

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

AMANDA SIMÕES SOUZA DE OLIVEIRA

REDUÇÃO DE N-AMONÍACAL EM EFLUENTE INDUSTRIAL COM O USO DE
BIOCHAR DE ALFACE D'ÁGUA E SUA UTILIZAÇÃO COMO CONDICIONADOR DE
SUBSTRATO PARA PRODUÇÃO DE MUDAS

VOLTA REDONDA
2021

AMANDA SIMÕES SOUZA DE OLIVEIRA

**REDUÇÃO DE N-AMONÍACAL EM EFLUENTE INDUSTRIAL COM O USO DE
BIOCHAR DE ALFACE D'ÁGUA E SUA UTILIZAÇÃO COMO CONDICIONADOR
DE SUBSTRATO PARA PRODUÇÃO DE MUDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof. Dr (a). D.Sc. Fabiana Soares dos Santos

Co-Orientador: Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva

Volta Redonda, RJ
2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BAVR
Gerada com informações fornecidas pelo autor

O48r Oliveira, Amanda Simões Souza de
REDUÇÃO DE N-AMONÍACAL EM EFLUENTE INDUSTRIAL COM O USO DE
BIOCHAR DE ALFACE D'ÁGUA E SUA UTILIZAÇÃO COMO CONDICIONADOR
DE SUBSTRATO PARA PRODUÇÃO DE MUDAS / Amanda Simões Souza de
Oliveira ; Fabiana Soares dos Santos, orientadora ; Gilmar
Clemente Silva, coorientador. Volta Redonda, 2021.
79 f. : il.

Volta Redonda, 2021.

1. Contaminação Aquática. 2. Tratamento de Efluente. 3.
Pirólise de Biomassa. 4. Condicionador de Solo. 5. Produção
intelectual. I. Santos, Fabiana Soares dos, orientadora. II.
Silva, Gilmar Clemente, coorientador. III. Universidade
Federal Fluminense. IV. Título.

CDD -

AMANDA SIMÕES SOUZA DE OLIVEIRA

**REDUÇÃO DE N-AMONÍACAL EM EFLUENTE INDUSTRIAL COM O USO DE
BIOCHAR DE ALFACE D'ÁGUA E SUA UTILIZAÇÃO COMO CONDICIONADOR
DE SUBSTRATO PARA PRODUÇÃO DE MUDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental

Volta Redonda, 19 de agosto de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Fabiana Soares dos Santos

Prof.(a) Dr.(a) D.Sc. Fabiana Soares dos Santos – UFF
Orientadora

MENDELSSOLM KISTER DE PIETRE
mkpietre@id.uff.br:08720063792

Assinado de forma digital por MENDELSSOLM KISTER DE
PIETRE mkpietre@id.uff.br:08720063792
Dados: 2021.09.13 14:07:42 -03'00'

Prof. Dr.D.Sc. Mendelssolm Kister de Pietre – UFF

Ana Carolina Dornelas Rodrigues Rocha

Prof.(a). Dr.(a) D.Sc. Ana Carolina Dornelas Rodrigues Rocha – UniFOA

Volta Redonda
2021

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio e compreensão durante os anos de pós-graduação. Especialmente, minha mãe e irmã, por sempre estarem ao meu lado e me ajudarem a chegar onde estou. E à minha afilhada por tornar meus dias mais leves e alegres.

À minha orientadora e coorientador, pela dedicação, paciência e compreensão. Agradeço por todo conhecimento passado e por nortearem todo o processo de desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos durante todo o período do mestrado.

Aos colaboradores da empresa, que disponibilizaram o efluente utilizado no presente trabalho e permitiram a realização dessa pesquisa.

À professora Janaina da Costa Pereira Torres de Oliveira, por me conceder a oportunidade de parceria com uma grande companhia durante o mestrado e confiar na minha capacidade em desenvolver tal projeto.

Ao amigo, Felipe da Costa Silva, por me indicar o mestrado, pelo carinho e palavras de conforto em momentos difíceis, sempre me motivando a ser melhor do que acredito que posso ser.

À Cíntia da Silva Santos, pelo auxílio nos experimentos realizados e pela companhia durante as horas passadas nos laboratórios.

Aos amigos de mestrado, pelos momentos de estudo, convivência entre aulas e todo conhecimento compartilhado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, pelos importantes ensinamentos e disponibilidade em auxiliar sempre que foi necessário.

Aos funcionários da Universidade Federal Fluminense, que sempre estiveram dispostos a ajudar, contribuindo para a conclusão deste projeto.

RESUMO

O tratamento de efluentes industriais antes de seu lançamento em cursos hídricos é de extrema importância para preservar as propriedades físicas e químicas balanceadas e a biodiversidade desse recurso natural. O uso de biochar, produto produzido a partir da pirólise de biomassa, vem sendo testado para diversas aplicações entre elas, como elemento adsorvente de diversas substâncias e compostos orgânicos, além de incorporação em solos agrícolas. O objetivo do trabalho é avaliar a eficiência do uso de biochar na remoção de nitrogênio amoniacal presente em efluente industrial e a posterior utilização do resíduo desse processo como condicionador do solo para a produção de mudas de aroeira pimenteira. O ensaio de adsorção foi realizado com biochar produzido nas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C, a partir da planta aquática alface d'água (*Pistia stratiotes*) e lavado em solução de ácido nítrico até atingir pH 7,0. Visando avaliar a melhor proporção de massa de biochar e volume de efluente, para otimizar o processo de adsorção, foi realizado o ensaio de adsorção com 0,125g, 0,25g e 0,4g de cada biochar, separadamente, em 120 ml de efluente, sendo agitado a 200 rpm durante 6 h com amostras sendo retiradas nos tempos de 10, 30, 60, 120, 240, 360 minutos. O resíduo do biochar, produzido no ensaio de adsorção de melhor relação massa:volume, foi utilizado para a semeadura de aroeira pimenteira. O biochar foi incorporado a um substrato comercial para produção de mudas, nas proporções de 2,5%, 5,0% e 7,5%, sendo umedecido e mantido na capacidade de campo e realizado o plantio de sementes de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*). O experimento foi conduzido em condições de casa-de-vegetação, durante 90 dias, para avaliação de parâmetros como matéria seca da parte aérea e radicular, altura, diâmetro de colo e teor relativo de clorofila. De acordo com os resultados obtidos no ensaio de adsorção, observa-se que a temperatura de pirólise e a massa de biochar influenciaram o potencial de adsorção, e que o mecanismo de troca de cátions e presença de grupos funcionais são as características com maior influência na adsorção de NH_4^+ por biochar. O biochar produzido na temperatura de pirólise de 400 °C após lavagem ácida e na quantidade de 0,4g em 120 mL de efluente apresentou maior potencial de adsorção de NH_4^+ presente no efluente industrial. Avaliando os modelos cinéticos, observa-se que o processo que governa a adsorção de NH_4^+ é a troca iônica através do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e avaliando as isotermas de adsorção o modelo de Freundlich é o que mais se adequa a situação real. O desenvolvimento das mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*) não apresentou diferença significativa entre os tratamentos com adição de biochar comparado ao substrato comercial puro para os parâmetros diâmetro do colo, matéria seca da parte aérea e teor relativo de clorofila. Porém, os tratamentos BC 7,5% (biochar produzido a 400°C) e BCA 7,5% (resíduo de biochar produzido a 400°C após adsorção) apresentaram altura de plantas significativamente superiores ao substrato puro. Portanto, a adição das duas variações de biochar (BC e BCA) até a porcentagem de 7,5% não influenciou negativamente o desenvolvimento das mudas.

Palavras-chave: Contaminação Aquática, Tratamento de Efluente, Pirólise de Biomassa, Condicionador de Solo.

ABSTRACT

The treatment of industrial effluents prior to their release in water courses is extremely important to preserve the balanced physical and chemical properties and biodiversity of this natural resource. The use of biochar, a product produced from biomass pyrolysis, has been tested for several applications, among them, as an adsorbent element of various substances and organic compounds, in addition to incorporation in agricultural soils. The objective of the work is to evaluate the efficiency of the use of biochar in the removal of ammoniacal nitrogen present in industrial effluent and the subsequent use of the residue of this process as a soil conditioner for the production of pink pepper seedlings. The adsorption test was performed with biochar produced at temperatures of 400°C, 500°C and 600°C, from the aquatic plant water lettuce (*Pistia stratiotes*) and washed in nitric acid solution until pH 7.0. In order to evaluate the best proportion of biochar mass and effluent volume to optimize the adsorption process, the adsorption test was carried out with 0.125g, 0.25g and 0.4g of each biochar, separately, in 120 ml of effluent, being stirred at 200rpm for 6h with samples being taken within 10, 30, 60, 120, 240, 360 minutes. The biochar residue, produced in the adsorption test with the best mass:volume ratio, was used for sowing pink pepper. The biochar was incorporated into a commercial substrate for seedling production, in the proportions of 2.5%, 5% and 7.5%, being moistened and maintained in the field capacity and planting pink pepper seeds (*Schinus terebinthifolius*). The experiment is being carried out under greenhouse conditions, for 90 days, to evaluate parameters such as aerial and root biomass, height, neck diameter and relative chlorophyll content. According to the results obtained in the adsorption test, it is observed that the pyrolysis temperature and the mass of biochar influenced the adsorption potential, and that the cation exchange mechanism and the presence of functional groups are the characteristics with the greatest influence on the adsorption of NH_4^+ by biochar. The biochar produced at the pyrolysis temperature of 400 °C after acid washing and in the amount of 0,4g in 120 mL of effluent showed a greater potential for NH_4^+ adsorption present in the industrial effluent. Evaluating the kinetic models, it is observed that the process that governs the NH_4^+ adsorption is the ion exchange through the pseudo-second order kinetic model, and evaluating the adsorption isotherms, the Freundlich model is the one that best fits the real situation. The development of pepper seedlings (*Schinus terebinthifolius*) showed no significant difference between treatments with addition of biochar compared to pure commercial substrate for the parameters stem diameter, shoot dry matter and relative chlorophyll content. However, the BC 7.5% (biochar produced at 400°C) and BCA 7.5% (biochar residue produced at 400°C after adsorption) treatments showed significantly higher plant height than the pure substrate. Therefore, the addition of the two variations of biochar (BC e BCA) up to the percentage of 7.5% did not negatively influence seedling development.

Keywords: Aquatic Contamination, Effluent Treatment, Biomass Pyrolysis, Soil Conditioner.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Escala de pH, p. 16
- Figura 2 - Ciclo do Nitrogênio, p. 19
- Figura 3 - Possíveis aplicações para biochar, p.21
- Figura 4 - Variações de biochar produzidos, p.42
- Figura 5 - Curva de Especificação $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ para uma concentração de 40 mg.L^{-1} , p. 43
- Figura 6 - Variações de biochar produzidos após lavagem ácida, p. 44
- Figura 7 - Porcentagem de remoção de NH_4^+ de efluente industrial usando 0,15g (A), 0,25g (B) e 0,4g (C) de biochar produzido com temperatura de pirólise de 400, 500 e 600°C e pH 7,0, p. 50
- Figura 8 - Cinética de Pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem de adsorção de NH_4^+ por biochar, BCA 400 (A), BCA 500 (B) e BCA 600 (C), p.57
- Figura 9 - Isotermas de Lagmuir e Freundlich de adsorção de NH_4^+ por biochar BCA 400, p.58
- Figura 10 - Porcentagem de adsorção de NH_4^+ por biochar produzido a uma temperatura de pirólise de 400°C submetido á lavagem ácida e lavagem ácido/base, p.60
- Figura 11 - Altura, diâmetro de colo, matéria seca da parte aérea e da raiz e teor de clorofila das mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*) produzidas com diferentes proporções de biochar preparado a 400°C (BC) e resíduo do biochar produzido no ensaio de adsorção (BCA) misturado a substrato comercial, p.62
- Figura 12 - Comparação entre mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*) produzidas com diferentes tratamentos de biochar e controle, p.65

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Caracterização físico-química do efluente industrial, p. 40
- Tabela 2 - Parâmetros obtidos pela análise da estrutura porosa dos biochars, p. 43
- Tabela 3 - Caracterização química dos diferentes tratamentos de substrato contendo biochar usado na produção de mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*), p.48
- Tabela 4 - Troca de cátions durante adsorção de NH_4^+ usando biochar (BCA400, BCA500 e BCA600), p.53
- Tabela 5 - Parâmetros para modelo cinético de adsorção NH_4^+ com 15g de biochar, p.54
- Tabela 6 - Parâmetros para modelo cinético de adsorção NH_4^+ com 25g de biochar, p.55
- Tabela 7 - Parâmetros para modelo cinético de adsorção NH_4^+ com 40g de biochar, p.55
- Tabela 8 - Parâmetros para modelo de isothermas de adsorção NH_4^+ com 0,40g de biochar BCA 400, p.59
- Tabela 9 - Concentração de NH_4^+ em efluente industrial contaminado após cada ciclo de adsorção usando BCA400, p.61

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IBI	International Biochar Initiative (Iniciativa Internacional Biochar)
BC400	Biochar produzido com temperatura de pirólise de 400°C
BC500	Biochar produzido com temperatura de pirólise de 500°C
BC600	Biochar produzido com temperatura de pirólise de 600°C
BCA400	Biochar produzido com temperatura de pirólise de 400°C e submetido a lavagem ácida com HNO ₃
BCA500	Biochar produzido com temperatura de pirólise de 500°C e submetido a lavagem ácida com HNO ₃
BCA600	Biochar produzido com temperatura de pirólise de 600°C e submetido a lavagem ácida com HNO ₃
BC 2,5%	Substrato comercial com adição de 2,5% de BC400
BC 5,0%	Substrato comercial com adição de 5,0% de BC400
BC 7,5%	Substrato comercial com adição de 7,5% de BC400
BCA 2,5%	Substrato com adição de resíduo de 2,5% de BCA400 após adsorção
BCA 5,0%	Substrato com adição de resíduo de 5,0% de BCA400 após adsorção
BCA 7,5%	Substrato com adição de resíduo de 7,5% de BCA400 após adsorção

SUMÁRIO

1 <u>INTRODUÇÃO</u>	12
2 <u>OBJETIVOS</u>	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 <u>REVISÃO DA LITERATURA</u>	15
3.1 EFLUENTE INDUSTRIAL	15
3.2 NITROGÊNIO AMONÍACAL	16
3.3 BIOCHAR	20
3.4 ALFACE D'ÁGUA (<i>Pistia stratiotes</i>)	28
3.5 ADSORÇÃO	29
3.5.1 <u>Cinética de Adsorção</u>	32
3.5.1.1 Pseudo-primeira-ordem	33
3.5.1.2 Pseudo-segunda-ordem	34
3.5.2 <u>Isotermas de Adsorção</u>	34
3.5.2.1 Modelo de isoterma de adsorção Langmuir	34
3.5.2.2 Modelo de isoterma de adsorção Freundlich	35
3.6 USO DE BIOCHAR NA PRODUÇÃO DE MUDAS	36
4 <u>METODOLOGIA</u>	40
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL	40
4.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR	41
4.3 LAVAGEM ÁCIDA DO BIOCHAR	44
4.4 ENSAIO DE ADSORÇÃO – TESTE DE MASSA	45
4.5 AVALIAÇÃO DA TROCA DE CÁTIONS DO BIOCHAR	45
4.6 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	46
4.7 LAVAGEM ÁCIDO/BASE DO BIOCHAR E ENSAIO DE ADSORÇÃO	46
4.8 TESTE DE NÚMERO DE CICLOS	47
4.9 SEMEADURA DE AROEIRA PIMENTEIRA	47
5 <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	49

5.1 ENSAIO DE ADSORÇÃO – TESTE DE MASSA	49
5.2 ENSAIO DE ADSORÇÃO COM LAVAGEM ÁCIDO/BASE DO BIOCHAR	59
5.3 TESTE DE NÚMERO DE CICLOS	61
5.4 EXPERIMENTO DE PRODUÇÃO DE MUDAS DE AROEIRA PIMENTEIRA	61
6 <u>CONCLUSÃO</u>	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1 INTRODUÇÃO

Os processos de produção de diversas indústrias fazem uso de água em alguma de suas etapas. Na maioria dos casos, após sua aplicação a água retorna ao meio ambiente na forma de efluente industrial podendo conter substâncias contaminantes provindas dos processos industriais. Dependendo da substância encontrada e da concentração da mesma no efluente são necessários tratamentos que reduzam o impacto nos cursos d'água.

