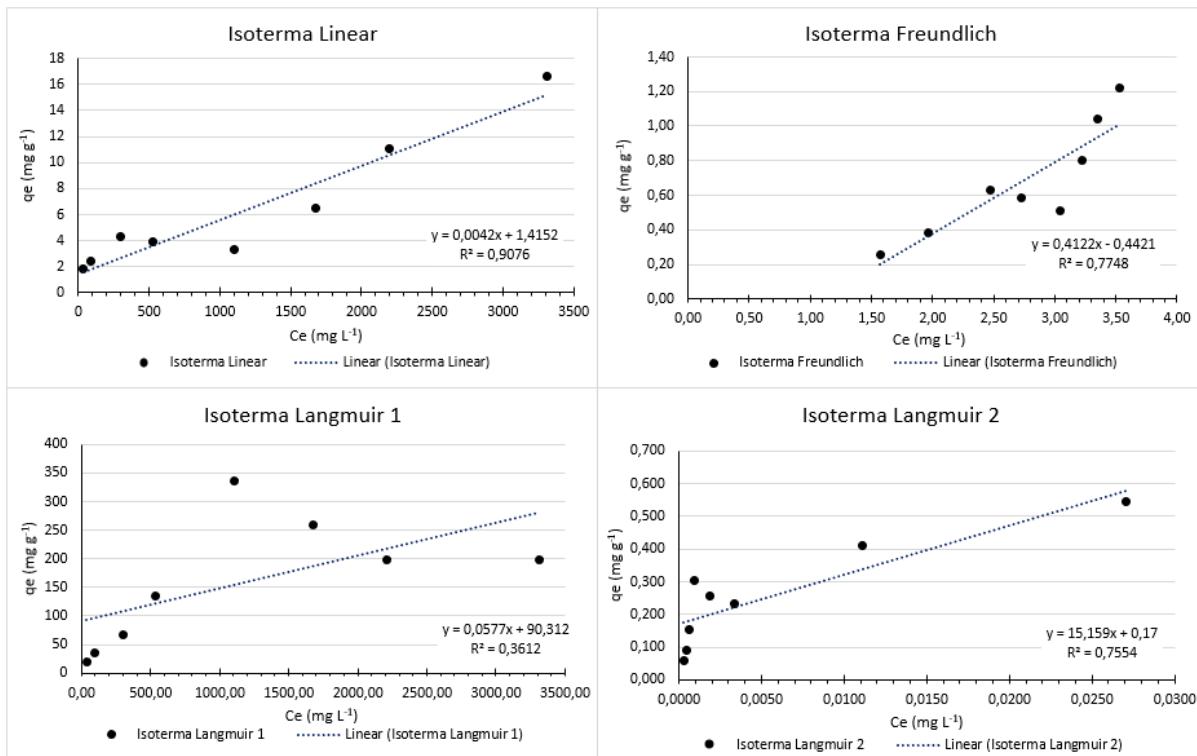
Fonte: Elaboração Própria

A partir do ensaio de adsorção do tipo equilíbrio em lote pode-se observar que mesmo em concentrações pequenas de Cd a porcentagem adsorvida do metal pelo biocarvão da casca de arroz é menor que 50%, sendo de 33% para solução de concentração 55,46 mg L⁻¹, 21,5% na concentração de 114,93 mg L⁻¹ e 12,9% para solução de 339,10 mg L⁻¹. As outras concentrações (569,03 mg L⁻¹, 1137,33 mg L⁻¹, 1738,00 mg L⁻¹, 2313,00 mg L⁻¹ e 3475,17 mg L⁻¹) apresentaram adsorção menor que 10%.

5.3.1.1. Isoterma de adsorção

Com base no procedimento descrito no item 4.4.4., plotou-se os gráficos referente a linearização dos principais modelos de isotermas (Figura 30). Nesta figura, observa-se os dados obtidos em laboratório e a linha de tendência dos pontos, obtida através do método dos mínimos quadrados.

Figura 30 - Isotermas de adsorção linearizadas para solução de Cd



Fonte: Elaboração Própria

Para o Cd, a isoterma linear foi a que apresentou R^2 maior que 0,90, indicando que a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é proporcional a concentração de equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A isoterma menos adequada para representar a adsorção de Cd foi a Isoterma de Langmuir 1 ($R^2 = 0,3612$).

A Tabela 17 exibe os resultados obtidos em cada um dos modelos (Linear, Freundlich e Langmuir).

Tabela 17 - Cálculo das variáveis dos modelos matemáticos das isotermas linearizadas

| Modelo | Variável | Equação |
|------------|----------|---------|
| Linear | R^2 | 0,9076 |
| | kd | 0,0042 |
| | b | 1,4152 |
| Freundlich | R^2 | 0,7748 |
| | k_f | 0,36133 |
| | N | 0,4122 |
| Langmuir 1 | R^2 | 0,3612 |
| | qe máx | 17,331 |
| | kl | 0,00064 |
| Langmuir 2 | R^2 | 0,7554 |
| | qe máx | 5,88235 |
| | kl | 0,01121 |

Fonte: Elaboração Própria

Também utilizou-se regressão não-linear para encontrar a equação de cada isoterma de adsorção, para isso, utilizou-se o solver do Excel. O método de regressão não linear utilizado, os resultados obtidos para cada modelo e o R^2 estão dispostos na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultado das variáveis dos modelos de isotermas determinados por regressão não linear

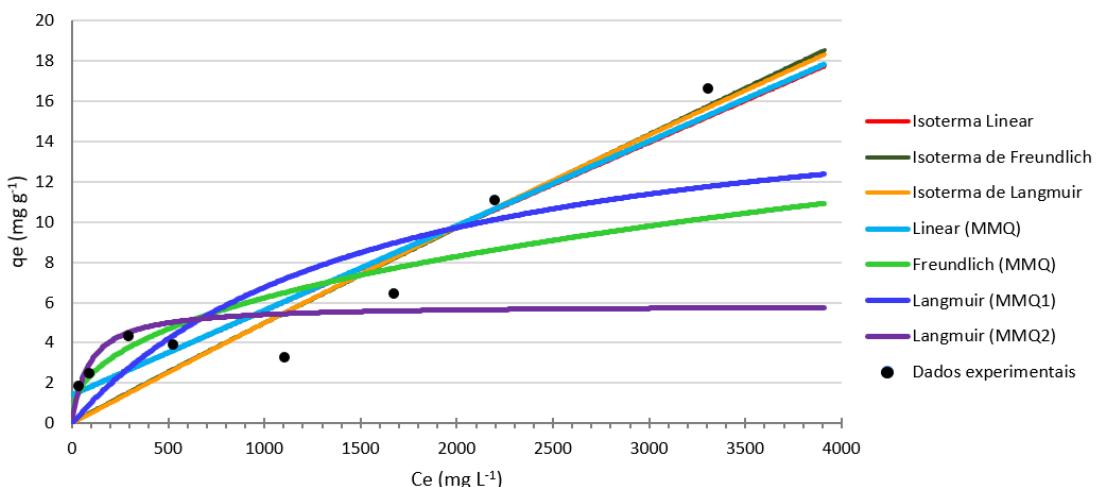
| Modelo | Variável | Equação |
|------------|--|---|
| Linear | Método Evolutionary R^2 0,90765 k_d 0,00418 b 1,41522 | $qe = 0,00418 \cdot Ce + 1,4122$ |
| Freundlich | Método GRG não linear R^2 0,90161 k_f 0,00643 N 0,96303 | $qe = 0,00643 \cdot Ce^{0,96303}$ |
| Langmuir | Método GRG não linear R^2 0,99995 $qe_{\text{máx}}$ 225,69099 k_l 0,00002 | $qe = \frac{225,69 \cdot 0,00002 \cdot Ce}{1 + (0,00002 \cdot Ce)}$ |

Fonte: Elaboração Própria

Nota-se que os modelos não lineares se adequaram melhor aos resultados obtidos no ensaio de equilíbrio em lote com o Cd.

A Figura 31 representa o gráfico dos pontos obtidos no ensaio laboratorial e as isotermas encontradas a partir da regressão linear e não linear.

Figura 31 - Isotermas de adsorção do BCA 350° para o Cd e curvas ajustas por modelos diferentes



MMQ: Método dos Mínimos Quadrados

MMQ1: Método dos Mínimos Quadrados para a primeira linearização (equação 12)

MMQ2: Método dos Mínimos Quadrados para a segunda linearização (equação 13)

Fonte: Elaboração Própria

Com base na Figura 31 e observando os valores de R^2 obtido, percebe-se que a isoterma que melhor se adequa ao ensaio é a de Langmuir obtida por regressão não linear através do método GRG não linear ($R^2 = 0,9999$). Através da teoria assumida para proposição do modelo matemático, tem-se que a adsorção é constante e não depende da extensão da área superficial, a adsorção só acontece em um sítio de ligação específico e a adsorção é máxima quando todos os sítios são preenchidos (que máx é atingido). Com base nisso, tem-se que o máximo de soluto que pode ser adsorvente é 225 mg g⁻¹.