O controle legislativo ambiental, a respeito da volta desses efluentes à natureza, tem sido cada vez mais rigoroso fazendo com que a preocupação com o tratamento desses efluentes seja cada vez mais frequente. O nitrogênio amoniacal é um composto que está presente em diversas atividades industriais, como em processos de purificação de petróleo, fabricação de fertilizantes, processamento de borracha e alimentos, refrigeração por amônia, resíduo de lavador de gases (KARRI, SAHU e CHIMMIRI, 2018), o que faz com que ele seja detectado em seus efluentes líquidos. No âmbito nacional, a legislação que faz o controle dessa substância e padroniza as características necessárias a um efluente líquido para retorno ao meio ambiente, é a Resolução CONAMA N° 430/2011 (BRASIL, 2011).

A concentração elevada de nitrogênio amoniacal na água pode prejudicar a vida e o desenvolvimento de espécies animais e vegetais aquáticas, uma vez que uma de suas formas é a amônia (NH_3). O processo de eutrofização em cursos d'água e lagos é um grande problema ambiental da atualidade que possui a capacidade de destruir ecossistemas devido a alta disponibilidade de nutrientes. A forma mais comum de nitrogênio amoniacal em meios aquáticos é o amônio (NH_4^+) que pode contribuir para um aumento da concentração de nitrogênio solúvel nas águas, nutriente que em excesso desencadeia processos de eutrofização. Logo, a remoção de nitrogênio amoniacal de ambientes aquáticos é essencial para manter um ecossistema balanceado. Apesar de esse composto químico poder ser removido naturalmente pelo meio ambiente através do ciclo do nitrogênio, as altas concentrações dessa substância encontradas em alguns efluentes tornam esse processo espontâneo insuficiente.

Métodos físicos, químicos e biológicos podem ser usados a fim de remover nitrogênio amoniacal em efluentes, entre eles estão a volatilização, o arraste com ar, a cloração e a troca iônica, assim como processos de nitrificação e desnitrificação (HE *et al.*, 2017; KARRI, SAHU e CHIMMIRI, 2018; ZHOU *et al.*, 2018). Atualmente, encontram-se também estudos que envolvem a remoção de nitrogênio amoniacal através de adsorção utilizando matérias

com características adsorventes como zeólitas e biochar (HE *et al.*, 2017; SHANG *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2020).

Biochar é um material de granulometria fina, com cor que varia do marrom escuro ao preto, rico em carbono e grande porosidade. É um subproduto sólido que é obtido da transformação de biomassa, animal ou vegetal, através de altas temperaturas controladas num ambiente com condições de oxigênio limitado ou sem a presença de oxigênio, em um processo conhecido como carbonização ou pirólise. Sua primeira e principal aplicação é seu uso como adubo para aperfeiçoamento do solo, entretanto seu uso atual apresenta grande abrangência. É reconhecida sua aplicabilidade na agricultura através de sua capacidade de reter nutrientes e água para plantas e sequestro de carbono, no entanto ele pode ser utilizado para produção de energia, como elemento biomédico e farmacêutico, e como material adsorvente, apresentando bom desempenho no tratamento de água (SHANG *et al.*, 2018; RUAN *et al.*, 2019). O estudo de seu desempenho como material removedor de poluentes em soluções aquosas vem apresentando um considerável aumento nos últimos anos, sendo comprovado o interesse nessa área através do crescimento do número de publicações a esse respeito.

A aplicação do biochar para a adsorção de diversas formas de nitrogênio inorgânico em efluentes vem sendo estudada e sua eficiência verificada, sendo possível afirmar a existência de resultados promissores mostrando a capacidade do biochar em adsorver esses compostos (SHANG *et al.*, 2018; YU *et al.* 2018; HU *et al.* 2020). Contudo, muitos fatores podem interferir no processo de aplicação desse material, como o tipo de biomassa, a temperatura de pirólise, o pH do biochar e do meio durante o processo, a proporção adsorvente/adsorvato e o tempo de atuação, tornando necessário a adequação de cada um desses fatores para otimização do processo.

Além disso, sua utilização para a produção de mudas é bastante promissora indicando a capacidade de promover um ganho no desenvolvimento de plantas, como aumento de volume, área superficial e comprimento de raízes, aumento no comprimento e volume dos caules e folhas, e no rendimento das sementes utilizadas no cultivo (SHANG *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar o potencial uso de biochar como alternativa para a redução dos níveis de nitrogênio amoniacal em efluentes industriais, bem como o uso deste material para a produção de mudas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito da temperatura de produção do biochar e dosagem na eficiência de adsorção de N-amoniaco;
- Determinar o modelo de cinética e as isotermas de adsorção entre o íon amônio e o biochar;
- Avaliar o potencial de utilização do resíduo de biochar gerado do processo de adsorção como condicionador de substrato para a produção de mudas de aroeira pimenteira;
- Avaliar o crescimento das mudas de aroeira pimenteira considerando as variáveis de biomassa aérea e radicular, altura, diâmetro de colo e teor relativo de clorofila.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 EFLUENTE INDUSTRIAL

O efluente industrial é uma das consequências de todo o processo de crescimento da industrialização iniciado no século passado. Com esse crescimento os impactos ao meio ambiente aumentaram consideravelmente, principalmente nos centros urbanos. A maioria das indústrias são diretamente dependentes dos rios e cursos d'águas para exercer seus processos produtivos, a quantidade de água retirada dos rios é proporcional a quantidade de efluente que é gerado, e levando em conta que não é sempre que as águas residuais são tratadas adequadamente isso implica na rápida deterioração dos cursos hídricos com o lançamento dos efluentes sem tratamento ou com tratamento inadequado de volta nos rios (ARCHELA *et al.*, 2003).

Segundo Giordano (2004), os efluentes industriais são o produto de todas as matérias primas utilizadas no processo industrial e das características da água de abastecimento desse processo. Já a concentração de contaminantes nesses efluentes está ligada a quantidade de água que é consumida no processo industrial e toda a perda de material durante o processo. Como forma de reduzir os impactos que certas substâncias ocasionariam no meio ambiente quando descartadas em meio ao efluente existem diversos métodos de tratamento que estão em constante processo de criação e aprimoramento, e que se adequam às variadas composições de efluentes existentes.

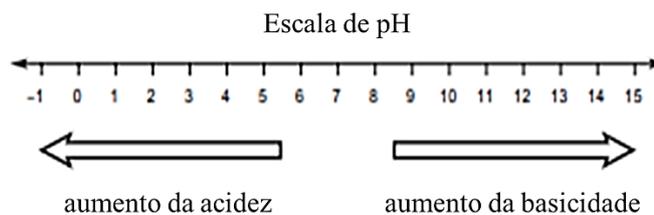
Segundo a Resolução CONAMA N° 430/2011(BRASIL, 2011), que estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes em cursos d'água, e que complementa e altera a Resolução CONAMA N° 357/2005, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”, qualquer efluente contendo nitrogênio amoniacal só poderá ser lançado em um corpo receptor se sua quantidade total não ultrapassar 20mg/L N, estabelecendo dessa forma uma concentração limite do somatório de NH_3 e NH_4^+ que pode ser encontrado em efluentes industriais que serão lançados em cursos hídricos, visando não gerar nenhum impacto negativo no meio ambiente provenientes de processos industriais.

3.2 NITROGÊNIO AMONIACAL

Nitrogênio amoniacal refere-se a duas substâncias, o íon amônio (NH_4^+), forma ionizada, e a amônia (NH_3), forma não ionizada. Ambas as formas podem ser encontradas em meio aquoso, a presença de cada uma delas e suas respectivas concentrações são dependentes do pH e da temperatura da solução que irá beneficiar ou não a ionização ou a dissociação iônica dos compostos (BORGES *et al.*, 2014). Essa mudança pode ser representada pela equação: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

A escala de pH (Figura 1) é utilizada para especificar a presença e as interações de íons H^+ e OH^- em uma solução, tal escala é expressada com valores numéricos, onde um valor igual a 7 representa uma solução com quantidades iguais de íons H^+ e OH^- , se tratando, dessa maneira, de uma solução neutra. O aumento desse valor indica o crescimento da basicidade da solução decorrente do crescimento da presença de íons OH^- , enquanto a redução do mesmo indica o crescimento da acidez da solução derivada da maior presença de H^+ , sendo assim, valores superiores a 7 demonstram soluções básicas, enquanto os abaixo de 7, ácidas (BUCK *et al.*, 2002; LIM, 2006).

Figura 1 - Escala de pH



Fonte: Adaptado de LIM, 2006.

O processo da química analítica que possibilita identificar e quantificar a presença de espécies químicas, especialmente em meio aquoso, é denominado especiação química. Trata-se de um procedimento de complexas técnicas analíticas e quimiométricas, que são englobadas na análise de especiação. A especiação química permite a visualização de um elemento químico e suas espécies em uma amostra a partir de uma concentração específica (IUPAC, 2000).

A aplicação da especiação química em certos procedimentos apresenta importância elevada, como para processos de extração mineral, remediação ambiental (BORBA *et al.*, 2009), e verificação da presença de nutrientes e até elementos tóxicos em alimentos (REIS e GONÇALVES, 2015).

O pH de uma solução afeta o processo de adsorção de uma substância devido ao fato de que ele determina a presença e afluência de espécies químicas (DA SILVA *et al.*, 2018). Com a especiação química é possível, por exemplo, verificar como e quando se inicia a mudança da espécie de nitrogênio NH_3 para NH_4^+ , em meio aquoso, de acordo com a variação de pH, tornando capaz visualizar as faixas de pH onde cada espécie se encontra e ainda estimar suas concentrações. Essas informações permitiriam, em um processo de adsorção, determinar o correto pH com o qual deve se trabalhar durante o experimento, visto que o pH é um fator que afeta o processo de adsorção com biochar (Li *et al.*, 2013).

A alcalinização favorece a presença de amônia livre (NH_3), enquanto o oposto, com a acidificação da água, predomina-se a amônia inorgânica (NH_4^+) (NAVAL e COUTO, 2005). Em soluções com pH neutro estima-se a presença de apenas 1% de NH_3 – e 99% de NH_4^+ –, com o aumento de pH, ao se atingir 9 na escala essa porcentagem cresce para 36% – com 64% de NH_4^+ . Ao se chegar em 9,5 esses valores são invertidos, sendo observados 64% de amônia livre e 36% de amônia inorgânica (ZOPPAS *et al.*, 2016). Em pH superior a 11 a quantidade de NH_4^+ pode ser considerada desprezível, geralmente menos que 0,05% do valor total de nitrogênio amoniacal da solução (HINA *et al.*, 2015).

Apesar de ambas as substâncias poderem ser denominadas com um único termo seus efeitos em meio aquoso não são os mesmos. Enquanto o amônio, em quantidades não excessivas, é considerado essencial para o desenvolvimento de micro-organismos anaeróbios como fonte de nitrogênio, a amônia pode apresentar alta toxicidade para o ecossistema aquático que é inerente à sua concentração (SHENG *et al.*, 2013).

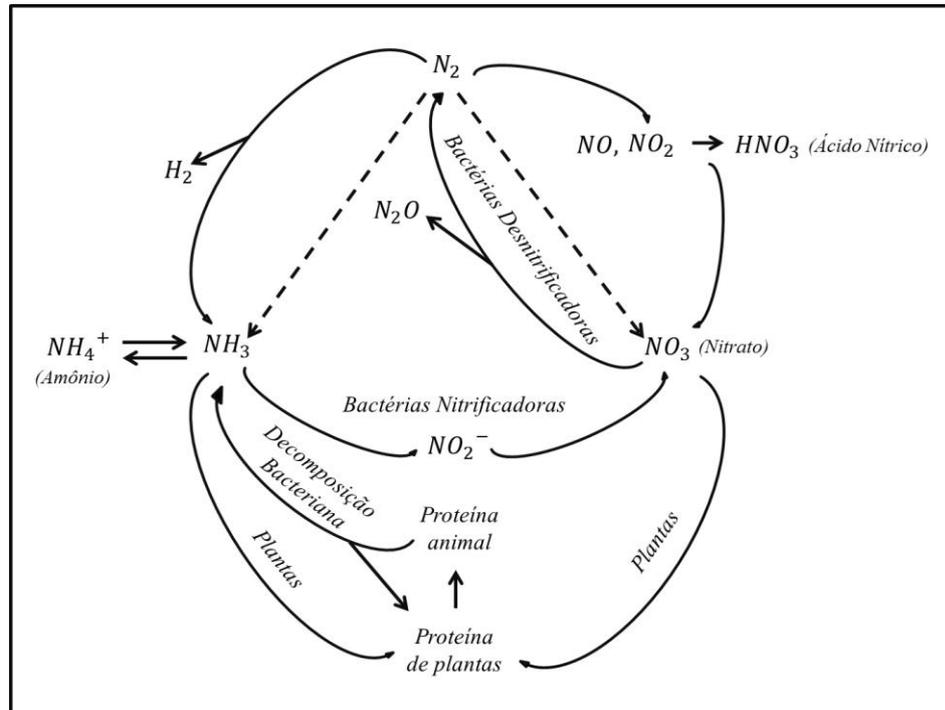
De acordo com Hiscock *et al.* (1991), o nitrogênio amoniacal pode ser tóxico para diversas espécies aquáticas e também tem a capacidade de diminuir a concentração de oxigênio na água quando oxidado por alguns organismos o que prejudica a vida de espécies aeróbias aquáticas. Além de impedir o processo de fotossíntese quando a amônia está presente na forma gasosa (NAVAL e COUTO, 2005).

O amônio é a forma mais comum de nitrogênio na água e apesar de ser essencial no ecossistema aquático, em altas concentrações pode contribuir para processos de eutrofização. Esse processo é identificado como um problema de ordem ambiental, podendo ter causas naturais ou artificiais. Independente da causa, a eutrofização pode vir a reduzir a qualidade da água, limitar suas possibilidades de uso e reduzir a biodiversidade encontrada nos rios e lagos (HARPER, 1992; SHENG *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2020).

A eutrofização é um processo de aumento da disposição de nutrientes na água, principalmente nitrogênio e fósforo, que causam posteriormente um crescimento na quantidade de matéria orgânica em decomposição nesses corpos d'água. Com o aumento da quantidade de nutrientes nas águas é iniciado um rápido crescimento de micro-organismos e plantas aquáticas que logo terminam seu ciclo de vida e entram em processo de decomposição consumindo grande quantidade de oxigênio que é utilizado como fonte de energia para esse processo. Esse consumo excessivo reduz os níveis de oxigênio dissolvido na água, que vem a causar alterações químicas e biológicas no corpo d'água. Além disso, em alguns casos a presença em grande número de plantas aquáticas pode vir a bloquear a entrada de luz solar na água impedindo a fotossíntese e a produção de oxigênio. A eutrofização pode desencadear a hipóxia, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido nas águas, e anóxia, completa falta de oxigênio em massas de água, em corpos hídricos (HARPER, 1992; CARVALHO e ZABOT, 2012; ZHANG *et al.*, 2016).

O nitrogênio amoniacal pode ser removido de forma natural pelo meio ambiente através do ciclo do nitrogênio (Figura 2) quando são utilizados como nutriente por plantas ou nitrificados por bactérias. Esses processos ocorrem, mais especificamente, através da fixação do N_2 que resulta no NH_3 , a amônia é transformada em NH_4^+ com a adição de um próton a esse composto, dessa forma com a oxigenação do amônio é gerado o NO_2^- que por fim se transforma em nitrato (NO_3^-) com o recebimento de elétrons através de bactérias e pode ser absorvido por plantas (o NH_4^+ também pode ser absorvido por plantas) (SPIRO e STIGLIANI, 2009). Entretanto quando há uma alta concentração desses compostos tal processo espontâneo se torna insuficiente tornando necessária a aplicação de métodos de tratamento para evitar efeitos negativos causados pelo nitrogênio amoniacal.

Figura 2 - Ciclo do Nitrogênio



Fonte: Adaptado de SPIRO e STIGLIANI, 2009.

Existem atualmente algumas tecnologias disponíveis para a diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal em diversos tipos efluentes, para todas elas é necessário que sejam avaliadas suas vantagens e desvantagens levando em conta as características de onde serão aplicadas e o local disponível para a implementação do método (MOURA, 2008).

Um dos métodos mais comuns para se realizar a remoção de nitrogênio amoniacal de meios aquosos é através da volatilização da amônia para a atmosfera, porém, para que esse mecanismo seja viável, é necessária a transformação de todo o nitrogênio amoniacal para a forma NH_3 , e isso é obtido com a alteração do pH da solução, tornando-o mais básico (NAVAL e COUTO, 2005). Entretanto, para as indústrias, isso requer que, após a volatilização, o pH do efluente retorne ao neutro para possibilitar o descarte do mesmo em cursos d'água, o que em muitas ocasiões torne esse método não vantajoso.

Outras tecnologias que podem ser empregadas são tratamentos biológicos como a nitrificação e desnitrificação, que fazem a remoção tendo como base o ciclo do nitrogênio

utilizando bactérias, processos de filtração com membranas de osmose reversa, “air stripping” ou arraste com ar que é uma tecnologia que utiliza a aplicação de ar dentro de um meio aquoso, cloração, oxidação química e precipitação com estruvita, por exemplo. Porém, para alguns desses processos são necessárias grandes áreas que comportem toda a infraestrutura do método além de demandarem uma quantidade considerável que capital logo de início, principalmente quando se tratando de uma alta quantidade de efluente a ser tratado (MOURA, 2008; EDEN, 2011).

Outro método possível é a aplicação de materiais que desencadeiam processos de adsorção de nitrogênio amoniacal em meio aquoso. Alguns materiais já estudados que permitem essa função são: as zeólitas, o carvão ativado e as resinas de troca iônica. Porém apesar de se tratar de um método mais vantajoso, ele ainda pode apresentar desvantagens devido ao alto custo inicial tanto para a obtenção do material quanto para a infraestrutura para aplicação do método (KIZITO *et al.*, 2015).

Um material em potencial que vem sendo experimentado como tecnologia baseada na adsorção de compostos é o biochar. Pesquisas sobre a capacidade desse material em adsorver nitrogênio amoniacal vem crescendo nos últimos anos e resultados positivos estão sendo atingidos. Algumas das propriedades do biochar o tornaram uma alternativa promissora para atuar como adsorvente, entre elas estão a alta porosidade, a grande área superficial específica, assim como sua superfície rica em grupos funcionais e minerais. Em termos econômicos e ambientais, o biochar como adsorvente apresenta vantagens sobre os outros materiais uma vez que tem baixo custo e é uma alternativa para a destinação de biomassas residuais de origem vegetal e animal (NAVAL e COUTO, 2005; TAN *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2020).

3.3 BIOCHAR

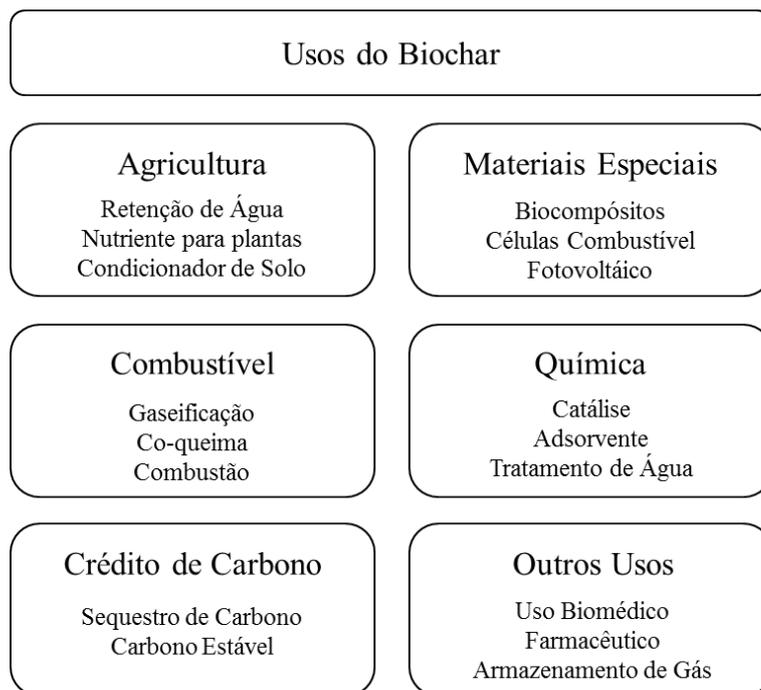
Biochar, segundo a International Biochar Initiative (IBI, 2019), é um material produzido através de uma transformação termoquímica de biomassa que ocorre a partir da queima do material, que pode possuir diferentes origens, em altas temperaturas, em um ambiente com quantidade limitada ou com completa ausência de oxigênio. O produto sólido, gerado após esse processo, é de granulometria fina, cor escura podendo variar de marrom até preto, e pH entre 5 e 13. Essas três características são inerentes a temperatura durante a

queima, quanto mais alta a temperatura mais fino serão os grãos, mais escura será a cor e maior será a alcalinidade do biochar (LEHMANN e JOSEPH, 2009; JHA *et al.*, 2010).

As principais propriedades desse material envolvem a grande porosidade, alta área superficial específica, pH alcalino, presença de grupos funcionais em sua superfície, capacidade de troca de cátions e capacidade de processos de sorção. A maior presença de cada uma de suas características está relacionada com a matéria-prima utilizada para sua produção e com os processos produtivos e de armazenamento do biochar (SONG e GUO, 2012).

Trata-se de um material rico em carbono (C) que se difere de outros materiais com essa mesma característica, como o carvão, por conta da finalidade de seu uso (Figura 3). A nomenclatura “biochar” é utilizada quando há uma designação específica com propósitos determinados para esse material. Seus potenciais usos são bastante variados, podendo ser utilizado como combustível renovável, adubo para melhoramento de solo, tratamento de água residual, de sequestro de carbono e material adsorvente (KAMBO e DUTTA, 2015; QIAN *et al.*, 2015).

Figura 3 - Possíveis Aplicações para Biochar



Fonte: Adaptado de Qian *et al.*, 2015 .

O uso do biochar por conta do sequestro de carbono possibilita a esse produto ser um auxiliar na mitigação das mudanças climáticas, junto com a diminuição das emissões de gases de efeito estufa, provindos da degradação de matéria orgânica do solo, que gera gás carbônico (CO_2), através de sua capacidade de reter o carbono do solo (LEHMANN, GAUNT e RONDON, 2006; LEHMANN e JOSEPH, 2009). A aplicação de biochar no solo, além de reduzir a emissão de CO_2 , também é capaz de reduzir a emissão de óxido nitroso (N_2O) e gás metano (CH_4) na atmosfera (LIU *et al.*, 2011, LI *et al.*, 2014)

A capacidade de reter carbono, além de reduzir a emissão de CO_2 , também está relacionada a possibilidade do biochar de funcionar como adubo para o melhoramento e recuperação de solos. Essa característica se deve a estabilidade desse material, derivadas de sua composição química e estruturas de carbono (LENG e HUANG, 2018; LENG *et al.*, 2019).

A utilização de biochar como condicionador de solo é a primeira e principal função empregada a esse produto. Em sua composição podem ser encontrados nutrientes de grande importância para o crescimento e desenvolvimento de plantas, como potássio (K), magnésio (Mg), fósforo (P), cálcio (Ca), enxofre (S). Os principais benefícios trazidos ao solo com a aplicação de biochar são a retenção de água, o controle do pH, a estruturação do solo e a retenção de nutrientes (JHA *et al.*, 2010; REZENDE *et al.*, 2011).

Entre os diversos usos do biochar, vem aumentando nos últimos anos sua aplicação em processos ambientais e seu potencial como elemento adsorvente para as mais diversas substâncias vêm sendo estudado, a sua capacidade de adsorver poluentes orgânicos e metais pesados na água já é conhecida (GAI *et al.*, 2014; KAMBO e DUTTA, 2015).

A adsorção é um processo físico-químico que ocorre entre um elemento líquido ou gasoso e um sólido, onde o material sólido é o adsorvente e o material líquido ou gasoso é o adsorvato, que irá se aderir ao adsorvente. Esse fenômeno acontece com a passagem contínua do adsorvato pelo adsorvente fazendo com que certas substâncias contidas no adsorvato sejam retidas na superfície do sólido adsorvente (FANGMEIER e HOEHNE, 2012).

Portanto, algumas variáveis são importantes para se obter uma eficiência na adsorção influenciando na quantidade de moléculas adsorvidas. Algumas características físicas presentes no biochar o torna suscetível a apresentar boa adsorção, a presença de poros, a

composição química de sua superfície e sua alta área superficial específica, por exemplo (LEHMANN e JOSEPH, 2009; FANGMEIER e HOEHNE, 2012; LENG e HUANG, 2018).

O biochar pode ser caracterizado devido seus processos de produção e o tipo de matéria-prima utilizada, tais variações influenciam diretamente nas propriedades de adsorção que ele irá apresentar, pelo fato de afetar a estrutura molecular e o tamanho dos poros do biochar, que interferem na adsorção de substâncias e conseqüentemente de nitrogênio amoniacal (ZHAO *et al.*, 2013; GAI *et al.*, 2014; LENG e HUANG, 2018).

O estudo e a possibilidade de adequação e variação do tipo de biomassa e temperatura de pirólise na produção do biochar torna possível influenciar o resultado do produto final a fim de se desenvolver um produto que se molde ao objetivo que se deseja alcançar com a utilização desse material independente da área de aplicação almejada (ZHAO *et al.*, 2013).

O processo de pirólise de biomassa, é a queima de matéria orgânica, das mais diversas origens, em altas temperaturas. Essas temperaturas podem variar, aproximadamente, de 300°C até 800°C, e todo o procedimento é feito sem a presença de oxigênio ou com oxigênio limitado, desencadeando um processo termoquímico de decomposição, que produz três produtos, o bio-óleo, o bio-gás, e o bio-carvão (biochar) (KAMBO e DUTTA, 2015).

O bio-óleo, de cor escura e estado líquido em temperatura ambiente, possui poder calorífico suficiente para ser aplicado como combustível em algumas situações, principalmente por ser produzido a partir da condensação de matéria volátil. O bio-gás, uma mistura de gases não condensáveis que pode ser utilizado como um substituto do gás natural e em processos químicos, é composto por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), gás hidrogênio (H₂), gás metano (CH₄), gás etileno (C₂H₄), gás propileno (C₃H₆), entre outros gases hidrocarbonetos (SONG e GUO, 2012; KAMBO e DUTTA, 2015).

Os processos de pirólise podem ser enquadrados em três diferentes tipos, pirólise rápida, pirólise intermediária e pirólise lenta. Independentemente das características desse procedimento é importante que ele seja energeticamente autossuficiente, não necessitando do uso de combustíveis fósseis (XU *et al.*, 2011).

A pirólise rápida ocorre em temperatura de moderada a alta (a partir de 500°C) com um tempo curto de duração que pode variar de 5 a 10 segundos, gerando 75%, 12% e 13% de material líquido, sólido e gás, respectivamente. Já a pirólise intermediária acontece em temperatura de moderada a alta (a partir de 500°C), com um tempo de duração variando de 10

a 20 segundos, produzindo 50% de líquido, 20% de sólido e 30% de gás. O processo de pirólise lenta pode ocorrer em temperaturas baixas (inferiores a 400°C) a altas, durando no mínimo 30 minutos, sendo o tipo de pirólise que produz uma maior quantidade de sólido, 35%, gerando também 30% e 35% de líquido e gás, respectivamente (LEHMANN e JOSEPH, 2009; WRIGHT *et al.*, 2008).

Visando a produção de biochar o processo mais adequado seria a pirólise lenta por essa fornecer uma quantidade maior de sólido após a queima da biomassa, cerca de 30% da massa inicial. A pirólise lenta se difere por ser um processo que ocorre por um período de tempo mais longo e por ser realizado com baixas taxas de aquecimento (KAMBO e DUTTA, 2015).

Propriedades como rendimento da produção do biochar, valor do pH, características recalcitrantes e a matéria volátil tem ligação direta com a temperatura durante a pirólise (ZHAO *et al.*, 2013). De acordo com Kim *et al.* (2013), aumentado a temperatura de pirólise de 450°C para 800°C foi observado uma redução da quantidade de biochar produzida, caindo quase 20%, e ao contrário do ocorrido com o rendimento do biochar, o pH aumentou concomitantemente com a temperatura, subindo de 9,1 para 11,2.

Propriedades químicas do biochar como presença de grupos funcionais contendo oxigênio, concentração de elementos como nitrogênio (N), hidrogênio (H) e oxigênio (O) reduzem com aumento da temperatura de pirólise, assim como ocorre uma redução da massa produzida após a pirólise e conseqüentemente diminuindo o rendimento do biochar. No entanto, também ao aumentar a temperatura de pirólise, ocorre o inverso com a quantidade de cinzas, o volume de microporos, a concentração de carbono fixo e a estabilidade de carbono (ZHAO *et al.*, 2013; SULIMAN *et al.*, 2016).

A temperatura durante o processo de pirólise tem bastante influência no produto sólido final produzido e nas características do mesmo. Segundo Conz *et al.* (2015), biochar com estruturas mais complexas de poros e microporos permitem um melhor desempenho de adsorção e essa característica pode ser alcançada com o aumento da temperatura de pirólise e pela preferência em se utilizar biomassa de origem vegetal, entretanto se a biomassa for pirolisada com temperatura extremamente alta pode causar a deformação da estrutura do biochar prejudicando a formação de poros.

Até uma temperatura de aproximadamente 450°C, a área superficial específica do biochar tende a aumentar conforme a temperatura sobe, devido principalmente ao aumento da porosidade, maior presença de grupos funcionais e crescimento do número de sítios disponíveis para adsorção, tornando os processos de adsorção mais propícios a apresentarem resultados positivos (KIM *et al.*, 2013; CONZ *et al.*, 2015). Entretanto, em altas temperaturas, acima de 450°C, percebe-se a presença de deformações e perda de estrutura (CONZ *et al.*, 2015).

Segundo Gai *et al.*, 2014, em sua pesquisa a respeito das características de biochar feito a partir de três biomassas vegetais pirolisadas à diferentes temperaturas, variando de 400°C a 700°C, com o aumento da temperatura de pirólise é reduzido o rendimento na produção do biochar, o teor de carbono (C) se eleva e a concentração de hidrogênio (H) e oxigênio (O) reduz. A menor quantidade de hidrogênio e oxigênio deve-se a maior vaporização de água com o crescimento da temperatura, e isso, de acordo com os autores, tende a reduzir a capacidade de sorção de nitrogênio (N) pelo biochar.

Na grande maioria das vezes biochar produzido até uma temperatura de 500°C apresentam uma maior capacidade de troca de cátions (CTC) do que os produzidos com temperaturas mais elevadas, provavelmente por ser influenciado pelas características físicas e químicas do biochar, que sofrem mudanças com o aumento da temperatura (YUAN *et al.*, 2011; GAI *et al.*, 2014; SULIMAN *et al.*, 2016).

No estudo das características de biochar e suas implicações na adsorção, a CTC deve ser um ponto de substancial discussão, uma vez que a capacidade de reter cátions é uma das propriedades do biochar que o permite apresentar características de adsorção catiônica uma vez que ela indica a carga superficial negativa do biochar (TAN *et al.* 2015). Estudos concordam que a CTC parece ter um grande papel influenciador na capacidade de biochar em adsorver NH_4^+ , no geral quanto mais alto o valor encontrado para a CTC de um biochar mais alta será sua capacidade de adsorção de NH_4^+ (KIM *et al.*, 2013; GAI *et al.*, 2014; TAN *et al.* 2015).

Tanto a matéria prima utilizada quanto a temperatura de pirólise influenciam na CTC do biochar (TAN *et al.* 2015; MUNERA-ECHEVERRI *et al.*, 2018). Com o aumento da temperatura de pirólise foi observado uma redução da capacidade de troca de cátions de biochar, o que pode indicar que biochar produzido com uma menor temperatura de pirólise tende a apresentar uma maior adsorção de NH_4^+ (KIM *et al.*, 2013; TAN *et al.* 2015). A

pesquisa de GAI *et al.* (2014), constatou que os valores de CTC de biochar com temperaturas de pirólise de 400°C e 500°C foram superiores aos valores encontrados para os de 600°C e 700°C independente da biomassa utilizada. Ele atribuiu à perda de grupos funcionais com a queima em temperaturas mais elevadas essa redução dos valores de CTC. Contudo, conclui-se que biochar com boa capacidade de troca de cátions (CTC) tende a apresentar melhores resultados na adsorção de NH_4^+ , enquanto temperaturas de pirólise muito altas diminuem a capacidade de adsorção de NH_4^+ (GAI *et al.*, 2014).