Além disso, é importante notar que as equações obtidas por regressão não linear para o intervalo estudado, aproximam-se muito de uma reta. Uma isoterma linear, indica que, conforme aumenta a concentração de equilíbrio, tem-se o aumento da capacidade adsorvente do material. No entanto, segundo Tran *et al.* (2017) e Giles *et al.* (1960) para concentrações muito baixas a isoterma de Langmuir apresenta linearidade, sendo resultado da não saturação do material.

Também, está isoterma pode ser interpretada a partir do ponto (Ce) próximo a concentração de 300 mg L⁻¹. Nessa região a isoterma apresenta um platô, indicando que uma monocamada foi formada ocupando todos os sítios de adsorção do BCA. Posteriormente a essa estabilização, observa-se um aumento na capacidade de adsorção do material. Conforme discutido por Giles *et al.* (1960), esse aumento da adsorção posterior a um platô indica que um novo sítio de adsorção foi acionado/formado.

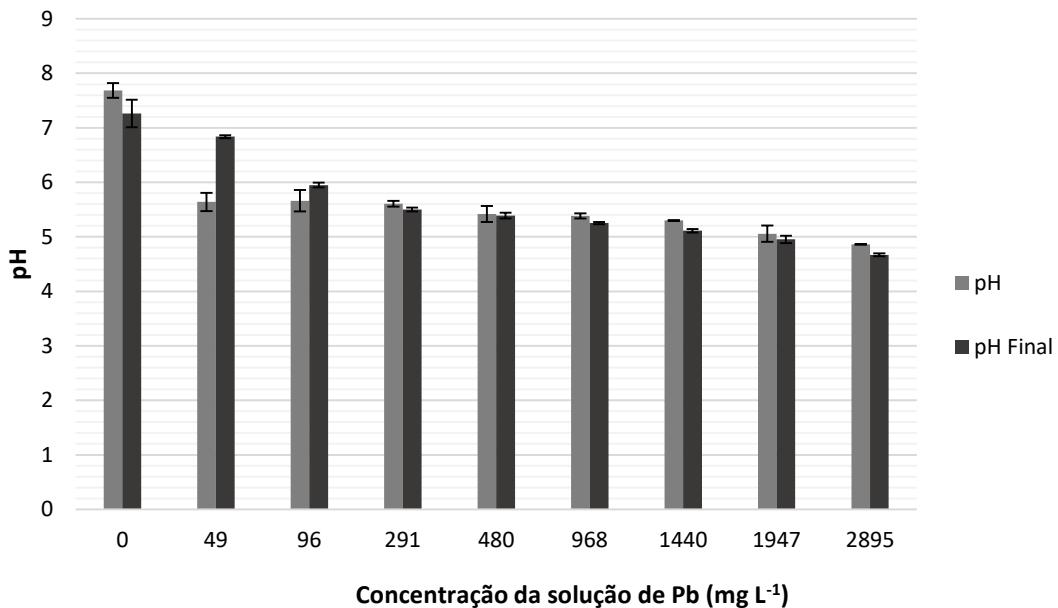
Por fim, através do cálculo da porcentagem de remoção do contaminante (A), percebe-se que, no máximo foi adsorvido 33% de Cd na solução de 55,46 mg L⁻¹ de Cd para o biocarvão da casca de arroz.

5.3.2. Ensaios de equilíbrio em lote com o Pb

As Figuras 32, 33 e 34 exibem os resultados de pH, Eh e CE obtidos durante o ensaio de equilíbrio em lote (início e final do ensaio).

A variação de pH para as soluções de Pb, de modo geral, foram maiores no início do ensaio de equilíbrio em lote, exceto para as concentrações 49 e 96 mg L⁻¹ (Figura 32).

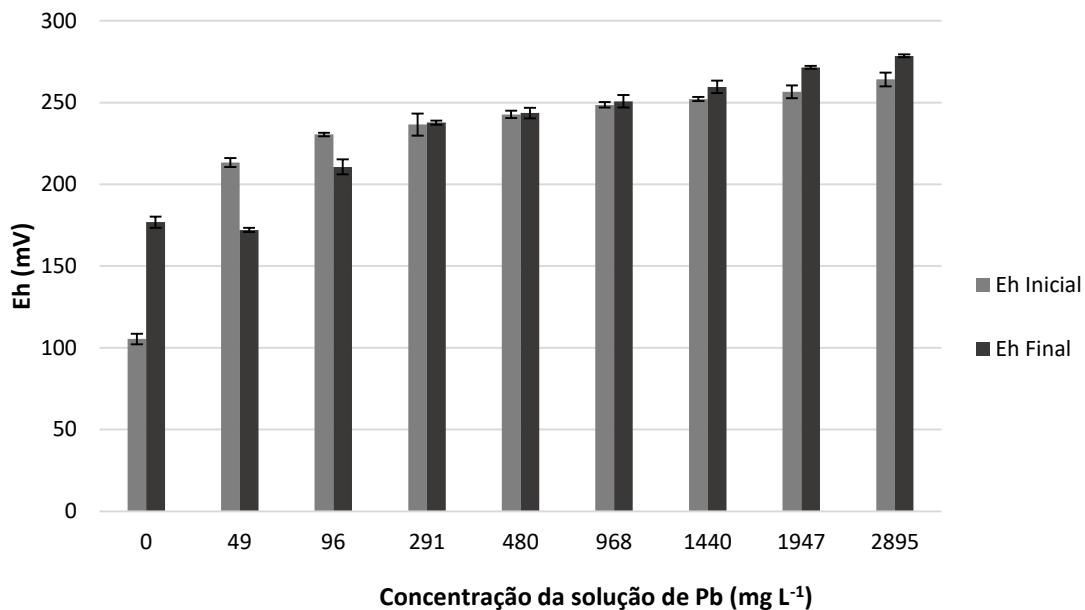
Figura 32 – Variação do pH no início e o final de equilíbrio em lote para o Pb com o BCA



Fonte: Elaboração Própria

A amostra que exibiu maior variação de Eh ao longo do ensaio de equilíbrio em lote com o Pb foi a amostra de branco (concentração de 0 mg L^{-1}) (Figura 33). Como observado para o pH, as amostras com concentrações 49 e 96 mg L^{-1} de Pb diferem das demais em relação ao Eh (no inicio e final do ensaio de equilíbrio em lote), sendo que para estas duas amostras o Eh é maior no início do ensaio e para as outras ele é maior no final do ensaio. De forma geral, em todo o ensaio e em todas as concentrações o Eh foi positivo (oxidante), como observado para o ensaio de equilíbrio em lote com soluções de Cd.

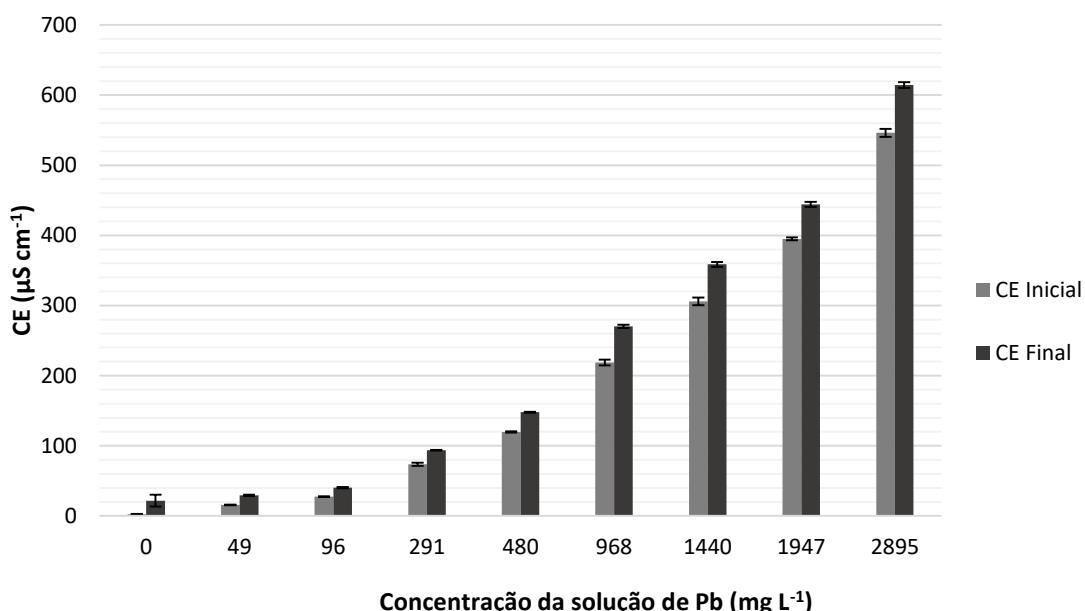
Figura 33 - Variação do Eh no início e no final do ensaio de equilíbrio em lote com Pb para o BCA



Fonte: Elaboração Própria

Como observado no ensaio de equilíbrio em lote para o Cd, a CE aumentou com a concentração e foi mais elevada no final do ensaio de equilíbrio em lote para todas as soluções de Pb (Figura 34).

Figura 34 - Variação da CE no início e no final do ensaio de equilíbrio em lote com Pb para o BCA



Fonte: Elaboração Própria

Os resultados da determinação da porcentagem do soluto adsorvido pelo solvente A (%) e a concentração de soluto adsorvida q_e para o Pb estão dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 -Resultado do ensaio de equilíbrio em lote para as soluções contendo Pb em concentrações desejáveis entre 0 e 3000 mg L⁻¹

| Concentração desejada (mg/L) | Volume (L) | Massa (g) | Co médio (mg/L) | Ce médio (mg/L) | A médio % |
|---------------------------------|---------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------|
| 50 | | 0,505 ± 0,003 | 48,7 ± 0,4 | 1,6 ± 0,1 | 96,7 ± 0,2 |
| 100 | | 0,504 ± 0,003 | 96,2 ± 2,2 | 35,3 ± 1,5 | 63,7 ± 1,1 |
| 300 | | 0,503 ± 0,002 | 291,0 ± 0,1 | 201,2 ± 1,8 | 30,9 ± 0,6 |
| 500 | 0,5 | 0,505 ± 0,003 | 480,4 ± 8,7 | 416,5 ± 26,6 | 13,3 ± 4,0 |
| 1000 | | 0,505 ± 0,004 | 968,3 ± 11,7 | 888,7 ± 15,1 | 8,9 ± 1,5 |
| 1500 | | 0,504 ± 0,002 | 1440,0 ± 22,1 | 1372,3 ± 30,1 | 4,7 ± 1,3 |
| 2000 | | 0,507 ± 0,001 | 1946,8 ± 8,0 | 1819,2 ± 14,0 | 6,6 ± 0,3 |
| 3000 | | 0,502 ± 0,001 | 2874,0 ± 33,9 | 2791,8 ± 48,2 | 4,6 ± 1,4 |

Fonte: Elaboração Própria

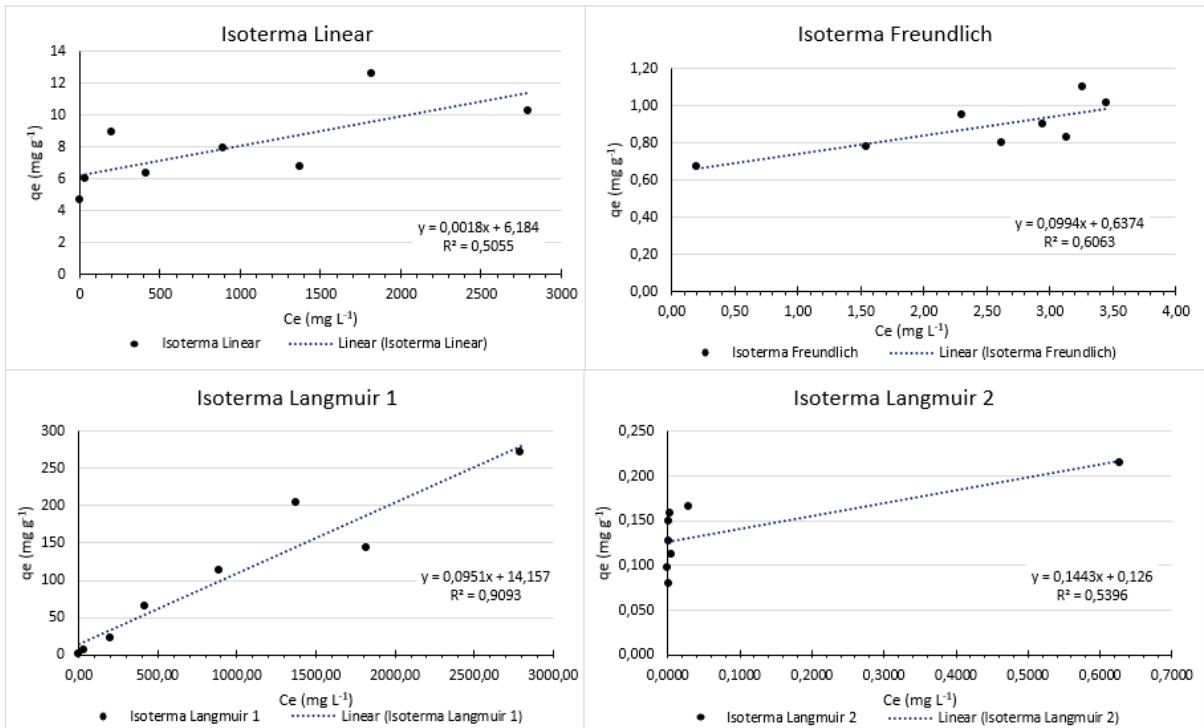
Analizando os resultados dispostos na Tabela 19 notou-se que para as concentrações de 48,73 mg L⁻¹ e 96,15 mg L⁻¹ a adsorção de Pb foi maior que 50%, sendo respectivamente de 96,7% e 76,0%. Por outro lado, para as outras concentrações o A% foi menor que 50%. A partir da concentração 480,37 mg L⁻¹, a porcentagem de adsorção do BCA foi menor que 15%, sendo que na última concentração analisada (2874 mg L⁻¹) esta porcentagem foi de 4%.

De modo geral, a porcentagem de adsorção foi maior para o Pb quando comparado com o Cd para o BCA, principalmente nas primeiras concentrações empregadas no ensaio de equilíbrio em lote.

5.3.2.1. Isoterma de Adsorção

Com base no procedimento descrito no item 3.9., plotou-se os gráficos referente a linearização dos principais modelos de isotérmicas para os resultados do ensaio de equilíbrio em lote para o Pb (Figura 35).

Figura 35 - Isotermas de adsorção linearizadas para solução de Pb



Fonte: Elaboração Própria

Para o Pb, a isoterma com melhor ajuste foi a de Langmuir I (R^2 maior que 0,9093), diferente do que foi observado para o Cd. Conforme as proposições assumidas por Langmuir para proposição do modelo matemático, tem-se que a adsorção do Cd é constante e não depende da extensão da área superficial. Além disso, a adsorção só acontece em um sítio de ligação específico e a adsorção é máxima quando q_e máx é atingido. Com base nisso, tem-se que o máximo de soluto que pode ser adsorvente é $10,5152 \text{ mg g}^{-1}$. A isoterma com pior ajuste para o Pb foi a Isoterma Linear ($R^2 = 0,5055$).

A Tabela 20 exibe os resultados obtidos em cada um dos modelos (Linear, Freundlich e Langmuir) para o Pb.

Tabela 20 - Resultados obtidos para variáveis dos modelos de adsorção de Pb através da linearização

| Modelo | Variável | Equação |
|------------|----------|---------|
| Linear | R^2 | 0,5055 |
| | kd | 0,0018 |
| | b | 6,184 |
| Freundlich | R^2 | 0,6374 |
| | kf | 4,3391 |
| | N | 0,0994 |
| Langmuir 1 | R^2 | 0,9093 |
| | qe máx | 10,5152 |
| | kl | 0,00672 |
| Langmuir 2 | R^2 | 0,5396 |
| | qe máx | 7,93651 |
| | kl | 0,87318 |

Fonte: Elaboração Própria

Também, aplicou-se a regressão não-linear, para encontrar a equação de cada uma das isotermas de adsorção para o Pb. O método de regressão, os resultados obtidos para cada modelo e o R^2 está disposto na Tabela 21.

Tabela 21 - Resultado das variáveis dos modelos de isotermas calculados por regressão não linear para o Pb

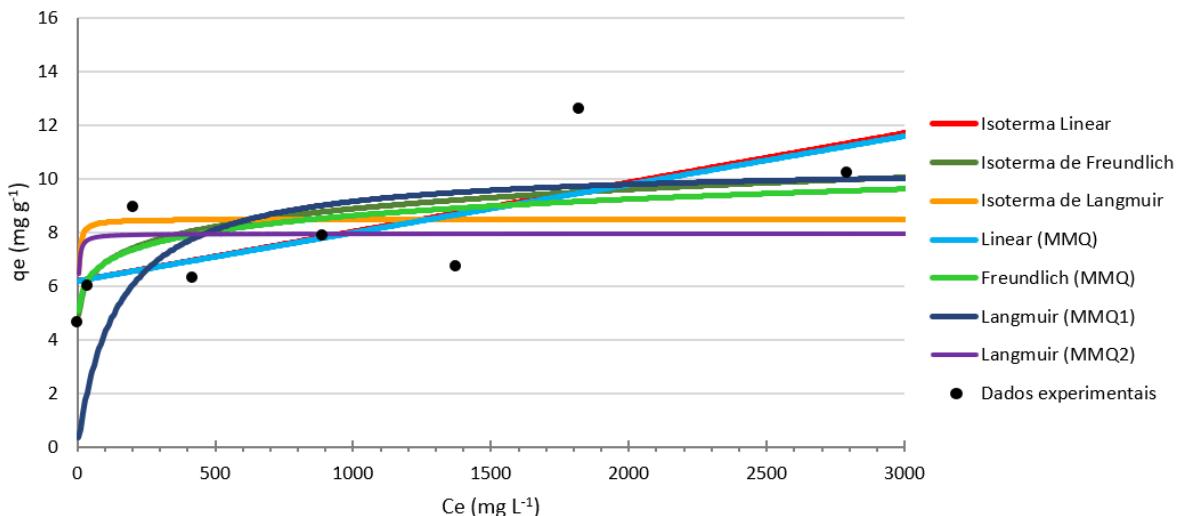
| Modelo | Variável | Equação |
|------------|----------|----------------|
| Linear | Método | Evolutionary |
| | R^2 | 0,50554 |
| | kd | 0,00184 |
| Freundlich | b | 6,18768 |
| | Método | GRG não linear |
| | R^2 | 0,68577 |
| Langmuir | kf | 4,08493 |
| | N | 0,11240 |
| | Método | GRG não linear |
| Langmuir | R^2 | 0,64539 |
| | qe máx | 8,49603 |
| | kl | 0,64359 |