Apesar de ter sido estabelecida uma mudança nos valores de CTC com a variação dos tipos de biochar, ainda não foi possível observar nenhum tipo de padrão para os resultados observados. No entanto, pela possibilidade da redução da matéria volátil e grupos funcionais na superfície do biochar, com o aumento da temperatura de pirólise, ter causado a redução da CTC, supõe-se que biomassas capazes de proporcionar um maior grau dessas propriedades tendem a produzir biochar com uma mais alta capacidade de troca de cátions (KIM *et al.*, 2013; GAI *et al.*, 2014). Os valores obtidos para a capacidade de troca de cátions em biochar apresenta alta variabilidade devido à grande divergência de resultados na literatura (MUNERA-ECHEVERRI *et al.*, 2018).

A biomassa, matéria-prima do biochar, pode ter origem vegetal ou animal, que são classificadas em duas categorias, biomassa seca e biomassa úmida. A primeira sendo aquelas provindas de resíduos da agricultura e madeira, e a segunda de vegetais ou restos de vegetais, algas e lodo de esgoto, por exemplo (KAMBO e DUTTA, 2015). A variedade de tipos de matéria prima que podem ser utilizadas na produção de biochar aumenta o leque de possibilidades e de variações das características físicas e químicas do biochar produzido (ZHAO *et al.*, 2013; GAI *et al.*, 2014). A determinação do tipo de biomassa utilizada é de extrema importância, pois o biochar apresenta características similares às características do produto utilizado (CONZ *et al.*, 2015).

Para verificar a heterogeneidade das propriedades do biochar que são derivadas do tipo de biomassa do qual ele é feito, Zhao *et al.* (2013) utilizou variados tipos de biomassa, seca e úmida, para produzir biochar e realizar avaliações. Percebeu-se que propriedades como a concentração de minerais e carbono, assim como a capacidade de troca de cátions e a capacidade de sequestrar carbono estão ligadas ao tipo de biomassa do qual o biochar é produzido.

A estrutura do biochar também é influenciada pelo tipo de biomassa utilizada, sendo as de origem vegetal as que mais transportam suas características originais para o biochar (MAIA *et al.*, 2011). Madeira e plantas herbáceas tendem a resultar em um biochar com uma maior concentração de carbono, o que não acontece com biomassas de esterco animal e lodo de esgoto (SULIMAN *et al.*, 2016).

Em um estudo realizado por Kizito *et al.* (2015), avaliando a adsorção de amônio, que testava dois diferentes tipos de biomassa, casca de madeira e casca de arroz, foi concluído que o biochar que apresentou uma melhor adsorção foi o produzido com casca de madeira, e como justificativa foi atribuída a maior presença de celulose na biomassa, o que agregava uma característica física ao biochar fazendo-o apresentar uma estrutura mais cristalina e porosidade alta e regular o que resultou em resultados satisfatórios de adsorção, porém com o biochar feito com casca de arroz foi obtido um material com uma menor porosidade que se apresentou de forma irregular e aleatória, o que prejudicou o desempenho do mesmo na adsorção.

A presença de poros no biochar tem grande papel na capacidade de adsorção desse material, isso se deve ao fato de que quanto maior a quantidade e a regularidade dos poros mais alta será o valor de sua área superficial específica, o que faz crescer a eficiência na adsorção de substâncias (LEHMANN e JOSEPH, 2009). Biomassas de origem vegetal tendem a apresentar características porosas mais regulares e isso se deve ao fato de que mesmo após a pirólise permanecem algumas das propriedades de seu material de origem no produto final. Muitos vegetais apresentam certa porosidade em sua superfície o que não acontece com a maioria das biomassas de origem animal (CONZ *et al.*, 2015).

A maior regularidade de poros, alta área superficial e presença de grupos funcionais carboxílicos na superfície do biochar, são características que melhoram a capacidade de adsorção de substâncias. A combinação dessas propriedades resulta numa melhor capacidade de troca de cátions (CTC) do biochar, o que também eleva o poder de adsorção desse material (SULIMAN *et al.* 2016).

Yang *et al.* (2018), ao verificar a capacidade de adsorção de NH_4^+ com biochar de diferentes biomassas, concluiu que aqueles provindos de materiais lenhosos foram capazes de manter seus grupos funcionais de superfície mesmo depois da pirólise, o que garantiu uma maior adsorção. Segundo o mesmo autor, o que mais influenciou na adsorção em sua pesquisa

não foram as características físicas superficiais do biochar, mas sim as propriedades químicas providenciadas principalmente pela biomassa utilizada.

Foi investigada a possibilidade de utilizar a planta aquática alface d'água (*Pistia stratiotes*) como matéria-prima para a produção de biochar, onde ele apresentou boas propriedades para ser utilizado como adubo para melhorar a qualidade de solos, produção de combustível (bio-óleo) e para a limpeza de águas contaminadas (KINIDI e SALLEH, 2007; MASTO et al., 2013; MIRANDA et al., 2014).

3.4 ALFACE D'ÁGUA (*Pistia stratiotes*)

A alface d'água (*Pistia stratiotes*) é uma planta aquática flutuante livre nativa da América do Sul. Seu crescimento pode ser alterado em cursos hídricos onde haja poluição, principalmente com sinais de eutrofização, fazendo com que elas ocupem grandes áreas aquáticas em pouco tempo (CÍCERO *et al.*, 2007). Essas características fazem com que ela seja considerada capaz de prejudicar o ecossistema aquático devida sua rápida infestação quando na presença de abundância de nutrientes (DANIEL *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2011).

Os principais danos causados por essa macrófita ao meio ambiente aquático são causados pelo rápido processo de crescimento e ocupação dessa planta, pois criam uma barreira na superfície impedindo que a luz solar penetre na água, diminuindo a quantidade de oxigênio disponível implicando em uma interferência negativa no ecossistema aquático causados por hipóxia ou anóxia. Além disso, elas também podem prejudicar o funcionamento de hidrelétricas, impedir a navegação, e promover a proliferação de insetos durante sua decomposição (CARBONARI *et al.*, 2003; CAVENAGHI *et al.*, 2003; CAVENAGHI *et al.*, 2005).

A remoção de plantas aquáticas que podem ser prejudiciais, não somente a alface d'água, é de extrema importância para o ambiente aquático por crescerem de forma rápida, principalmente quando em águas com certo grau de poluição. Por tanto, ao se realizar a colheita são gerados resíduos vegetais que por muitas das vezes são descartados, com isso são consideradas algumas alternativas sustentáveis para promover uma finalidade a esse material (KINIDI e SALLEH, 2007).

A possibilidade de se utilizar um resíduo para a produção de um bem de consumo, como é o caso do biochar, aumentam os benefícios atrelados à fabricação e utilização desse material. Exemplificando, ao se utilizar plantas aquáticas para a produção de biochar está se proporcionado um fim vantajoso para o resíduo gerado quando as mesmas são removidas de rios e lagos, principalmente por na maioria das vezes serem feitas apenas a queima e descarte da biomassa (MASTO *et al.*, 2013; MIRANDA *et al.*, 2014; KAMBO e DUTTA, 2015).

3.5 ADSORÇÃO

Processos de adsorção são aqueles onde um material sólido, denominado adsorvente, apreende substâncias contidas em um líquido ou gás, o qual se nomeia adsorvato. Essa competência de alguns materiais baseia-se na transferência de massa e pode ocorrer através de processos físicos e/ou químicos (RUTHVEN, 1984).

A principal diferença entre a adsorção física e química é o tipo de força que atrai o adsorvato até o material adsorvente. A adsorção física (fisissorção) caracteriza-se pela presença de ligações de Van der Waals, sem transferência de elétrons, não ocorrendo modificações químicas no adsorvente. Já a adsorção química (quimissorção) é caracterizada por ligações eletrostáticas e covalentes, onde ocorre transferência de elétrons, promovendo modificações químicas na superfície do adsorvente (DABROWSKI, 2001; ATKINS e PAULA, 2008).

A eficiência da retenção de substâncias durante a adsorção é influenciada por certos aspectos, fundamentalmente envolve a temperatura, o pH, a relação entre a quantidade de adsorvente e adsorvato, a agitação e o tempo em que o adsorvente estará em contato com o adsorvato. É também importante considerar as características do adsorvente utilizado e suas implicações nas condições operacionais citadas acima, assim como estudar a possível interferência do adsorvato na mesma (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2015).

Essencialmente o processo de adsorção ocorre em três etapas: a primeira sendo a passagem do fluido pelo material sólido adsorvente fazendo com que o adsorvente fique envolvido pelo adsorvato; seguidamente ocorre a “difusão no poro”, onde as moléculas são retidas no interior dos poros do material adsorvente; e por último acontece a “difusão na superfície”, em que as moléculas presentes no adsorvato são retidas na superfície no adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TAN e HAMEED, 2017).

Segundo Khan, Hasan e Jhung (2013), embora a adsorção seja uma técnica de remoção de substâncias de águas residuais proveniente de indústrias bastante competitiva ainda é um desafio desenvolver materiais capazes de alta e eficiente adsorção. O biochar é um material já conhecido como capaz de realizar processos de adsorção de substâncias variadas por conta de suas algumas de suas características (BEESLEY *et al.*, 2011). Segundo Xu, Cao e Zhao (2013), em seu estudo sobre a adsorção de metais pesados utilizando biochar feito de casca de arroz e esterco de animais leiteiros, ambos foram capazes de adsorver chumbo (Pb), cobre (Cu), zinco (Zn) e cádmio (Cd), sendo o biochar de esterco de animais leiteiros aquele que apresentou resultados superiores e o único que foi capaz de adsorver os quatro metais ao mesmo tempo em uma solução multi-metal. Nas pesquisas de Sun, Wan e Luo (2013), onde se utilizou três tipos diferentes de biomassa para a produção de biochar, foi observada a habilidade de todos os tipos de biochar em adsorver o corante azul de metileno de soluções aquosas.

Ao se considerar a adsorção de NH_4^+ (adsorvato) utilizando biochar (adsorvente), tendo dessa maneira uma situação de adsorção líquido-sólido, segundo Huet *al.* (2020), primordialmente pondera-se o pH da solução, a concentração adsorvente/adsorvato, a possível presença de demais íons e o tempo de contato. Isso se deve à influência que esses critérios apresentam quando se busca realizar uma avaliação como a descrita acima.

De acordo com Yang *et al.* (2018), o pH influencia fundamentalmente na adsorção de NH_4^+ por biochar, pois a alcalinização, até um pH 9, da solução expandiu a capacidade de adsorção do NH_4^+ enquanto a redução do pH para 3 limitou a adsorção do mesmo e esse fato foi atribuído à competição do NH_4^+ com o H^+ que é mais presente em meios ácidos. A partir de um pH 9,5 ocorre a reação entre NH_4^+ e OH^- , formando NH_3 impossibilitando o processo de adsorção. Dessa forma a adsorção ocorreria em uma faixa de pH 3 e 10, sendo a máxima entre pH 7 e 10.

Liu, Nan e An (2017) concluíram que a adsorção por biochar era influenciada pelo pH da solução, obtendo o resultado onde a adsorção de NH_4^+ em pH 7 foi superior a adsorção em pH 11 e em pH 3.

Em outros estudos, resultados similares foram encontrados onde a faixa de pH com maior eficiência de adsorção seria entre pH 4 e 8, com a capacidade de adsorção sendo reduzida quando inferior a 4 ou superior a 8. Sendo assim, uma solução com características

levemente alcalinas apresenta uma melhor adequação quando se trata da adsorção de NH_4^+ (KIZITO *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2020).

A presença de outros íons na solução, como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , pode gerar competição com o NH_4^+ reduzindo a eficiência do biochar em reter as moléculas de amônio, tal ocorrência acontece em um cenário em que o adsorvato contém tais íons previamente, como em processos que usam a adsorção como meio de purificação de água e limpeza de efluente (DABROWSKI, 2001). No entanto, os dados existentes sobre a limpeza de efluentes ainda são inconsistentes, visto que existe grande diferença entre as características de cada tipo de efluente e as substâncias contidas neles, o que pode resultar, em certos casos, no aumento da adsorção final de NH_4^+ , como na presença de ácido húmico e cátions metálicos (TAN *et al.*, 2015).

Nos estudos de HU *et al.* (2020) a respeito da adsorção de NH_4^+ utilizando biochar, a variação de concentração adsorvente/adsorvato entre 10 gL^{-1} e 300 gL^{-1} demonstrou um aumento de adsorção acompanhando o aumento da quantidade de adsorvente. No entanto, com o aumento da concentração para além de 300 g L^{-1} observou-se uma redução na adsorção. Outras pesquisas também demonstraram essa característica na adsorção com biochar, em que existe uma faixa onde ocorre um crescimento da adsorção com o aumento da dosagem de biochar até se atingir um ponto entre a relação adsorvente/adsorvato onde a adsorção começa a apresentar uma redução (CHEN *et al.*, 2011; KIZITO *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2018).

Segundo Kyoung *et al.*(2015), em sua pesquisa sobre a capacidade de adsorção de amônia (NH_3) por biochar, são comparados o uso de lascas de madeira e “chicken litter” (uma mistura de excrementos de aves e material dos ninhos que são descartados) para a produção de biochar. Obteve-se um resultado positivo para o uso de lascas de madeira, encontrando valores que variam de 0,15 a 5,09 mg.N/g, o que segundo os autores pode ser comparado à resultados obtidos com o uso de carvão ativado e zeólitas naturais. O estudo de Kizito *et al.* (2014) foi feito com dois materiais para a produção de biochar, casca de madeira e casca de arroz, foi mostrado que a adsorção de NH_4^+ por biochar feito com casca de madeira (73% - 54,84 mg.g-1) e casca de arroz (60% - 44,64 mg.g-1) são bastantes promissores. De acordo com os estudos de Ding *et al.* (2010) ocorreu uma redução de 15% de NH_4^+ após a aplicação de biochar.

Entretanto esses resultados podem variar dependendo do tipo de material utilizado para a produção do biochar. As características básicas encontradas no biochar que permitem que ele aja como adsorvente como alto grau de porosidade, grande área superficial e uma matriz de carbono estruturada, não são encontradas na mesma intensidade em todos os tipos de biochar, feitos a partir da queima de diferentes biomassas a variadas temperatura de pirólise (LEHMANN, 2009; BEESLEY *et al.*, 2011; GAI *et al.*, 2014). As possibilidades são inúmeras ao se escolher o tipo de biomassa para passar pelo processo de pirólise, visando atingir as características necessárias para a utilização do biochar em questão (KAMBO e DUTTA, 2015).

3.5.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é utilizada para determinar a taxa de adsorção de um material adsorvente em questão a partir do momento em que ele entra em contato com o adsorvato. Sendo assim, seu valor é determinado pela relação entre a quantidade de moléculas adsorvidas por uma determinada quantidade de adsorvente durante um período de tempo (NASCIMENTO *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2020).

De acordo com Tan e Hameed (2017), ela representa a relação entre a adsorção e o tempo podendo ser representada graficamente. Para a obtenção de resultados ela depende do tipo de adsorvente e adsorvato utilizado e suas massas, da temperatura durante o processo e o pH da solução. Com a utilização dessas informações é possível chegar a capacidade de adsorção (Equação 1) e a eficiência de remoção do adsorvente (Equação 2) (HU *et al.*, 2020).

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

$$R_e = \frac{C_0 - C}{C} \times 100\% \quad \text{Equação (2)}$$

onde:

q é a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do material adsorvente (mg/L);

R_e é a eficiência de remoção (%);

C_0 é a concentração inicial da substância a ser adsorvida (mg/L);

C a concentração ao se atingir o equilíbrio de adsorção (mg/L);

m é a massa do material adsorvente utilizada (g); e

V é o volume da solução (L).