Fonte: Elaboração Própria

Nota-se que a regressão não linear gerou um menor ajuste para a Isoterma de Langmuir, quando comparado com a isoterma linear, no caso do Pb.

A Figura 36 exibe as isotermas encontradas a partir da regressão linear e não linear para o Pb.

Figura 36 – Isotermas de adsorção obtidas por diferentes métodos para solução de Pb



MMQ: Método dos Mínimos Quadrados

MMQ1: Método dos Mínimos Quadrados para a primeira linearização (equação 12)

MMQ2: Método dos Mínimos Quadrados para a segunda linearização (equação 13)

Fonte: Elaboração Própria

Com base nos resultados apresentados, percebe-se que a adsorção do Pb em BCA pirolisado a 350°C é melhor representada pela Isoterma de Langmuir. De acordo com as suposições adotadas por Langmuir para dedução do modelo matemático, tem-se que a adsorção só acontece em um sítio de ligação específico, sendo constante e não se relaciona com a extensão da área superficial. Assim, a adsorção é máxima é atingida quando q_e máx quando todos os sítios ativos são preenchidos. Deste modo, conclui-se que o máximo de Pb que pode ser adsorvido pelo BCA nas condições estudadas é 10,51 mg g⁻¹.

5.3.3. Comparação entre a Adsorção do Cd e Pb por BCA

Dados os resultados apresentados anteriormente, nota-se que o Pb foi mais adsorvido que o Cd, apresentando capacidade de adsorção acima de 50% para soluções com concentrações de 48,73 e 96,15 mg L⁻¹, enquanto o Cd não adsorveu mais que 33%, mesmo em baixas concentrações como essas. Ambos os MPT se adequam bem a isoterma de Langmuir (no caso do Pb a equação linearizada foi melhor e no caso do Cd a equação não linear foi mais adequada), sendo q_e máx equivalente a 225,69 mg g⁻¹ para o Cd e 10,51 mg g⁻¹ para o Pb. Com isso, percebe-se que o Cd pode ser adsorvido em concentrações maiores que o Pb.

No entanto, mesmo o q_e máx sendo maior para o Cd, tem-se que a porcentagem máxima de Cd adsorvido é de 33%, assim, percebe-se que q_e máx não é a única variável importante

para indicar a capacidade de adsorção de um material. Dentro desse contexto, pressupõe-se que, comparado ao Cd, o Pb tem muito mais afinidade com o BCA, sendo mais facilmente adsorvido em concentrações pequenas. Uma possível justificativa para o resultado apresentado é que os sítios ativos do BCA são mais compatíveis com os íons de Pb.

6. CONCLUSÃO

Com base na RBS, percebeu-se que a literatura ainda é carente de estudos de adsorção de MTP por biocarvão oriundo da pirólise da casca de arroz a 350°C. Observou-se também, que os estudos são recentes, sendo publicados a partir de 2012, mas tendo um crescimento no número de publicações somente a partir de 2016.

A partir dos ensaios realizados, tem-se que o BCA apresentou quantidade significativa de resíduo mineral e teor de cinzas, sendo de aproximadamente 38%. A porcentagem de C observada no BCA é de 41% e de N de 0,55%, resultando em uma relação C/N de 75,64. O biocarvão apresentou pH neutro a alcalino, Eh positivo e ΔpH negativo. Quanto ao ensaio de adsorção, tem-se que as soluções de Pb apresentam pH, Eh e CE menores do que a solução de Cd, também observou-se comportamento diferente para o pH e Eh de ambas as soluções, sendo apenas o comportamento do CE praticamente igual nos dois ensaios. Quanto ao ensaio de equilíbrio em lote, notou-se que o Pb é mais facilmente adsorvido que o Cd pelo BCA, tendo porcentagem adsorvida de praticamente 100% para a solução de 48,73 mg L⁻¹ e de 76% para soluções de 96,15 mg L⁻¹, enquanto o Cd adsorveu valores inferiores a 35% para todas as concentrações utilizadas.

Nesse contexto, percebe-se que mais estudos deverão ser realizados para ter-se uma melhor avaliação sobre a eficiência do uso do BCA como adsorvente do Cd, Pb e de outros metais potencialmente tóxicos. Sendo necessário entender a cinética das reações, a dessorção destes metais e se estes são tóxicos após liberados do BCA.

A partir da adequação dos dados aos modelos teóricos, tem-se que o Pb se ajustou melhor a regressão linear Langmuir I e o Cd ao modelo de Langmuir obtido por regressão não linear. Porém, ressalta-se que esta curva aproximou-se muito de uma reta.

De modo geral, o biocarvão de casca de arroz apresenta características favoráveis para ser usado na remoção de MPT.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D.C.. Trace Elements in the Terrestrial Environment. New York: Springer New York, 1986. 533 p. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-1-4757-1907-9.pdf>. Acesso em: 18 out. 2022.

ADRIANO, D.C.. Trace elements in the terrestrial environment. Nova Yorque: Springer-Verlag Berlin Heidelberg Gmbh, 1986. 550 p.

ADRIANO, Domy C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer, 2001. Vol. 2.

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso; GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova, [S.L.], v. 25, n. 6, p. 1145-1154, dez. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000700015>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Gsr3pLTP9ZPKQghnDpvPTwh/?lang=pt>. Acesso em: 08 out. 2022.

AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; Ok, Y. S.; Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. Chemosphere, v.99, p.19-33, 2014.

ALCARDE, José Carlos. Manual de Análise de Fertilizantes - Piracicaba: FEALQ, 2009.

AL-KHASHMAN, Omar. A.. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. Atmospheric Environment, [S.L.], v. 38, n. 39, p. 6803-6812, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004008519>. Acesso em: 20 out. 2022.

ALLOWAY, Brian J.. Heavy Metals in Soils. 3. ed. Canada: Board, 1995. 614 p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: Química e Mineralogia do Solo, Parte II – Aplicações, 685p.

ANDIA, Javier Paul Montalvo. REMOÇÃO DE BORO DE ÁGUAS E EFLUENTES DE PETRÓLEO POR ADSORÇÃO. 2009. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos, Departamento de Engenharia de Materiais da Puc-Rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Puc-Rio, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1>. Acesso em: 01 nov. 2022.

ARAGÃO, Débora M.. Estudo Comparativo da Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em Argila Natural Caulinítica e Contendo Montmorilonita. **Orbital**, [S.I.], v. 5, n. 3, p. 1-7, jul. 2013.

ARMESTO, L.; BAHILLO, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J.. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. *Biomass And Bioenergy*, [S.L.], v. 23, n. 3, p. 171-179, set. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534\(02\)00046-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534(02)00046-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953402000466>. Acesso em: 01 nov. 2022.

Associação Brasileira De Normas Técnicas (1984). NBR 7181/84: Análise granulométrica: solo. Rio de Janeiro, 1984.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for lead. Atlanta, GA: U.S Department of Public Health and Human Services, Public Health Service, 2007. 20 p.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for cadmium. Atlanta, GA: U.S Department of Public Health and Human Services, Public Health Service, 2012. 487 p.

AZEVEDO, Eduardo Bessa. 2015. Ciclos biogeoquímicos. [A. do livro] Ramom Rachide NUNES e Maria Olimpia de Oliveira REZENDE. Recurso Solo. São Carlos : Cubo, 2015.

BAIZE, Denis; STERCKEMAN, Thibault. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science Of The Total Environment*, [S.L.], v. 264, n. 1-2, p. 127-139, jan. 2001.

Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697\(00\)00615-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697(00)00615-x). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896970000615X>. Acesso em: 15 out. 2022.

BARRIGOSSI, José Alexandre Freitas. Recomendações técnicas para a cultura de arroz irrigado no Mato Grosso do Sul.