3.5.1.1 Pseudo-primeira-ordem

Esse modelo de cinética de adsorção foi proposto em 1898 por Lagergren (Equação 3) e faz uma estimativa da adsorção sólido-líquido que independe da concentração do meio que contém a substância a ser adsorvida, considerando-a constante durante todo o processo (DA SILVA *et al.*, 2018). Ela também assume que não há interação entre diferentes espécies químicas e que a saturação do adsorvente ocorre com a saturação de sua camada superficial (LARGITTE e PASQUIER, 2016; TAN e HAMEED, 2017).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação (3)}$$

onde:

q_t é a quantidade da substância sendo avaliada que adsorvida durante o tempo avaliado (mg.g^{-1});

q_e é a quantidade de total de adsorção no ponto de equilíbrio (mg.g^{-1});

k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); e

t é o tempo (min).

A constante de pseudo-primeira ordem k_1 pode ser determinada através de um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ pelo tempo, onde o coeficiente angular da reta gerada será o coeficiente de pseudo-primeira ordem (k_1) e o coeficiente linear a capacidade de adsorção no ponto de equilíbrio (q_e) (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

3.5.1.2 Pseudo-segunda-ordem

A cinética de pseudo-segunda ordem (Equação 4) é considerada aquela pela qual a maioria dos processos de adsorção que ocorrem no meio ambiente pode ser descrita (TAN e HAMEED, 2017). Ela é dependente da quantidade da substância que é adsorvida na superfície do material adsorvente e da quantidade de adsorção ocorrida no ponto de equilíbrio (DA SILVA *et al.*, 2018).

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

onde:

q_t é a quantidade da substância sendo avaliada que adsorvida durante o tempo avaliado (mg.g^{-1});

q_e é a quantidade de total de adsorção no ponto de equilíbrio (mg.g^{-1});

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (min^{-1}); e

t é o tempo (min).

A constante de pseudo-segunda ordem k_2 pode ser determinada através de um gráfico de t/q_t pelo tempo, onde o coeficiente linear da reta gerada será o coeficiente de pseudo-segunda ordem (k_2) e o coeficiente angular a capacidade de adsorção no ponto de equilíbrio (q_e) (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

3.5.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção tratam do comportamento de equilíbrio de um processo de adsorção, seu estudo determina a capacidade máxima de adsorção possível em condições constantes (TAN e HAMEED, 2017; DA SILVA *et al.*, 2018).

3.5.2.1 Modelo de isoterma de adsorção Langmuir

O modelo de isoterma de adsorção Langmuir (Equação 5) considera que a adsorção irreversível ocorra em uma superfície homogênea, onde cada molécula ocuparia apenas um sítio, sendo eles energeticamente idênticos, não havendo interação entre as moléculas criando uma monocamada na superfície do material adsorvente (LANGMUIR, 1917; SPINELLI *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2018)

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

onde:

q_e é a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do material adsorvente no ponto de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e é a concentração da substância na solução (mg/L^{-1});

k_L é a constante de adsorção de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); e

q_{max} é a quantidade máxima de substância adsorvida por unidade de massa do material adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

A constante de Langmuir, k_L , pode ser determinada através de um gráfico de C_e / q_e pelo C_e , onde o coeficiente linear da reta gerada será o coeficiente de Langmuir (k_L) e o coeficiente angular é a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) (TAN, AHMAD e HAMEED, 2008).

3.5.2.2 Modelo de isoterma de adsorção Freundlich

Diferentemente do modelo anterior, o modelo de isoterma de adsorção Freundlich (Equação 6) considera a ocorrência de uma adsorção reversível de forma heterogênea, onde acontece interações entre as moléculas adsorvidas e formam-se multicamadas com o processo (SPINELLI *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2018)

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação (6)}$$

onde:

q_e é a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do material adsorvente no ponto de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e é a concentração da substância na solução (mg/L^{-1});

k_F é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (mg.g^{-1}); e n é o coeficiente de afinidade que indica a intensidade da adsorção.

A constante de Freundlich, k_F , pode ser determinada através de um gráfico de $\log(q_e)$ pelo $\log(C_e)$, onde o coeficiente angular da reta gerada será o coeficiente de Freundlich (k_F) e o coeficiente linear o valor de $1/n$. Ao encontrar um valor para $1/n$ inferior a 1 pode-se determinar que a adsorção trata-se de um processo químico, caso o valor seja superior a 1 a adsorção ocorrida é física, e para valores iguais a 1 tem-se uma adsorção linear com a mesma energia em todos os sítios (TAN, AHMAD e HAMEED, 2008).

3.6 USO DE BIOCHAR NA PRODUÇÃO DE MUDAS

Existe uma associação feita entre o biochar e os solos conhecidos como “solo de terra-preta”, encontrados na região amazônica, que possuem uma fertilidade significativa, o que se difere dos solos inférteis que foram encontrados nos arredores. Essa característica de alta produtividade vegetal foi vinculada a especulação sobre ter sido adicionado biochar a esses solos, e dessa maneira parte desse ganho de fertilidade seria devido a ele, o que causou um aumento nas pesquisas realizadas sobre esse produto e hoje ele pode ser considerado de grande importância no desenvolvimento de ferramentas para a gestão do meio ambiente (SOLOMON *et al.*, 2007; REZENDE *et al.*, 2011; KAMBO e DUTTA, 2015).

A aplicação de biochar no solo pode aumentar, reduzir ou não interferir no desenvolvimento de plantas e essa variação depende das características físico-químicas desse produto que são diretamente dependentes da biomassa utilizada para a produção do biochar e da temperatura durante o processo de pirólise (LECROY, 2012). Estudos realizados a respeito dos impactos da aplicação do biochar no solo com a intenção de alterar e/ou manter certas características do solo vem demonstrando alguns benefícios trazidos por esse produto ao ramo agrícola (AGEGNEHU, 2016; KAVITHA *et al.*, 2018).

Segundo alguns autores uma das propriedades do biochar é sua capacidade de sequestrar carbono e conseqüentemente reduzir a emissão de gases do efeito estufa. Um solo com alta concentração de carbono faz com que a absorção de água por plantas seja intensificada dando mais resistência as plantas, entretanto em condições onde a matéria

orgânica é facilmente degradada, alta temperatura e umidade, a retenção de carbono no solo não ocorre de forma eficiente fazendo com que ele seja liberado na atmosfera como gás carbônico (CO₂) (LEHMANN, GAUNT e RONDON, 2006; LEHMANN e JOSEPH, 2009; LIU *et al.*, 2011).

Com o uso do biochar pode-se atingir o controle do pH do solo, por conta de sua habilidade de reter e liberar íons H⁺ e OH⁻, apresentando bons resultados ao ser utilizado para reduzir a acidez de solos (GLASER *et al.*, 2002).

Segundo Xiang *et al.* (2017), um ponto de grande importância no crescimento de plantas é a capacidade do solo de permitir a constituição e crescimento das raízes. Em sua pesquisa bibliográfica sobre solos não propícios a agricultura onde foram adicionados biochar para o melhoramento de suas qualidades foram encontrados bons resultados no que se diz respeito ao impacto do biochar nas raízes de plantas. Ao final de avaliações foi possível constatar um aumento superior a 30% na área superficial e na biomassa, no volume e comprimento radicular, já o diâmetro radicular e o número de pontas nas raízes cresceram mais que 10%. O aumento desses parâmetros permite que a planta tenha uma melhor capacidade de absorver nutrientes presentes no solo o que resulta num melhor desenvolvimento e crescimento da mesma.

O aumento da taxa de crescimento de plantas é algo que pode ser alcançado com a utilização de biochar (KAVITHA *et al.*, 2018). Ao se adicionar biochar feito com casca de coco ao solo onde buscava a produção de milho, Gonzaga *et al.* (2018) constatou um aumento de 90% na biomassa quando comparado ao milho crescido em solo sem biochar.

A capacidade de troca de cátions (CTC) é uma propriedade essencial para que seja possível o alcance de situações ideais para um solo fértil, pois ela trata da mobilidade de cátions num solo que é o que permite que nutrientes estejam disponíveis para plantas. Essa característica do solo pode ser melhorada com a aplicação de um biochar que possua boa capacidade de troca de cátions (CTC) (AGEGNEHU *et al.*, 2016; HAZELTON e MURPHY, 2016).

A capacidade de retenção de água e nutrientes do biochar demonstra sua eficácia em ampliar características do solo, aumentando sua fertilidade, amplificando a produção agrícola (LIU *et al.*, 2013; KAMBO e DUTTA, 2015). Ao reter água de chuva e proveniente de irrigação permite que ela seja liberada posteriormente, em períodos de seca, oferecendo uma

disposição constante de água para vegetações (ATKINSON *et al.*, 2010; KAMEYAMA *et al.*, 2016). Nutrientes como cálcio (Ca), ferro (Fe) e cobre (Cu) podem ser retidos pelo biochar mantendo-os disponíveis para o desenvolvimento de plantas e evitando a lixiviação de nutrientes (LEHMANN *et al.*, 2009; JHA *et al.*, 2010, KAMBO e DUTTA, 2015).

A aplicação de biochar enriquecido com nutrientes tende a intensificar o crescimento de plantas uma vez que a presença de biochar auxilia na absorção desses nutrientes pelas plantas e ainda possibilita uma melhor retenção de nutrientes no solo o que permite que tais nutrientes permaneçam disponíveis por um mais longo período de tempo (KAVITHA *et al.*, 2018). A aplicação de biochar enriquecido com ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) aumentou a eficiência de nitrogênio no solo em 63% (ABBAS *et al.*, 2017).

Além da capacidade de retenção de nutrientes, muitos desses elementos importantes para o crescimento de plantas podem ser encontrados na composição do biochar (Enders *et al.*, 2012). Em sua pesquisa com biochar feito de “switchgrass”, uma gramínea nativa da América do Norte, esses autores encontraram fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e enxofre (S). Essa característica do biochar torna possível melhorar a qualidade do solo para a agricultura e diminuir a necessidade de se utilizar fertilizantes inorgânicos no solo, o que pode causar prejuízos a longo prazo.

Estudos realizados para verificar a capacidade do biochar em promover o crescimento de mudas mostram diferentes doses sendo utilizadas em pesquisas, apresentando resultados positivos na maioria delas. A aplicação de 10t ha^{-1} até 40 t ha^{-1} tende a influenciar as características do solo que contribuem para um melhor desenvolvimento de mudas (YU *et al.*, 2019). Segundo Van Zwieten *et al.* (2010), 10 t ha^{-1} de biochar ocasionou um aumento no pH, CTC e na quantidade de Ca trocável no solo. A utilização de 15 t ha^{-1} , permitiu um aumento da CTC do solo e a maior presença de C, N e P (UZOMA *et al.*, 2011). Já com 40 t ha^{-1} , o rendimento na produção de arroz cresceu em quase 20 %, além de reduzir os níveis de N_2O no solo em mais de 50 % (ZHANG *et al.*, 2012).

Em pesquisas realizadas por Shang *et al.* (2018) na utilização de 0,2 g de biochar em 36 cm^3 de solo, pós adsorção de nitrogênio amoniacal, visando sua possível contribuição como fertilizante nitrogenado para a produção de mudas de espinafre d'água, constatou-se a efetividade de sua utilização com esse objetivo uma vez que a taxa de crescimento aumentou de 73% para 93% com a adição do biochar e que ao ser comparado com as mudas controle

(sem adição de biochar) as folhas estavam mais verdes e fortes e os galhos consideravelmente mais longos.

Estima-se, em resultados de pesquisas anteriores, que a quantidade adequada de biochar a ser aplicada no solo com o intuito de melhorar suas qualidades e favorecer o crescimento de plantas esteja entre 1% e 5% colocadas nos primeiros 30 cm de solo (REZENDE *et al.*, 2011). De acordo com Petter *et al.* (2012), ao testar a adição de 7,5%, 15%, 30% e 60% de biochar para a produção de mudas de eucalipto, concluiu-se que 7,5 % geram mudas de melhor qualidade e doses acima de 15% causam uma redução na qualidade das mudas.

4 METODOLOGIA

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL

A caracterização do efluente foi realizada por laboratório contratado pela empresa geradora e os resultados são apresentados na Tabela 1. As concentrações dos parâmetros analisados estão todos abaixo do máximo permitido pela legislação.

Tabela 1 - Caracterização físico-química do efluente industrial.

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados	CONAMA 430
Cianetos	mg L ⁻¹	0,002	0,005	1,0
Cianetos Livres (destilados por ácidos fracos)	mg L ⁻¹	0,002	0,005	0,2
Cromo Hexavalente	mg L ⁻¹	0,1	N.D.	0,1
Cromo Trivalente	mg L ⁻¹	0,1	<0,1	1,0
Sulfeto de hidrogênio	mg L ⁻¹	0,01	N.D.	1,0
Sólidos Sedimentáveis	mg L ⁻¹	0,1	1,2	Vide legislação ou norma
Óleos Minerais	mg L ⁻¹	5	<5,0	20,0
DBO 5 dias	mg L ⁻¹	1	22	Vide legislação ou norma
Índice de Fenóis	mg L ⁻¹	0,1	N.D.	0,5
Cor	N.A.	N.A.	Virtualmente ausentes	-
Substâncias Tensoativas que Reagem com o Azul de Metileno	mg L ⁻¹	0,1	<0,1	-
Sulfitos	mg L ⁻¹	1	<1,0	-
Sólidos em Suspensão Totais	mg L ⁻¹	0,8	53,2	-
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,1	0,23	10,0
Arsênio Total	mg L ⁻¹	0,0001	<0,0001	0,5
Bário Total	mg L ⁻¹	0,0005	0,618	5,0
Boro Total	mg L ⁻¹	0,05	0,08	Vide legislação ou norma
Cádmio Total	mg L ⁻¹	0,0005	<0,0005	0,2
Chumbo Total	mg L ⁻¹	0,0005	0,002	0,5
Cobre Dissolvido	mg L ⁻¹	0,005	0,006	1,0
Estanho Total	mg L ⁻¹	0,001	<0,001	4,0
Ferro Dissolvido	mg L ⁻¹	0,005	0,602	15,0
Mercúrio Total	mg L ⁻¹	0,00009	N.D.	0,01
Níquel Total	mg L ⁻¹	0,001	<0,001	2,0
Prata Total	mg L ⁻¹	0,0005	N.D.	0,1
Selênio Total	mg L ⁻¹	0,005	<0,005	0,3
Zinco Total	mg L ⁻¹	0,05	<0,05	5,0
Manganês Dissolvido	mg L ⁻¹	0,001	0,033	1,0
Alumínio Total	mg L ⁻¹	0,005	3,624	-
Cobalto Total	mg L ⁻¹	0,0005	<0,0005	-
Cobre Total	mg L ⁻¹	0,005	0,006	-

Tabela 1 - Caracterização físico-química do efluente industrial.

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados	CONAMA 430
Cromo Total	mg L ⁻¹	0,0005	0,0033	-
Vanádio Total	mg L ⁻¹	0,0005	0,0077	-

Fonte: Indústria detentora do efluente industrial.

Em condições de rotina, não são encontradas concentrações de N-amoniacal acima dos limites permitidos pela legislação no efluente industrial usado no presente estudo. No entanto, concentrações mais elevadas são detectadas no efluente ocasionalmente, devido a alguma ocorrência acidental em processos dentro dessa indústria, como vazamentos na tubulação do lavador de gases do alto-forno, por exemplo (informação verbal).

A concentração de NH₄⁺ presente na amostra do efluente usada no experimento foi determinada, nos laboratórios da Universidade Federal Fluminense, por cromatografia de íons, utilizando um equipamento modelo 940 Professional IC Vario, Metrohm, com coluna C4 e, como eluente, solução contendo 0,7 mM de ácido dipicolínico e 1,7 mM de ácido nítrico. Previamente à análise, as amostras foram filtradas em membranas de 0,45µm, Millipore.

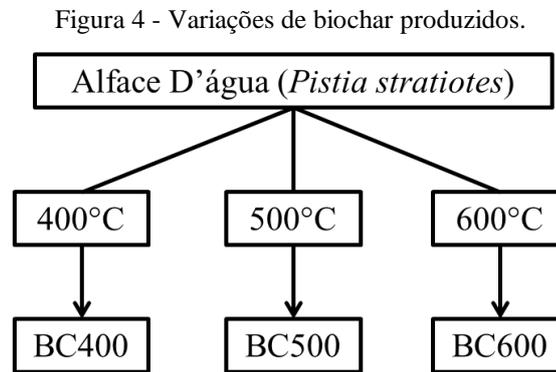
Foi determinada a presença de 41,89 (±0,8) mg.L⁻¹ de NH₄⁺, acima dos limites máximos exigidos pela legislação federal, a Resolução CONAMA N° 430/2011, que é de 20 mg L⁻¹ de Nitrogênio amoniacal total (BRASIL, 2011).