BASHIR, Saqib; QAYYUM, Muhammad Abdul; HUSAIN, Arif; BAKHSH, Ali; AHMED, Niaz; HUSSAIN, Muhammad Baqir; ELSHIKH, Mohamed Soliman; ALWAHIBI, Mona S.; ALMUNQEDHI, Bandar M.A.; HUSSAIN, Riaz. Efficiency of different types of biochars to mitigate Cd stress and growth of sunflower (*Helianthus*; L.) in wastewater irrigated agricultural soil. *Saudi Journal Of Biological Sciences*, [S.L.], v. 28, n. 4, p. 2453-2459, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.01.045>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319562X21000450?via%3Dihub>. Acesso em: 11 nov. 2022.

BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 6, p. 2282–2287, 2010.

BEESLEY, Luke; MORENO-JIMÉNEZ, Eduardo; GOMEZ-EYLES, Jose L.; HARRIS, Eva; ROBINSON, Brett; SIZMUR, Tom. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, [S.L.], v. 159, n. 12, p. 3269-3282, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749111003939>. Acesso em: 09 mar. 2021.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. B. F.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co em solos de referência de Pernambuco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 1057-1066, jun. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832011000300039>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/CzzVNSCgjbgdhHy6mXhfDvt/>. Acesso em: 01 nov. 2021.

BOHN, Hinrich L.; MCNEAL, Brian L.; O'CONNOR, George A.. Soil Chemistry. 3. ed. Nova Yorque: John Wiley & Sons, Inc, 1979. 322 p.

BOOSTANI, H. R.; HARDIE, A. G.; NAJAFI-GHIRI, M.; KHALILI, D.. Investigation of cadmium immobilization in a contaminated calcareous soil as influenced by biochars and natural zeolite application. International Journal Of Environmental Science And Technology, [S.L.], v. 15, n. 11, p. 2433-2446, 20 set. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-017-1544-3>.

BOSSO, Sergio Tagliaferri; ENZWEILER, Jacinta. ENSAIOS PARA DETERMINAR A (BIO)DISPONIBILIDADE DE CHUMBO EM SOLOS CONTAMINADOS: REVISÃO. Química Nova, Campinas, v. 31, n. 2, p. 394-400, fev. 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/tX7J3cvVfn6NfqHczNgGB9m/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 02 nov. 2022.

BRÄNDLI, Rahel C.; HARTNIK, Thomas; HENRIKSEN, Thomas; CORNELISSEN, Gerard. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. Chemosphere, [S.L.], v. 73, n. 11, p. 1805-1810, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.034>.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução n. 420/2009, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília. 30 dec. 2009 Disponível em:

conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=601. Acesso em 11 nov. 2021.

CAMPOS, Milton César Costa. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais: soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. Ambiência, Guarapuava (Pr), v. 6, n. 3, p. 547-565, set. 2010. Disponível em: <https://revistas.unicentro.br/index.php/ambiciencia/article/view/591/1154>. Acesso em: 05 nov. 2022.

CAMPOS, Paloma, et al. 2020. Chemical, physical and morphological properties of biochars produced from agricultural residues: Implications for their use as soil amendment. Elsevier. 2020, Vol. 105, pp. 256-267.

CAPITANI, Eduardo M. de. Metabolismo e toxicidade do chumbo na criança e no adulto: metabolism and toxicity of lead in children and adults. Simpósio: Chumbo e A Saúde Humana: Capítulo 1, Ribeirão Preto, v. 42, n. 3, p. 278-286, 08 dez. 2009. Disponível em: <http://www.fmrp.usp.br/revista>. Acesso em: 10 mar. 2021.

CARDOSO, L. F. Remediação de Solos Contaminados por Metais Pesados – Combinação de Nanotecnologias e Aditivos Naturais. 2020. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2020. Disponível em: <https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/90170/1/Remedia%C3%A7%C3%A3o%20de%20solos%20contaminados%20por%20metais%20pesados%20E2%80%93%20combin%C3%A7%C3%A3o%20de%20nanotecnologias%20e%20aditivos%20naturais.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2021.

CHARDON, Emmanuelle S.; BOSBACH, Dirk; BRYAN, Nicholas D.; LYON, Ian C.; MARQUARDT, Christian; RÖMER, Jürgen; SCHILD, Dieter; VAUGHAN, David J.; WINCOTT, Paul L.; WOGELIUS, Roy A.. Reactions of the feldspar surface with metal ions: sorption of pb(ii), u(vi) and np(v), and surface analytical studies of reaction with pb(ii) and u(vi). Geochimica Et Cosmochimica Acta, [S.L.], v. 72, n. 2, p. 288-297, jan. 2008. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.026>.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703707006382>. Acesso em: 05 set. 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Decisão de Diretoria N° 125/2021/E, de 09 de dezembro de 2021. Dispõe sobre a Aprovação da Atualização da Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESBa). Fixa de Informações Toxicológica: Cádmio e seus compostos. 2020. 03 p. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2018/05/C%C3%A1dmio.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESBb). Fixa de Informações Toxicológica: Chumbo e seus compostos. 2020. 04 p. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/chumbo/>. Acesso em: 06 mar. 2021.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Série Histórica das safras: arroz. Arroz. 2022. Banco de dados disponibilizado no site. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras/itemlist/category/900-arroz>. Acesso em: 12 out. 2022.

CORRÊA, Tatiana Lopez. BIOACUMULAÇÃO DE METAIS PESADOS EM PLANTAS NATIVAS A PARTIR DE SUAS DISPONIBILIDADES EM ROCHAS E SEDIMENTOS: O EFEITO NA CADEIA TRÓFICA. 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Naturais, Geologia, Fundação Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2273>. Acesso em: 08 dez. 2020.

COSTA, Lilian Calazans. Avaliação da exposição ao chumbo e cádmio em jovens adultos na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. 2015. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Saúde Pública, Fnacão Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/ens-33388>. Acesso em: 10 dez. 2020.

COUTINHO, I. B. Sorção de Zinco, Cádmio, Cobre e Chumbo em Organossolos. 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Curso de Pós-Graduação em Agronomia Ciência do Solo, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2014. Disponível em: <https://tede.ufrrj.br/handle/jspui/1798>. Acesso em: 30 out. 2021.

CUNHA, T.J.; MENDES A. M. S.; GINGO V. Matéria Orgânica do solo. Cap 9. 273-293, 2015.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical Properties of Biochar. In: LEHMANN, J; JOSEPH, S. Biochar for Environmental management: Science and Technology. London: Earthscan, 2009. P. 13-30.

DUFFUS, John H.. “HEAVY METALS”—A MEANINGLESS TERM?: (iupac technical report). Pure And Applied Chemistry, United Kingdom, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EMBRAPA - EMBRAPRA AGROSSILVIPASTORIL. Primeiras contribuições para o desenvolvimento de uma Agropecuária Sustentável. Austeclínio Lopes de Farias Neto...[et al.].-Brasília, DF: Embrapa, 2019. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1103782/1/2019cpamtagrossilvipastorilpart2cap1biocarvaomultifuncionalidadesreutilizacaocoprodutosp95103.pdf>. Acessado 08 out. 2022.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro, 2011.

EVANS, L. J.. Chemistry of metal retention by soils. Environmental Science & Technology, [S.L.], v. 23, n. 9, p. 1046-1056, set. 1989. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00067a001>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00067a001>. Acesso em: 05 out. 2022.

FAGERIA, Nand Kumar; STONE, Luís Fernando. Qualidade do Solo e Meio Ambiente. 21. ed. Santo Antônio de Goiás, Go: Embrapa, 2006. Disponível em:

https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAF/25088/1/doc_197.pdf. Acesso em: 05 set. 2021.

FARRAH, Helen; PICKERING, W. F.. Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels. *Water, Air And Soil Pollution*, Holland, v. 1, n. 8, p. 189-197, maio 1977. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00294042.pdf>. Acesso em: 05 out. 2022.

FEITOSA, Amanda Alves; TEIXEIRA, Wenceslau Geraldes; RITTER, Elisabeth; RESENDE, Fabiana Abreu de; KERN, Jürgen. Characterization of Biochar Samples of Banana Peels and Orange Bagasse Carbonized at 400 and 600°C. *Revista Virtual de Química*, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 993-1000, 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20200072>. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1128212/1/Caracterizacao-quimica-de-amostras-de-biocarvao-de-casca-de-banana-e-bagaco-de-laranja-2020.pdf>. Acesso em: 06 set. 2021.

FELLET, G.; MARCHIOL, L.; VEDOVE, G. Delle; PERESSOTTI, A.. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, [S.L.], v. 83, n. 9, p. 1262-1267, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.053>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653511003481>. Acesso em: 11 set. 2021.

FORATO, Lucimara Aparecida; BERNARDES FILHO, Rubens; OSIRO, Denise; BICUDO, Tatiana de Campos; COLNAGO, Luiz Alberto. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. 2010. EMBRAPA. Documentos, 51. ISSN 1518-7179. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/884592/1/DOC512010.pdf>. Acesso em: 31 out. 2022.

FOUST, A. S.; WENZEL, A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEM, L. B. Princípios das Operações Unitárias. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

FREITAS, Daiane Cristina de et al. Adsorção e dessorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando adsorvente alternativo de lodo de esgoto sanitário (biocarvão). 2020. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5111/1/adsorcaocorantelodoesgoto.pdf>. Acessa em: 23 nov. 2022.

GARCIA, William J.; BLESSIN, Charles W.; SANDFORD, Harold W.; INGLETT, George E.. Translocation and accumulation of seven heavy metals in tissues of corn plants grown on sludge-treated strip-mined soil. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, [S.L.], v. 27, n. 5, p. 1088-1094, maio 1979. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf60225a007>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf60225a007>. Acesso em: 15 out. 2022.

GILES, Charles H. et al. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc, v. 111, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES, Thaís Matiello. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO A PLASMA (PECVD) E DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (PIID). 2012. 174 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Sorocaba, 2012. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/99671/goncalves_tm_me_bauru.pdf?sequence=1. Acesso em: 11 nov. 2022.

GUEDES, Carmen Luisa Barbosa; ADÃO, Daniele Cristina; QUESSADA, Talita Pedroso; BORSATO, Dionísio; GALÃO, Olívio Fernandes; MAURO, Eduardo di; PÉREZ, Juan Miguel Mesa; ROCHA, José Dilcio. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. Química Nova, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000400003>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/gytXPrS7NR7skPJkwG6rgdS/?lang=pt>. Acesso em: 08 out. 2022.

GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães, et al. 2005. Elementos-Traço em solos e sistemas aquáticos. [A. do livro] P. TORRADO-VIDAL, et al. Tópicos em Ciência do Solo. 4. Viçosa : s.n., 2005, pp. 345-390.

GUIMARÃES, V.; Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – Rio Ribeira de Iguape – SP. Tese de Doutorado USP. Instituto de Geociências. São Paulo. Universidade de São Paulo (USP), 2007. 160p.

HO, Y. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. Polish Journal of Environmental Studies, v. 15, n. 1, p. 81-86, 2006. Disponível em: . Acesso em: 2 set. 2013.

IBGE. Em maio, IBGE prevê safra recorde de 263,0 milhões de toneladas para 2022. 2022. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/33998-em-maio-ibge-preve-safra-recorde-de-263-0-milhoes-de-toneladas-para-2022>. Acesso em: 05 nov. 2022.

KABATA-PENDIAS, Alina. Trace Elements in Soils and Plants. 4. ed. Nova York: Crc Press, 2011. 534 p.

KASEMODEL, Mariana Consiglio. Avaliação integrada da contaminação por metais potencialmente tóxicos em áreas de deposição e resíduo de mineração de chumbo - Adrianópolis (PR). 2017. 231 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Geotecnica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18132/tde-05122017-094900/publico/TeseKasemodelMarianaConsiglioCorrig.pdf>. Acesso em: 08 out. 2022.

KASEMODEL, Mariana Consiglio. Avaliação integrada da contaminação por metais potencialmente tóxicos em áreas de deposição e resíduo de mineração de chumbo - Adrianópolis (PR). 2017. 231 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Geotecnica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18132/tde-05122017-094900/publico/TeseKasemodelMarianaConsiglioCorrig.pdf>. Acesso em: 08 out. 2022.

KHAN, Muhammad Amjad; KHAN, Sardar; DING, Xiaodong; KHAN, Anwarzeb; ALAM, Mehboob. The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on to soils with different water conditions (upland and saturated). *Chemosphere*, [S.L.], v. 193, p. 1120-1126, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.110>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29874740/>. Acesso em: 18 nov. 2022.

KHAN, Sardar; WAQAS, Muhammad; DING, Fenghua; SHAMSHAD, Isha; ARP, Hans Peter H.; LI, Gang. The influence of various biochars on the bioaccessibility and bioaccumulation of PAHs and potentially toxic elements to turnips (*Brassica rapa L.*). *Journal Of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 300, p. 243-253, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.050>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389415005063>. Acesso em: 09 mar. 2021.

KIEHL, E. J.; Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto. 2004. 173p.

KYZIOL, J.; TWARADOWSKA, I.; SCHMITT-KOPPLIN, Ph.. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). *Chemosphere*, [S.L.], v. 63, n. 11, p. 1974-1982, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.042>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505011082>. Acesso em: 25 out. 2022.

LASSO, Paulo Renato Orlandi; VAZ, Carlos Manoel Pedro; NAIME, João de Mendonça. Recomendações para utilização do microtomógrafo de raios-X Sky Scan 1172 em ciências agrárias e biológicas Recomendações para utilização do microtomógrafo de raios-X Sky Scan 1172 em ciências agrárias e biológicas. São Carlos: Embrapa, 2008. 21 p. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPDIA-2009-09/11900/1/DOC37_2008.pdf. Acesso em: 24 out. 2022.

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

LEHMANN, J; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. In: LEHMANN, J; JOSEPH, S. Biochar for Environmental management: Science and Technology. London: Earthscan, 2009. P. 1-9.

LI, Liping; XING, Weiqin; SCHECKEL, Kirk G.; XIANG, Guoqiang; JI, Haohao; LI, Hao. Lead retention in a calcareous soil influenced by calcium and phosphate amendments. Journal Of Hazardous Materials, [S.L.], v. 262, p. 250-255, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.058>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413006249>. Acesso em: 26 out. 2022.

LIMA, J. Z. Caracterização geológica-geotécnica e estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por turfa e compostos orgânicos. Dissertação de Mestrado. EESC/USP. São Carlos. 2017. 376 f.

LIMA, Jacqueline Z.; RAIMONDI, Isabela M.; SCHALCH, Valdir; RODRIGUES, Valéria G.s.. Assessment of the use of organic composts derived from municipal solid waste for the adsorption of Pb, Zn and Cd. Journal Of Environmental Management, São Carlos, v. 226, p. 386-399, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.047>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718309186>. Acesso em: 04 set. 2021.

MAGNA, Gustavo Alonso Muñoz; MACHADO, Sandro Lemos; PORTELLA, Roberto Bagattini. Determinação e Comparaçāo dos Fatores de Transferência Solo-Planta para Pb e Cd no Município de Santo Amaro-BA.

MAIA, CMB de F.; DE LIMA, Rúbia Matos; GUIOTOKU, Marcela. Efeito da temperatura final de carbonização nas propriedades físico-químicas do biocarvão da fibra do coco. 2013. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/974621/1/CT323ClaudiaMaia.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2022.

MANGRICH, Antonio S.; MAIA, Claudia M. B. F.; NOVOTNY, Etelvino H.. Biocarvão: as terras pretas de índios e o sequestro de carbono. Ciênciahaje, [S.I], v. 47, n. 281, p. 48-52, maio 2011. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/894661/1/biocarvao281.pdf>. Acesso em: 05 out. 2020.

MANJÓN, Iliana; RAMÍREZ-ANDREOTTA, Mónica D.; SÁEZ, A. Eduardo; ROOT, Robert A.; HILD, Joanne; JANES, M. Katy; ALEXANDER-OZINSKAS, Annika. Ingestion and inhalation of metal(loid)s through preschool gardening: an exposure and risk assessment in legacy mining communities. *Science Of The Total Environment*, [S.L.], v. 718, p. 134639, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134639>. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7176541/>. Acesso em: 24 ago. 2022.

MARQUES, Jéssica Pelinsom. Estudo de mistura de solo residual de Eldorado Paulista (SP) com turfa visando retenção de metais potencialmente tóxicos. 2018. 267 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Geotecnica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

MARTINS, D. D. S.; SERRA, J. C. V.; ZUKOWSKI JUNIOR, J. C.; PEDROZA, M. M. Efficiency of Biochars in the Removal of Heavy Metals. *Acta Brasiliensis*, [S.L.], v. 3, n. 3, p. 131, 30 set. 2019. *Acta Brasiliensis*. <http://dx.doi.org/10.22571/2526-4338242>.

MCBRIDE, M. B.. Toxic Metal Accumulation from Agricultural Use of Sludge: are usepa regulations protective?. *Journal Of Environmental Quality*, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 5-18, jan. 1995. Wiley. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1995.00472425002400010002x>. Disponível em: <https://acess.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2134/jeq1995.00472425002400010002x>. Acesso em: 12 out. 2022.

MELO, Gabriel Mauricio Peruca de, MELO, Valéria Peruca de e BERTIPAGLIA, Liandra Maria Abaker. 2015. Introdução ás Práticas Agrícolas. [A. do livro] Ramom Rachide NUNES e Maria Olimpia de Oliveira REZENDE. Recurso Solo. São Carlos : Cubo, 2015.

MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú. Química e mineralogia do solo: conceitos básicos e aplicações. Viçosa: Sbcs, 2019. 1382 p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos. Brasília, 2013.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip H.. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 2006, Usa, v. [], n. [], p. 848-889, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef0502397>. Acesso em: 01 nov. 2022.