4.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

Como matéria-prima para o preparo do biochar foi utilizada a planta aquática alface d'água (*Pistia stratiotes*), coletada no lago do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFFRJ). Após a coleta, as plantas foram lavadas em água corrente e, posteriormente, em água deionizada, sendo secas em estufa com circulação forçada de ar a 65°C até atingirem peso constante e trituradas em moinho com peneira de malha de 2 mm.

O processo de pirólise foi realizado em tubo de vidro colocado em um forno mufla sob condições limitadas de O₂, mantendo um fluxo constante de N₂ de 200 ml min⁻¹. O experimento foi conduzido com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até que a temperatura final desejada fosse atingida, sendo mantida por 60 minutos. Foram produzidos três tipos de biochar, que se diferenciam pela temperatura de pirólise de cada um deles, 400°C,

500°C e 600°C, denominados neste trabalho de BC400, BC500 e BC600, respectivamente (Figura 4).



Fonte: Autoria própria.

O rendimento de produção de biochar foi calculado através da subtração da biomassa seca da planta *Pistia stratiotes*, determinada antes do processo de pirólise, e da massa do biochar. Os rendimentos foram de 46,5; 39,4 e 35,7 % para BC400, BC500 e BC 600, respectivamente, mostrando que o rendimento do biochar diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, provavelmente devido à perda de material volátil.

Por se tratar do mesmo material utilizado no presente trabalho, a caracterização dos biochars quanto às porcentagens de nitrogênio, carbono e hidrogênio em sua constituição, e a análise de superfície das amostras foram realizadas e descritas por Pereira (2020).

As porcentagens de nitrogênio, carbono e hidrogênio dos biochars foram analisadas pelo medidor Elementar CHNOS Vario Macro Cube. De acordo com Pereira (2020), o teor de carbono encontrado aumentou conforme o aumento da temperatura de pirólise, o qual foi de 37,32%; 40,02% e 41,16 % para BC400, BC500 e BC 600, respectivamente. O teor de hidrogênio e nitrogênio reduziu conforme o aumento da temperatura de 400°C (H: 2,99%; N: 2,93%) para 600°C (H: 1,24%; N: 2,46%) devido à volatilização que ocorre com o aumento da temperatura (PARK *et al.*, 2019) e também à quebra de ligações e à polimerização.

A análise de superfície das amostras foi realizada por fisissorção de N₂ utilizando um equipamento Micromeritics (ASAP 2020) e determinadas por Pereira (2020) (Tabela 2). De acordo com a classificação da IUPAC, os biochars estudados apresentam tamanho médio de

poros de 5,431; 6,879 e 7,267 nm, respectivamente, para os biochars de 400° C, 500° C e 600° C, classificados como mesoporos.

Tabela 2 - Parâmetros obtidos pela análise da estrutura porosa dos biochars.

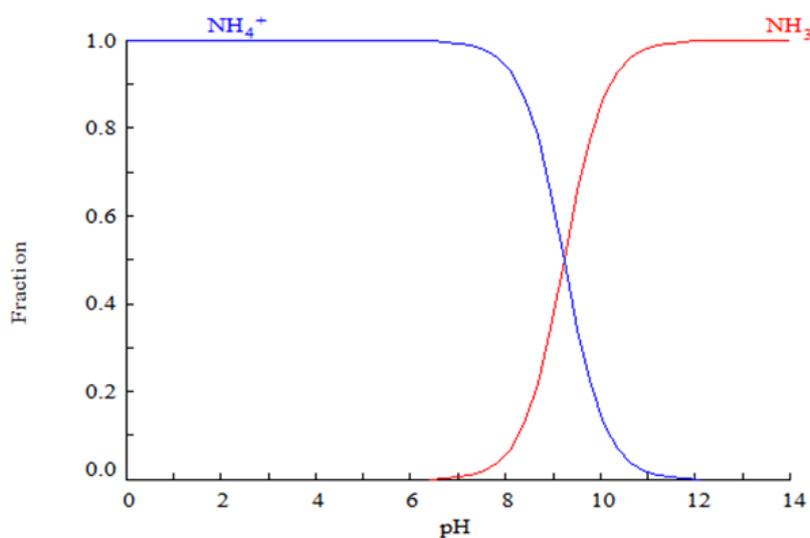
Biochar	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	V_P $cm^3 g^{-1}$	I_{BET} Å	I_{BET} nm
400 °C	2,448	0,010006	54,3193619	5,431
500 °C	3,4448	0,014155	68,78880479	6,879
600 °C	4,1252	0,020112	72,66804772	7,267

S_{BET} : área superficial BET; V_P : volume de poros; I_{BET} : tamanho médio de poro.
Fonte: Pereira, 2020.

O pH do biochar foi verificado usando-se água deionizada na proporção de 1:20 (p:v), sendo a suspensão agitada por um período de 1h, seguido de 5 minutos de repouso antes da análise.

Considerando o pH alcalino dos biochars (9,10, 10,09 e 10,24 para os biochars de 400, 500 e 600°C, respectivamente), a faixa de pH recomendada para lançamento de efluente industrial que é de 5-9 de acordo com a legislação federal (BRASIL, 2011), e o valor máximo de pH em que o N-amoniaco tende a estar na forma de NH_4^+ em solução, que é de aproximadamente 7,0 de acordo com a especiação de N-amoniaco realizada no software Medusa-Hydra V1.5.8 (Figura 5), foi realizada a lavagem ácida do biochar utilizando HNO_3 0,1M, visando reduzir o pH dos biochars para aproximadamente 7,0.

Figura 5 - Curva de Especiação NH_4^+/NH_3 para uma concentração de $40 mg.L^{-1}$



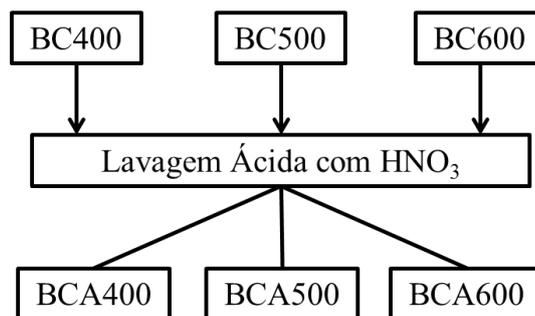
Fonte: Software Hydra-Medusa.

4.3 LAVAGEM ÁCIDA DO BIOCHAR

Para a lavagem ácida e obtenção de biochar com pH 7,0, o biochar produzido a 400 °C foi suspenso em solução de 5% de HNO₃ 0,1M, na proporção de 0,5g de biochar para 100 mL de solução ácida. Para o biochar de 500°C e 600°C foi utilizado uma solução de 25% de HNO₃ 0,1M, na proporção de 0,5g de biochar para 100 mL de solução ácida. As misturas foram agitadas à 200rpm por 2h, posteriormente filtradas e lavadas com água ultrapura até estabilização do pH em 7,0. O biochar foi seco em estufa à 90°C por 12h e denominado BCA400, BCA500 e BCA600 (Figura 6).

A diferença entre as condições de lavagem ácida, solução de 5% de HNO₃ 0,1M para biochar de 400°C e solução de 25% de HNO₃ 0,1M para biochar de 500°C e 600°C, deve-se a diferença entre o pH inicial de cada amostra e a necessidade de obter como resultado pH 7,0, fazendo com que para um biochar com pH inicial mais alto tenha sido necessária uma solução mais concentrada.

Figura 6 - Variações de biochar produzidos após lavagem ácida.



Fonte: Autoria própria.

Não foram realizados testes com biochar puro (BC400, BC500 e BC600), sem passar pela lavagem ácida. Isso se deve ao pH básico do mesmo poder influenciar na transformação de NH₄⁺ em NH₃ por conta do aumento da basicidade do efluente, o que causaria interferências nos resultados obtidos, uma vez que não seria possível determinar se a redução da concentração de NH₄⁺ foi devida a adsorção por biochar ou pela volatilização de NH₃.

4.4 ENSAIO DE ADSORÇÃO – TESTE DE MASSA

Visando avaliar a relação ideal de massa de biochar e volume de efluente no processo de adsorção, foi realizado o teste de massa, onde 0,15; 0,25 e 0,40g de BCA400, BCA500 e BCA600 foram suspensos em 120mL de efluente contaminado e mantidos em um agitador rotativo a 200 rpm. Alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos de 10, 30, 60, 120, 240, 360 minutos. O experimento foi conduzido a uma temperatura de aproximadamente 25 °C e foram utilizadas três repetições para cada tratamento.

A concentração de NH_4^+ presente nas amostras coletadas foi determinada por cromatografia de íons, utilizando um equipamento modelo 940 Professional IC Vario, Metrohm, com coluna C4 e, como eluente, solução contendo 0,7 mM de ácido dipicolínico e 1,7 mM de ácido nítrico. Previamente à análise, as amostras foram filtradas em membranas de 0,45 μm , Millipore.

Os resultados alcançados com o teste de adsorção foram aplicados às equações dos modelos de cinética de pseudo-primeira-ordem (Equação 3) e pseudo-segunda-ordem (Equação 4) a fim de verificar em qual dos dois modelos se encaixa o processo de adsorção ocorrido entre o biochar e as moléculas de NH_4^+ nesse caso.

4.5 AVALIAÇÃO DA TROCA DE CÁTIONS DO BIOCHAR

Para avaliar a contribuição da troca de cátions no processo de adsorção de íons amônio pelo biochar foi realizado um ensaio de adsorção contendo 0,4 g de BCA400 em 120 ml de solução de NH_4Cl contendo 40 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ e em água deionizada, usada como controle. Alíquotas foram coletadas após 60 minutos em agitador rotativo a 200 rpm. O experimento foi conduzido a uma temperatura de aproximadamente 25 °C e foram utilizadas três repetições para cada tratamento.

Os valores de Na^+ , Ca^{+2} , K^+ e NH_4^+ foram avaliados por cromatografia de íons, enquanto o valor de Mg^{+2} por espectrofotometria de absorção atômica, usando um equipamento SpectrAA 55B, Varian. O resultado foi obtido a partir da diferença entre os valores encontrados com a solução de NH_4Cl contendo 40 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ e água deionizada para cada um dos cátions indicados.

4.6 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram determinadas com o biochar e dosagem que apresentaram o maior potencial de adsorção. Amostras de 0,4g de BCA400 foram suspensas em 120mL de solução que continham 10, 20, 40, 60, 80 e 100% de efluente contaminado. Os ensaios foram realizados com as mesmas condições descritas no Teste de Massa (item 4.4).

4.7 LAVAGEM ÁCIDO/BASE DO BIOCHAR E ENSAIO DE ADSORÇÃO

Para o biochar com maior potencial de adsorção de amônio obtido no Teste de Massa, foi preparado um material adsorvente, mantendo-se o pH final igual a 7,0, utilizando lavagem com HNO₃, seguida por lavagem com NaOH, visando avaliar um possível aumento no potencial adsorvente do material. Segundo Vu *et al.* (2017), a embebição com NaOH de biochar após lavagem ácida com HNO₃ pode aumentar a capacidade de adsorção do material, pois grupos funcionais ácidos na superfície do biochar acidificado reagem com NaOH para formar RCOONa, aumentando assim a capacidade de troca de amônio.

Para isso, amostras de biochar foram agitadas durante 2h a 200 rpm em solução de HNO₃ 0,1 M, na proporção de 0,5g de BC400 para 100 mL de solução. Ao fim do período de agitação, a solução foi filtrada e o biochar seco em estufa por 12h à 90°C. Posteriormente o biochar previamente lavado em solução ácida, foi agitado novamente por 2h a 200 rpm, em solução 8% de NaOH 0,1 M, mantendo a mesma proporção entre biochar e solução anterior. O material foi lavado com água ultrapura até estabilização do pH em 7,0, sendo seco em estufa durante 12h à 90°C.

Após preparação do material, foi realizado o ensaio de adsorção de forma semelhante ao Teste de Massa descrito acima. 0,4g de biochar modificado foi suspenso em 120 mL de efluente contaminado e mantido em um agitador rotativo a 200 rpm. Alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos de 10, 30, 60, 120, 240, 360 minutos e as concentrações de NH₄⁺ analisadas por cromatografia de íons. O experimento foi conduzido a uma temperatura de aproximadamente 25 °C e foram utilizadas três repetições.

4.8 TESTE DE NÚMERO DE CICLOS

Para o biochar com maior potencial de adsorção obtido no Teste de Massa, foi conduzido um experimento para verificar a quantidade de ciclos necessários para reduzir as concentrações de NH_4^+ no efluente para abaixo dos limites permitidos pela legislação para lançamento de efluentes, que é de 20 mg L^{-1} .

Os ensaios foram realizados com as mesmas condições descritas no Teste de Massa. Após cada ciclo, o biochar foi separado do sobrenadante por decantação e foi adicionada uma nova amostra de BCA para iniciar um novo ciclo de adsorção. No total, foram realizados 5 ciclos. As concentrações de NH_4^+ foram analisadas por cromatografia de íons.

4.9 SEMEADURA DE AROEIRA PIMENTEIRA

Para o experimento de produção de mudas, foi escolhida a espécie vegetal aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*) por se tratar de uma árvore nativa da América do Sul. Foi usado o resíduo do biochar produzido no ensaio de adsorção de melhor relação massa:volume, ou seja, o BCA400, que obteve a melhor eficiência em termos de adsorção de NH_4^+ presente o efluente industrial.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado utilizando dois biochars (BC400 e resíduo do BCA400 após ensaio de adsorção), em quatro concentrações (0; 2,5; 5 e 7,5 % v/v), e quatro repetições. As porcentagens de biochar foram adicionadas em substrato comercial composto por casca de pinus, vermiculita, carvão vegetal e superfosfato simples.

Antes do plantio, amostras de substrato dos diferentes tratamentos foram coletadas, secas, homogeneizadas e passadas em peneira com malha de 2 mm. As análises de alumínio, cálcio, magnésio, sódio e potássio trocáveis, fósforo assimilável, Hidrogênio + Alumínio trocável (H+Al) e pH em água foram realizadas segundo metodologia proposta por Donagema *et al.* (2011) (Tabela 3).

Tabela 3 – Caracterização química dos diferentes tratamentos de substrato contendo biochar usado na produção de mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*)

Tratamentos	pH	H+Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	Al ³⁺ ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	Ca ²⁺ ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	Mg ²⁺ ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	P ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	K ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	Na ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)
0% (Controle)	6,37	18,4	0,3	6,5	6,1	13,832	0,056	0,231
BC 2,5%	6,39	17,9	0,1	7,9	6,2	8,267	0,088	0,476
BC 5,0%	7,20	17,1	0,1	7,5	7,0	8,486	0,098	1,000
BC 7,5%	7,31	16,9	0,1	7,3	6,9	7,285	0,074	0,908
BCA 2,5%	6,76	18,4	0,1	7,8	7,3	9,358	0,023	0,271
BCA 5,0%	6,86	17,9	0,1	8,4	7,1	9,358	0,023	0,261
BCA 7,5%	7,01	17,5	0,1	8,7	7,1	12,577	0,023	0,256

BC: biochar produzido a 400 °C; BCA: resíduo do biochar 400 °C produzido no processo de adsorção.
Fonte: Autoria própria.

As sementes foram semeadas em bandejas com capacidade de 50 cm³, colocando-se uma média de 5 sementes por célula, que foram raleadas após germinação, deixando-se uma plântula por célula. Os substratos foram umedecidos e mantidos na capacidade de campo.

As plantas foram cultivadas nesses substratos até atingirem, aproximadamente, 10 cm de altura. Após a colheita, foram avaliados os seguintes parâmetros de produção de mudas: matéria seca da parte aérea e radicular, altura, diâmetro de colo e teor relativo de clorofila, a fim de avaliar a viabilidade de se utilizar o biochar posterior a adsorção de NH₄⁺, como adubo e condicionante do solo.

Para determinação dos valores de matéria seca da parte aérea e radicular, ambas as partes das mudas coletadas foram separadamente secas em estufa de secagem com circulação de ar a 65 °C até obtenção de peso constante. O teor relativo de clorofila total (a + b) foi determinado por método não destrutivo utilizando um clorofilômetro da marca ClorofiLOG modelo CFL 1030, que fornece os teores de clorofila total (a + b) expressas em unidades denominadas Índice de Clorofila Falker (ICF).

Os resultados encontrados para os parâmetros de produção foram avaliados estatisticamente utilizando o software SISVAR versão 5.4 (Build 80).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

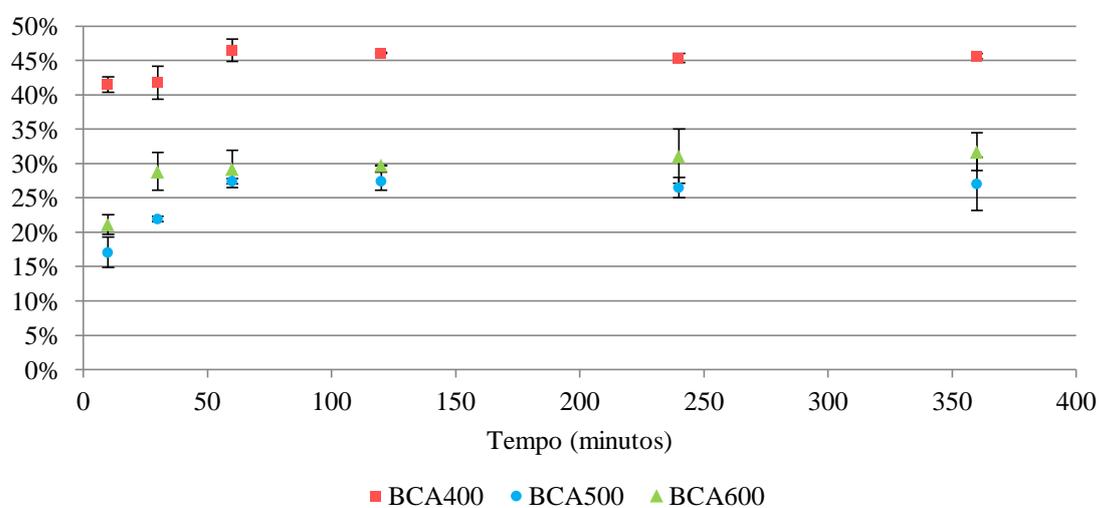
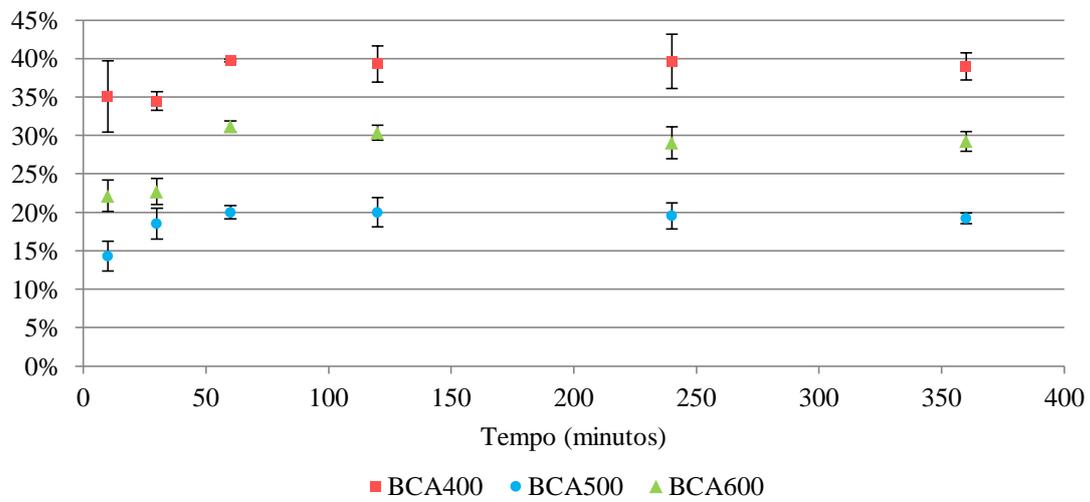
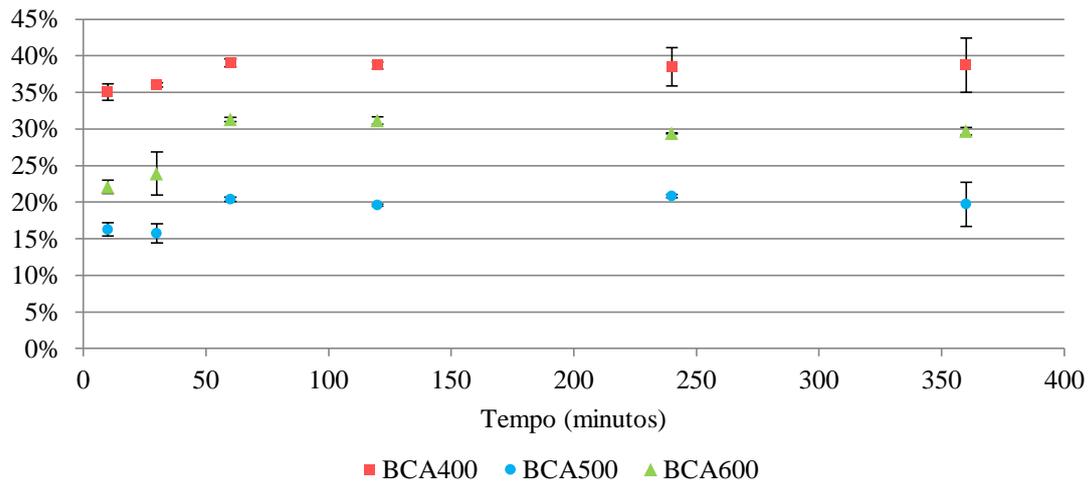
5.1 ENSAIO DE ADSORÇÃO – TESTE DE MASSA

Na Figura 7, são apresentadas as porcentagens de remoção de NH_4^+ de efluente industrial usando diferentes massas de biochar (0,15; 0,25 e 0,4 g) em 120 mL de efluente. As temperaturas de pirólise usadas na produção de biochar (400, 500 e 600°C) influenciaram a capacidade de adsorção do material. Para todas as massas de biochar utilizadas foram obtidos valores superiores na porcentagem de adsorção para o biochar com temperatura de pirólise 400°C, 39%, 40% e 47%, respectivamente. Mostrando que no caso do biochar derivado da planta aquática alface d'água (*Pistia stratiotes*) para a adsorção de NH_4^+ , utilizar 400°C para a temperatura de pirólise resulta em melhores resultados do que as temperaturas de 500°C e 600°C.

O melhor desempenho do BCA400 pode ser devido ao prejuízo causado por altas temperaturas de pirólise na formação de poros, visto que a presença de poros, principalmente microporos, proporcionam bons resultados de adsorção, e temperaturas a partir de 450°C já tendem a produzir biochar com porosidade e complexidade estrutural inferior (KIM *et al.*, 2013; CONZ *et al.*, 2015). Apesar do maior volume de poros e área superficial encontrado no BC600 (Tabela 2), o tamanho médio dos poros aumentou com o aumento da temperatura de produção do biochar, sendo menor no BC400 (Tabela 2). Um menor tamanho de poro tem a tendência de facilitar a interação entre os grupos funcionais presentes no biochar e o elemento a ser adsorvido o que pode resultar no aumento na capacidade de adsorção (XU *et al.*, 2019).

A presença de uma maior área superficial (Tabela 2) não significou uma melhor adsorção de NH_4^+ o que pode indicar que esta característica não possui grande influência na capacidade do biochar em adsorver NH_4^+ (CUI *et al.*, 2016; TAKAYA *et al.*, 2016). Comparando a capacidade de adsorção de NH_4^+ de biochars produzidos a partir de cascas de frutas com duas temperaturas de pirólise diferentes, 300°C e 700°C, Hu *et al.* (2020) obtiveram um melhor resultado de adsorção para o biochar de 300°C do que para o de 700°C, mesmo o de maior temperatura tendo uma área superficial superior.

Figura 7 - Porcentagem de remoção de NH_4^+ de efluente industrial usando 0,15g (A), 0,25g (B) e 0,4g (C) de biochar produzido com temperatura de pirólise de 400, 500 e 600 °C e pH 7,0.



BCA400: Biochar produzido a 400°C e submetido à lavagem ácida com HNO_3 para atingir pH 7,0.

BCA500: Biochar produzido a 500°C e submetido à lavagem ácida com HNO_3 para atingir pH 7,0.

BCA600: Biochar produzido a 600°C e submetido à lavagem ácida com HNO_3 para atingir pH 7,0.

Barras de desvio padrão são indicadas no gráfico.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com Li *et al.* (2013), a adsorção de NH_4^+ está mais relacionada com a capacidade de troca de cátions e volume de microporos encontrados no biochar e menos com a área superficial e volume total de poros. Tang *et al.* (2019) encontraram resultados semelhantes, ao testar a adsorção de NH_4^+ com biochars produzidos com cinco diferentes temperaturas de pirólise e concluíram que o biochar produzido a 450°C apresentou maior adsorção do que aqueles com temperaturas mais altas. A esse resultado esses autores atribuem a menor presença de grupos funcionais causado por uma maior desidrogenação, desidratação e condensação devido ao uso de temperaturas mais altas.

Acredita-se que as temperaturas mais altas durante o processo de pirólise também podem ser responsáveis por reduzir a quantidade de grupos funcionais, como grupos carboxílicos, lactônicos e ácidos, encontrados na superfície do biochar, tendendo a reduzir seu potencial de adsorção por ser um processo quimicamente dependente (AHMED *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2019). Devido a isso, a provável menor quantidade de grupos fenol, hidroxila e carboxila, presentes no biochar produzido a 600°C , contribuiu para o melhor resultado obtido com 400°C , visto que na adsorção de NH_4^+ esses grupos apresentam grande atuação (ZHANG, LI e MAHMOOD, 2014). Zhang, Li e Mahmood (2014) estudando duas temperaturas na pirólise de espigas de milho, 400°C e 600°C , notou uma redução significativa na intensidade das bandas de hidroxilas e carboxilas e a eliminação de ácido carboxílico e compostos fenólicos no biochar com a maior temperatura.

De maneira geral, a capacidade de adsorver substâncias depende tanto das características do biochar quanto da substância a ser adsorvida, o que torna os resultados e o processo variáveis (YAO *et al.* 2012). O processo de adsorção de NH_4^+ por biochar ocorre física e quimicamente, com grande prevalência de adsorção química, demonstrando que a interação entre os grupos funcionais encontrados no biochar e o NH_4^+ é uma característica que afeta de maneira significativa a adsorção, assim como a interação com a superfície negativa do biochar (AHMED *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2021).

Analisando especificamente o comportamento da adsorção de NH_4^+ , a superfície negativamente carregada do biochar torna mais propícia que sua adsorção ocorra por se tratar de uma espécie catiônica, segundo Yao *et al.* (2012), a adsorção de outros nutrientes, como fosfato e nitrato, se mostrou ineficiente, principalmente por não possuírem carga positiva. Xu *et al.* (2019) correlacionaram a superfície negativa do biochar com a temperatura de pirólise com a qual eles foram produzidos. Segundo os autores, o aumento da temperatura de pirólise

resultou na redução da carga negativa na superfície do biochar. Quanto maior for a negatividade da superfície do material adsorvente maior capacidade ele terá de adsorver cátions (LU *et al.*, 2018). Dessa forma, as maiores temperaturas de pirólise, 500°C e 600°C, usadas para a produção de biochar no presente trabalho, podem ter reduzido a formação de carga negativa em sua superfície, quando comparado ao biochar produzido a 400°C, o que pode ter prejudicado sua capacidade de adsorver NH_4^+ .

Durante o processo de lavagem ácida do biochar, para atingir o pH 7,0, estima-se que grande parte das cinzas tenham sido perdidas e com isso alguns grupos funcionais antes encontrados na superfície do biochar também foram removidos (CHEN *et al.*, 2021). A lavagem ácida com HNO_3 promove a expansão das paredes dos poros o que muitas vezes faz com que microporos se tornem mesoporos (AHMED *et al.*, 2016) e esse aumento no tamanho dos poros pode prejudicar processos de adsorção química visto que poros menores permitem uma melhor interação com grupos funcionais (XU *et al.*, 2019). Logo, a lavagem ácida pode afetar de forma negativa a capacidade de adsorção do biochar (GAI *et al.* 2014) dependendo da concentração e proporção utilizada (VU *et al.* 2017). Por outro lado, a lavagem ácida, dependendo da sua concentração, pode aumentar o potencial de adsorção do biochar. Uma característica encontrada seria o aumento na quantidade de grupos funcionais ativos na superfície do biochar com a lavagem utilizando HNO_3 , no entanto, esse resultado é encontrado apenas quando a lavagem ácida ocorre dentro de uma faixa de concentração que varia de 4M a 6M, valores abaixo não apresentaram essa mudança e valores acima demonstraram uma redução na capacidade de adsorção por danificar a estrutura do biochar (VU *et al.* 2017).

No presente trabalho, foi utilizado HNO_3 0,1M em duas diferentes proporções, podendo inferir que a lavagem ácida foi capaz de retirar parte das cinzas juntamente com uma parte de grupos funcionais, onde a retirada foi mais efetiva na amostra de biochar com maior quantidade de HNO_3 0,1M (BCA500 e BCA600), mas não foi concentrada o suficiente para aumentar a quantidade de grupos funcionais ativos na superfície do biochar.

De acordo com a Tabela 4, observa-se que a adsorção de NH_4^+ ocorreu com a liberação de cátions (Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} e Na^+) para a solução. O BCA400 foi o biochar que apresentou o maior valor para cátions liberados, seguido pelo BCA600 e BCA500, respectivamente. Segundo Cui *et al.* (2016), o biochar é um material eletronegativo saturado com cátions, entre eles Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , e a liberação desses cátions durante o processo de

adsorção de NH_4^+ , tende a aumentar o desempenho de adsorção do biochar devido a troca de cátions.

Tabela 4 - Troca de cátions durante adsorção de NH_4^+ usando biochar (BCA400, BCA500 e BCA600).

Elementos	Quantidade de cátions liberados (mg.L^{-1})				Somatório	Quantidade de NH_4^+ adsorvida (mg.L^{-1})
	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}	Na^+		
BCA 400	3,14	6,97	14,36	1,97	26,44	29,59
BCA 500	1,76	6,33	11,22	1,65	20,96	27,93
BCA 600	1,82	6,61	11,93	1,80	22,16	28,89

Fonte: Autoria própria.

A quantidade de cátions liberados foi diretamente proporcional a quantidade de NH_4^+ adsorvida pelas três variações de biochar utilizadas (Tabela 4), demonstrando que a maior liberação de cátions permitiu uma maior adsorção de NH_4^+ . A maior presença de cátions permite uma maior ocorrência de troca de cátions NH_4^+ , principalmente por Ca^{2+} durante o processo de adsorção (ZHENG *et al.* 2013).

O aumento da relação biochar/efluente, aumentou a porcentagem de adsorção de NH_4^+ , sendo que com a massa de 0,4g de biochar foram obtidas as maiores porcentagens de adsorção para as três variações de biochar (Figura 7). Segundo Tan *et al.* (2015), na maioria dos estudos voltados à adsorção de poluentes em soluções aquosas com a aplicação de biochar, os resultados mostraram que com o uso de uma maior quantidade de biochar ocorreu um aumento da adsorção, com dosagem que podiam variar de $0,10 \text{ g L}^{-1}$ até 8 g L^{-1} . A razão para o aumento da adsorção concomitante com o aumento da dosagem foi atribuída ao aumento do número de sítios disponíveis para adsorção. O aumento da adsorção tende a continuar com o aumento da dosagem até que o biochar atinja a saturação.

De acordo com Hu *et al.* (2020), o aumento da dosagem de biochar faz com que a adsorção também aumente, no entanto, ao utilizar uma dosagem superior a 3 g L^{-1} a eficiência de remoção tende a diminuir. Segundo esses autores, a partir de um ponto ocorre uma sobreposição na camada adsorvente fazendo com que poros que estavam disponíveis sejam cobertos impossibilitando sua utilização.