Moraes, T. T (2022) Biocarvão de poda como adsorvente de chumbo (Pb) e cádmio (Cd): Caracterização, ensaios de equilíbrio em lote e avaliação da fitotoxicidade. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 184p.

MOREIRA, Débora Astoni; MARTINEZ, Mauro Aparecido; SOUZA, José Antonio Rodrigues de; REIS, César; REIS, Efraim Lázaro; BARROS, Flávia Mariani. Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science. **Revista Ambiente e Água**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 112-118, Não é um mês valido! 2010. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/1980-993x>.

MULLIGAN, Catherine N.; YONG, Raymond N.. Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International*, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 587-601, jun. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2003.11.001>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/8670373_Natural_attenuation_of_contaminated_soils. Acesso em: 15 ago. 2021.

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, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.017>.

NAIDU, R. et al. Bioavailability, definition and analytical techniques for assessment and remediation of contaminated (inorganic and organic) soils. In: Contaminated site remediation:

From Source Zones to Ecosystems. Proceedings of the 2000 Contaminated Site Remediation Conference, Melbourne, Australia. 2000. p. 283-290.

NAKA, Karyta SousaK Brasil. 2018. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Epidemiologia e Vigilância em Saúde, Instituto Evandro Chagas, Ananindeua, 2018. Disponível em: <https://patua.iec.gov.br/handle/iec/4040>. Acesso em: 14 nov. 2020.

NASCIMENTO, A. R. V. J.; NASCIMENTO, C. W. A.; CUNHA, K. P. V. Solos de Minas de Scheelita como Fontes de Contaminação por Metais Pesados. Engenharia Sanitária e Ambiental, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 555-556, ago. 2020. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522020179736>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/PhKRzghkXqGm6VscQmpTbfB/?lang=pt>. Acesso em: 01 nov. 2021.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acessado: 05 nov. 2022.

NEJAD, Zahra Derakhshan; REZANIA, Shahabaldin; JUNG, Myung Chae; AL-GHAMDI, Abdullah Ahmed; MUSTAFA, Abd El-Zaher M.A.; ELSHIKH, Mohamed Soliman. Effects of fine fractions of soil organic, semi-organic, and inorganic amendments on the mitigation of heavy metal(loid)s leaching and bioavailability in a post-mining area. Chemosphere, [S.L.], v. 271, p. 129538, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129538>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521000084?via%3Dihub>. Acesso em: 28 ago. 2021.

NETO, Ladislau Martin. 2015. Prefácio. [A. do livro] Maria Olimpia de Oliveira REZENDE e Ramom Rachide NUNES. Recurso Solo. São Carlos : Cubo, 2015.

NOLAN, Annette L.; LOMBI, Enzo; MCLAUGHLIN, Mike J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils—why bother with speciation?. Australian Journal of Chemistry, v. 56, n. 3, p.

77-91, 2003. Disponível em: <https://www.publish.csiro.au/ch/pdf/CH02226>. Acessado: 28 out. 2022.

NRIAGU, Jerome O.; PACYNA, Jozef M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *nature*, v. 333, n. 6169, p. 134-139, 1988.

NUNES, Osmar Manoel. O Uso da Casca de Arroz Como Alternativa Energética: Um Estudo De Caso No Município De Dom Pedrito-RS. *Informe Gepec*, v. 21, n. 2, p. 42-62, 2017. Disponível em: <https://e-revista.unioeste.br/index.php/gepec/article/view/15315/12479>. Acessado: 02 out. 2022.

OLIVEIRA, Fernando Carvalho; MATTIAZZO, Maria Emilia. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scientia Agricola*, v. 58, p. 807-812, 2001. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/sa/a/bfZSsf63Qbd8bwSMrdKjfkv/?format=pdf&lang=pt>. Acessado: 12 nov. 2022.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M.. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, [S.L.], v. 28, n. 4, p. 785-796, ago. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832004000400018>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/nMsrSNqJhxx7zd5QhHnvBkm/?lang=pt>. Acesso em: 15 out. 2022.

OLIVEIRA-FILHO, Eduardo Cyrino; MUNIZ, Daphne Heloisa de Freitas. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 83-100, 29 abr. 2006. Centro de Ensino Unificado de Brasilia. <http://dx.doi.org/10.5102/ucs.v4i1.24>. Disponível em: <https://www.uhumanas.uniceub.br/cienciasaude/article/view/24>. Acesso em: 19 out. 2022.

PAGNANELLI, F; A ESPOSITO,; TORO, L; VEGLIÒ, F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: langmuir-type empirical model. *Water Research*, [S.L.], v. 37, n. 3, p. 627-633, fev. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00358-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00358-5). Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402003585>. Acesso em: 25 out. 2022.

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.], v. 713, p. 136433, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136433>.

PAZ-FERREIRO, J.; LU, H.; FU, S.; MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth*, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 65-75, 13 fev. 2014. Copernicus GmbH. <http://dx.doi.org/10.5194/se-5-65-2014>. Disponível em: <https://se.copernicus.org/articles/5/65/2014/se-5-65-2014.pdf>. Acesso em: 06 ago. 2021.

PEIJNENBURG, W.J.G.M.; POSTHUMA, L.; EIJSACKERS, H.J.P.; ALLEN, H.e.. A Conceptual Framework for Implementation of Bioavailability of Metals for Environmental Management Purposes. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, [S.L.], v. 37, n. 2, p. 163-172, jul. 1997. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/eesa.1997.1539>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651397915396>. Acesso em: 01 nov. 2022.

PLUMLEE, G.s.; ZIEGLER, T.L.. The Medical Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials. *Treatise On Geochemistry*, [S.L.], p. 1-61, 2007. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/09050-2>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/240859521_The_Medical_Geochemistry_of_Dusts_Soils_and_Other_Earth_Materials. Acesso em: 02 set. 2022.

POLASTRELI, D'avila Leal. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIOCARVÃO PROVENIENTE DA CASCA DE EUCALIPTO DA ESPÉCIE “*Eucalyptus grandis*” EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PIRÓLISE. 2019. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Química Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2019. Disponível em: http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/11135/1/tese_13037_Disserta%c3%a7%c3%a3o%20Davila.pdf. Acesso em: 18 nov. 2022.

POLEMIO, M., SENESI, N. e BUFO, S. A. 1982. SOIL CONTAMINATION BY METALS A SURVEY IN INDUSTRIAL AND RURAL AREAS OF SOUTHERN ITALY. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. 25, 3 de Abril de 1982, pp. 71-79.

POLEMIO, M.,. 1982. SOIL CONTAMINATION BY METALS. The Science of the Total Environment,. 25, 3 de Abril de 1982, pp. 71-79.

PONNAMPERUMA, F.N.. The Chemistry of Submerged Soils. Advances In Agronomy, [S.L.], p. 29-96, 1972. Los Baños, Laguna, Philippines. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0065-2113\(08\)60633-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0065-2113(08)60633-1). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065211308606331>. Acesso em: 07 set. 2021.

POURRET, Olivier; HURSTHOUSE, Andrew. It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. International Journal Of Environmental Research And Public Health, França, v. 16, n. 22, p. 1-6, 13 nov. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph16224446>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/16/22/4446>. Acesso em: 16 nov. 2020.

PUGA, Aline Peregrina; MELO, Leônidas Carrijo Azevedo; ABREU, Cleide Aparecida de; COSCIONE, Aline Renée; PAZ-FERREIRO, Jorge. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. Soil And Tillage Research, [S.L.], v. 164, p. 25-33, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2016.01.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167198716300083>. Acesso em: 31 out. 2021.

RAMBO, Magale Karine Diel et al. Aproveitamento da casca de arroz para a produção de xilitol e sílica xerogel. 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/10460/RAMBO%2C%20MAGALE%20KARINE%20DIEL.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acessado: 03 jun. 2022.

RAO, H. Joga. Characterization Studies on Adsorption of Lead and Cadmium Using Activated Carbon Prepared from Waste Tyres. **Nature Environment And Pollution Technology**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 561-568, 1 jun. 2021. Technoscience Publications. <http://dx.doi.org/10.46488/nept.2021.v20i02.012>.

REYNOLDS, Tom D. Unit operations and processes in environmental engineering. In: Unit operations and processes in environmental engineering. PWS Publishers, 1982.

RIEUWERTS, J.; THORNTON, I.; FARAGO, M.; ASHMORE, M.. Quantifying the influence of soil properties on the solubility of metals by predictive modelling of secondary data. **Chemical Speciation & Bioavailability**, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 83-94, jan. 1998. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.3184/095422998782775817>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.3184/095422998782775817?needAccess=true>. Acesso em: 05 set. 2022.

RIEUWERTS, J.s.; ASHMORE, M.R; FARAGO, M.E; THORNTON, I.. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 366, n. 2-3, p. 864-875, ago. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969705005541>. Acesso em: 12 set. 2022.

ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOU, S. F. J.; GRIFFIN, R. A.; Batch type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Technical resource document. EPA/530-SW-87-006-F, Cincinnati, EUA. 1992.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and Processes. Editora John Wiley. USA. 1984.
SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P.. Heavy Metals: problems and solutions. Berlin: Springer, 1995. 409 p.

SALOMONS, Wim e FÖRSTNER, Ulrich. 1984. Metals in the Hydrocycle. Berlin : Springer-Verlag, 1984. 10.1007/978-3-642-69325-0.

SALOMONS, Wim e FÖRSTNER, Ulrich. 1984. Metals in the Hydrocycle. Berlin : Springer-Verlag, 1984. 10.1007/978-3-642-69325-0.

SCHRÖPFER, Suellen Brasil. Influência das condições de operação da pirólise á vácuo da casca de arroz nas características do biocarvão. 2018. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Unisinos, São Leopoldo, 2018. Disponível em: http://www.repositorio.jesuita.org.br/bitstream/handle/UNISINOS/7703/Suellen%20Brasil%20Schr%C3%B6pfer_.pdf?sequence=3&isAllowed=y. Acesso em: 07 jun. 2022.

SEVERO. 2019. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências do Solo, Ufsm, Santa Maria, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/19379/TES_PPGCS_2019_SEVERO_FABIAN_E.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 04 set. 2021.

SHI, Junxian; FAN, Xiaoliang; TSANG, Daniel C.W.; WANG, Fei; SHEN, Zhengtao; HOU, Deyi; ALESSI, Daniel S.. Removal of lead by rice husk biochars produced at different temperatures and implications for their environmental utilizations. Chemosphere, [S.L.], v. 235, p. 825-831, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.237>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351931478X>. Acesso em: 18 nov. 2022.

SHUKLA, Neha; SAHOO, Diptiprakash; REMYA, Neelancherry. Biochar from microwave pyrolysis of rice husk for tertiary wastewater treatment and soil nourishment. Journal Of Cleaner Production, [S.L.], v. 235, p. 1073-1079, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.042>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619323819>. Acesso em: 18 nov. 2021.

SIDDIQUE, Rafat. Rice Husk Ash. In: AGRELA, Jorge de Brito Carlos Thomas Cesar Medina Francisco. Waste and Byproducts in Cement-Based Materials. Sda: Springer, 2008. Cap. 7. p. 235-264. Disponível em: https://page-one.springer.com/pdf/preview/10.1007/978-3-540-74294-4_7. Acesso em: 04 set. 2021.

SILVA, Dimas Agostinho da; BRITO, Jose Otávio. Pirólise de turfa e análise do seu carvão. Acta Amazonica: INPA - CODC, Manaus - Am, v. , n. 20, p. 283-300, 04 jan. 1990. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/aa/a/T5vb9FskPB8SZJkYvh6ZjmK/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 05 set. 2021.

SILVA, Maria Ligia de Souza; VITTI, Godofredo Cesar. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. Química Nova, [S.L.], v. 31, n. 6, p. 1385-1391, 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000600021>. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/qn/a/nvfvXPP5CgsXnNxwnntmPFf/?lang=pt#:~:text=A%20an%C3%A1lise%20de%20fracionamento%20ap%C3%B3s,residuais%20e%20ligadas%20a%20%C3%B3xidos..> Acesso em: 02 out. 2022.

SOUSA, J. S.; SANTOS, M. M.; SANTOS, B. N.; SANTOS, B. N.; PINTO, L. C. Agricultura em Áreas Industriais e Contaminação por Metais Pesados: Estratégias para Redução deste Impacto Ambiental. Revista Brasileira de Geografia Física, S.I., v. 14, n. 01, p. 322-331, 2021. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/277962188_Biodisponibilidade_de_Metais-traco_em_Sedimentos_Uma_Revisao. Acesso em: 02 nov. 2021.

SOUZA, Ana M.; TAVARES, Cristiane F. F.. Chumbo e anemia. Medicina (Ribeirao Preto. Online), Ribeirão Preto, v. 42, n. 3, p. 337-340, 30 set. 2009. Universidade de São Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA). <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2176-7262.v42i3p337-340>. Disponível em:
<https://www.revistas.usp.br/rmrp/article/view/229/230>. Acesso em: 10 mar. 2021.

SPARKS, Donald L.. Environmental Soil Chemistry. 2. ed. Amsterdam: Academic Press, 2003. 367 p.

SPOSITO, G. The Surface Chemistry of Natural Particles. New York: Oxford University Press, 2004.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; ARRUDA, Marco Aurélio Zezz. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffacylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. *Analytica*, v. 4, p. 25-31, 2003. Disponível em: <https://revistaanalytica.com.br/adsorventes-naturais-potencialidades-e-aplicacoes-da-esponja-natural-luffa-cylindrica-na-remocao-de-chumbo-em-efluentes-de-laboratorio/>. Acessado: 12 ago. 2022.

TESSIER, A. P. G. C.; CAMPBELL, Pg GC; BISSON, M. J. A. C. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac50043a017>. Acessado: 18 out. 2022.

TRAN, Hai Nguyen; YOU, Sheng-Jie; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, Ahmad; CHAO, Huan-Ping. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Research*, [S.L.], v. 120, p. 88-116, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417302695>. Acesso em: 08 out. 2022.

USDA - United States Department of Agriculture. Grain and Feed Update. 2022. Disponível em: https://usdabrazil.org.br/wp-content/uploads/2022/07/Grain-and-Feed-Update_Brasilia_Brazil_BR2022-0044.pdf. Acesso em: 05 ago. 2022.

VALE, Caren Souza de almeida et al. ESTIMATIVA DA EFICIÊNCIA DE QUEIMA DE CASCA DE ARROZ DURANTE PROCESSO DE SUA COMBUSTÃO INDUSTRIAL. Disponível em: <https://silo.tips/download/estimativa-da-eficiencia-de-queima-de-casca-de-arroz-durante-processo-de-sua-com>. Acessado: 08 nov. 2022.

VIEIRA, Gláucia Gama et al. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto—uma revisão. *Revista Liberato*, v. 12, n. 17, p. 81-96, 2011.

VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. Avaliação de Contaminação por Metais Pesados em Amostras de Siris Azuis. Ciência Tecnologia e Alimentação, Campinas, v. 4, n. 27, p. 779-785, dez. 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/dHWCfH7Tvsb9HtTQgmKSbQy/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 02 nov. 2021.

WANDER, Alcido Elenor; SILVA, Osmira Fátima da. Rentabilidade da produção de arroz no Brasil. In: SANTOS, Marcio de Miranda. Sustentabilidade e sustentação da produção de alimentos no Brasil. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (Cgee), 2017. Cap. 5. p. 117-133.

WIROESOEDARMO, R.; MUSTAQIMAN, A. N.; RAMADHAN, A. I.; SIMAREMARE, H. S.. Effect of pyrolysis temperature of rice husks and corncobs on the concentration of heavy metals in leachate water. International Journal Of Environmental Science And Technology, [S.L.], v. 18, n. 7, p. 2011-2018, 6 nov. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-020-02984-7>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-020-02984-7#:~:text=Conclusion,heavy%20metal%20content%20in%20leachate..> Acesso em: 16 out. 2022.

XUE, H; NHAT, P.H; GÄCHTER, R; HOODA, P.S. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. Advances In Environmental Research, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 69-76, out. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1093-0191\(02\)00136-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1093-0191(02)00136-3). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093019102001363>. Acesso em: 05 out. 2022.

YADAV, Krishna; JAGADEVAN, Sheeba. Effect of pyrolysis of rice husk-derived biochar on the fuel characteristics and adsorption of fluoride from aqueous solution. BioEnergy Research, v. 14, n. 3, p. 964-977, 2021. Disponível em: Effect of Pyrolysis of Rice Husk-Derived Biochar on the Fuel Characteristics and Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution | SpringerLink. Acesso em: 18 nov. 2022.

YOON, Joonki; CAO, Xinde; ZHOU, Qixing; MA, Lena Q.. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science Of The Total Environment*, [S.L.], v. 368, n. 2-3, p. 456-464, set. 2006. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.016>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969706000945>. Acesso em: 18 set. 2022.

YU LV; ZHAO, Xinyu; SHU, Yeqin; CHANG, Hongyan; ZHAO, Shanshan; LIU, Shuxia. Effect of biochar on the migration and leaching of phosphorus in black soil. *Paddy And Water Environment*, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 1-9, jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10333-020-00815-6>. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10333-020-00815-6>. Acesso em: 05 set. 2021.

ZHANG, Kaikai; SUN, Peng; FAYE, Marie Christine A.s.; ZHANG, Yanrong. Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. *Carbon*, [S.L.], v. 130, p. 730-740, abr. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.036>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622318300423#:~:text=The%20property%20of%20biochar%20and,of%20chlorobenzene%20in%20ambient%20atmosphere..>
Acesso em: 20 nov. 2022.