No entanto, como discutido anteriormente, a área superficial e volume de poros não demonstrou ser um mecanismo de influência significativa na adsorção de NH_4^+ pelas variações de biochar utilizadas. Dessa forma, acredita-se que o melhor desempenho de adsorção adquirido pelo aumento da dosagem de biochar aplicada deve-se ao aumento

concomitante da quantidade de grupos funcionais presentes durante o processo uma vez que mais biochar foi adicionado a uma mesma quantidade e concentração de adsorvato.

Os dados de adsorção foram aplicados às equações de pseudo-primeira e segunda ordem (Tabela 5, 6 e 7), sendo possível chegar àquela que mais adequa-se a situação real. Para estudo dos parâmetros cinéticos foi utilizada a regressão não-linear e a equação específica a cada modelo cinético aplicadas no software Origin. A determinação do modelo mais adequado foi selecionado com a avaliação do coeficiente de correlação (R^2) e dos valores de q_e aplicados. Os valores dos coeficientes de correlação para a pseudo-segunda ordem foram superiores as de pseudo-primeira ordem, com o maior valor de $R^2=0,99783$ (Tabela 7), assim como a diferença entre os valores reais de q_e e o valor calculado para q_e foi pequena para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, para todas as massas de biochar estudadas (Tabelas 5, 6 e 7).

Tabela 5 - Parâmetros para modelo cinético de adsorção NH_4^+ com 0,15g de biochar.

BCA400			
Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	14,9722	0,176
	k_1	0,24617	0,03349
	R^2	0,99512	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	15,2145	0,1444
	k_2	0,55875	0,12609
	R^2	0,99775	-
BCA500			
Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	5,9882	0,1753
	k_1	0,17385	0,03965
	R^2	0,97076	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	6,2105	0,1544
	k_2	0,57832	0,18081
	R^2	0,9854	-
BCA600			
Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	9,0947	0,1953
	k_1	0,12933	0,01794
	R^2	0,98482	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	9,4586	0,2108
	k_2	0,2735	0,06282
	R^2	0,98873	-

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 - Parâmetros para modelo cinético de adsorção NH_4^+ com 0,25g de biochar.

BCA400			
Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	9,0319	0,2089
	k_1	0,24144	0,0628
	R^2	0,98132	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	9,238	0,1998
	k_2	0,73267	0,31388
	R^2	0,98849	-
BCA500			
Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	3,5809	0,0321
	k_1	0,13155	0,00768
	R^2	0,9933	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	3,7158	0,0565
	k_2	0,72683	0,11675
	R^2	0,9947	-
BCA600			
Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	5,2793	0,1721
	k_1	0,13618	0,02943
	R^2	0,96509	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	5,5117	0,1621
	k_2	0,46943	0,14229
	R^2	0,98047	-

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Parâmetros para modelo cinético de adsorção NH_4^+ com 0,40g de biochar

BCA400			
Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	6,6684	0,0689
	k_1	0,24416	0,02883
	R^2	0,99623	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	6,7672	0,063
	k_2	1,30366	0,2974
	R^2	0,99783	-
BCA500			
Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	3,0358	0,0719
	k_1	0,09366	0,01258
	R^2	0,98315	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	3,2032	0,068
	k_2	0,50728	0,08776
	R^2	0,99071	-
BCA600			

Tabela 7 - Parâmetros para modelo cinético de adsorção NH_4^+ com 0,40g de biochar

Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Pseudo-primeira ordem	q_e	3,4824	0,0507
	k_1	0,11738	0,01056
	R^2	0,99319	-
Pseudo-segunda ordem	q_e	3,6485	0,0532
	k_2	0,58623	0,07948
	R^2	0,99531	-

Fonte: Autoria própria.

Os resultados encontrados no presente trabalho reforçam a constatação de muitos trabalhos em que processos de adsorção seguem o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, por se tratar de um processo químico com presença de compartilhamento ou troca de cátions (TAN *et al.* 2015; LIU, NAN e AN, 2017; VU *et al.*, 2017; SHANG *et al.*, 2018).

Portanto, foi possível determinar que a curva que mais se adequa às características dos resultados para a adsorção de NH_4^+ utilizando biochar foi aquela gerada pela equação de pseudo-segunda ordem para todas as massas de biochar e temperaturas de pirólise estudadas. A adsorção de NH_4^+ atingiu o equilíbrio no tempo de 60 minutos de adsorção (Figura 8). A maior parte da adsorção ocorreu nos primeiros minutos avaliados, provavelmente devido à maior quantidade de sítios ativos livres no início do processo que, com o tempo, tendem a se esgotar reduzindo a velocidade de adsorção. Na grande maioria das pesquisas que envolvem o processo de adsorção de NH_4^+ utilizando biochar pode ser observado um comportamento semelhante ao do presente trabalho durante todo o período de adsorção, ocorrendo um alto crescimento de adsorção nos primeiros minutos e chegando num ponto de estagnação nos 60 minutos, determinado este ponto como o equilíbrio da reação (GAI *et al.*, 2014; ZHANG, LI e MAHMOOD, 2014; VU *et al.*, 2017; SHANG *et al.*, 2018). Tal característica demonstra uma alta eficiência do processo, atingindo, com 0,40 g de BCA400, uma eficiência de remoção (*Re*) de 87% depois de 60 minutos.

Figura 8 - Cinética de Pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem de adsorção de NH_4^+ por biochar, BCA 400 (A), BCA 500 (B) e BCA 600 (C).

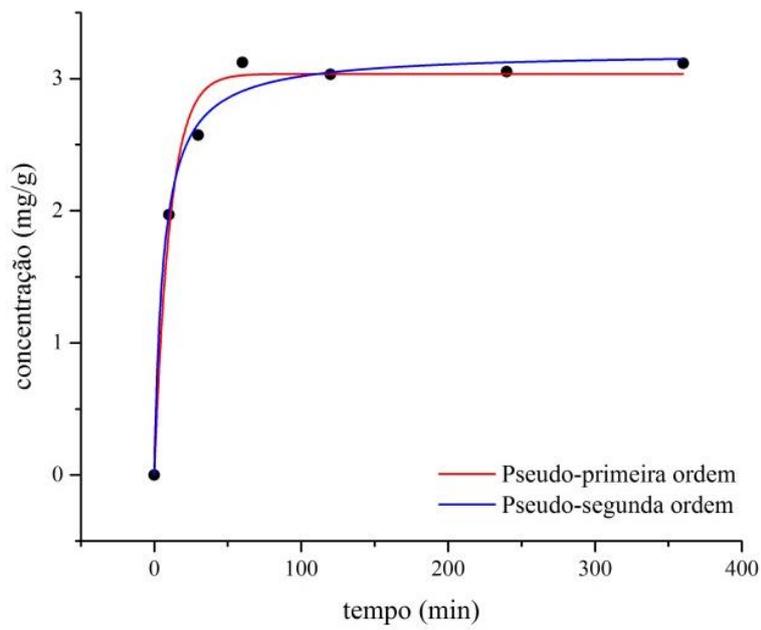
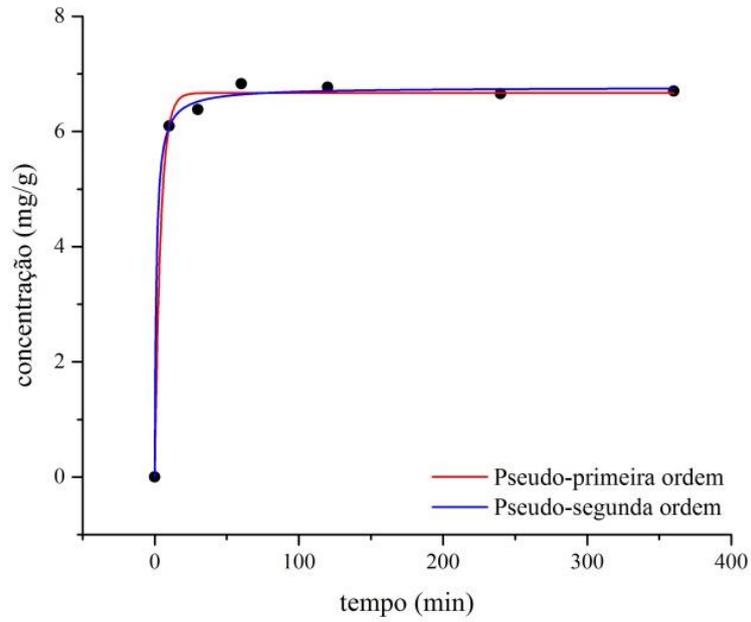
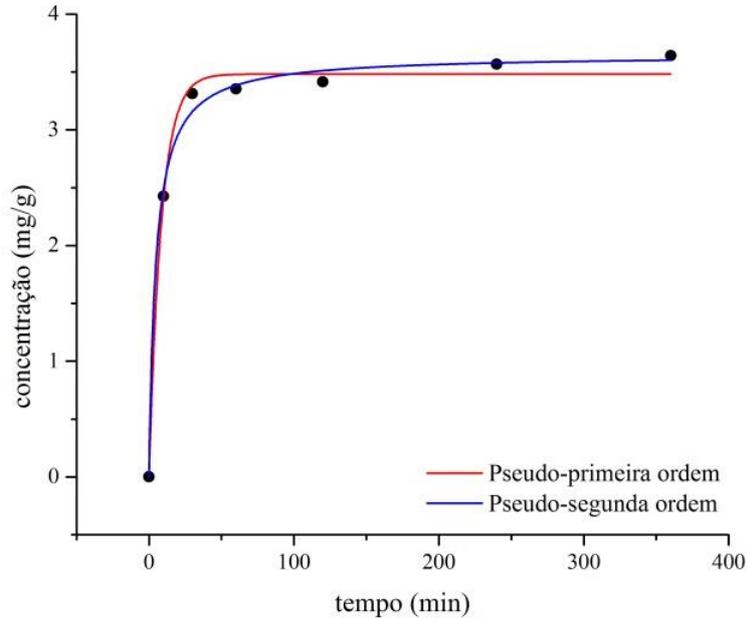


Figura 8 - Cinética de Pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem de adsorção de NH_4^+ por biochar, BCA 400 (A), BCA 500 (B) e BCA 600 (C).



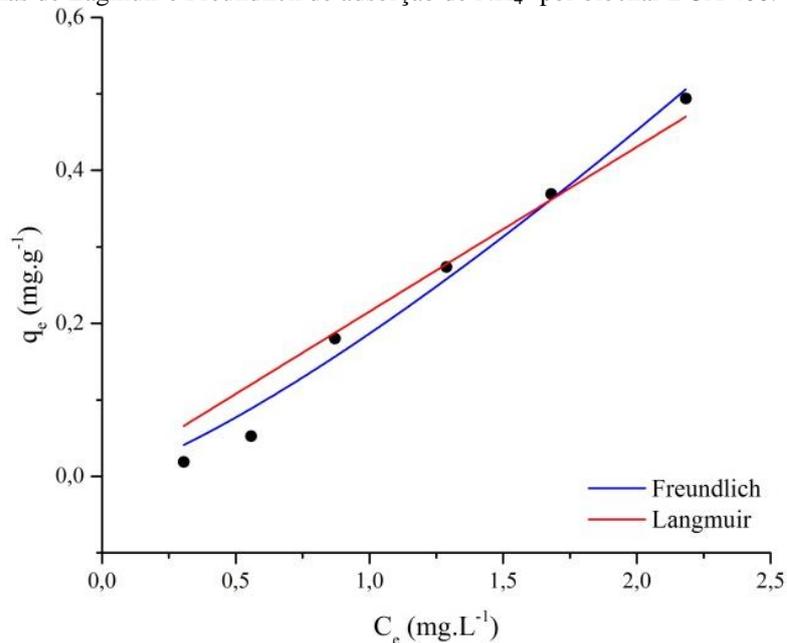
C

BCA400: Biochar produzido a 400°C e submetido à lavagem ácida com HNO_3 para atingir pH 7,0.
 BCA500: Biochar produzido a 500°C e submetido à lavagem ácida com HNO_3 para atingir pH 7,0.
 BCA600: Biochar produzido a 600°C e submetido à lavagem ácida com HNO_3 para atingir pH 7,0.

Fonte: Autoria própria.

As curvas das isotermas de adsorção para adequação dos dados obtidos foram aplicadas nos modelos de Langmuir e Freundlich (Figura 9).

Figura 9 – Isotermas de Lagmuir e Freundlich de adsorção de NH_4^+ por biochar BCA 400.



BCA400: Biochar produzido a 400°C e submetido à lavagem ácida com HNO_3 para atingir pH 7,0.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 - Parâmetros para modelo de isotermas de adsorção NH_4^+ com 0,40g de biochar BCA 400.

Modelo	Parâmetro	Valor	Erro
Langmuir	q_{max}	7,32468	0,0715
	k_l	0,03087	0,0288
	R^2	0,94468	-
Freundlich	k_f	0,18661	0,0147
	$1/n$	0,78267	0,0758
	R^2	0,97937	-

BCA400: Biochar produzido a 400°C e submetido à lavagem ácida com HNO_3 para atingir pH 7,0.

Fonte: Autoria própria.

Os valores de R^2 encontrados para Langmuir e Freundlich foram 0,94468e 0,97937, respectivamente (Tabela 8), a partir desse resultado determinou-se que o modelo de isoterma que mais se adequou a situação deste trabalho foi o de Freundlich.

Quanto mais elevado o valor de k_f maior é a afinidade do biochar com os íons de NH_4^+ durante o processo de adsorção, e o valor de $1/n$ quando entre 0,1 e 1 mostra que a adsorção é favorável. Os resultados encontrados para a isoterma de Freundlich sugere que as condições do processo de adsorção são favoráveis para a remoção de NH_4^+ (ZHANG, LI e MAHMOOD, 2014).

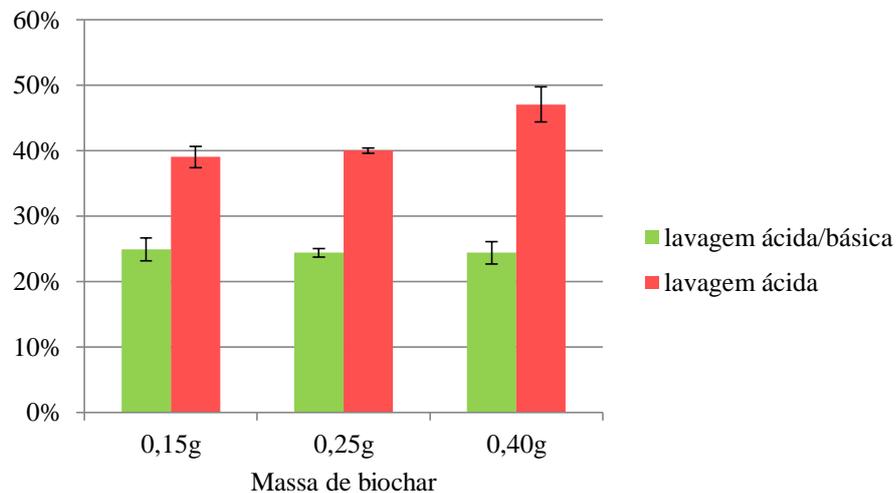
Segundo Ahmed *et al.* (2016), a utilização de biochar modificado com tratamento de lavagem ácida com ácido nítrico pode interferir na adequação do processo de adsorção a um modelo de isoterma. A lavagem com ácido nítrico pode causar a expansão dos poros do biochar e aumento de sua acidez. Ao tornar o biochar mais ácido a polaridade do mesmo também é aumentada o que pode levar a ocorrência de adsorção química, fatores que fazem com que o processo tenha a tendência de seguir o modelo de isotermas de Freundlich, como encontrado no presente trabalho.

O resultado encontrado para as isotermas de adsorção foi semelhante ao de outros autores, que concluíram que o processo de adsorção foi controlado por mais de um mecanismo, onde a troca de cátions representou um grande papel durante o desenvolvimento da adsorção (ZHANG, LI e MAHMOOD, 2014; TAKAYA *et al.*, 2016; SHANG *et al.*, 2018).

5.2 ENSAIO DE ADSORÇÃO COM LAVAGEM ÁCIDO/BASE DO BIOCHAR

As porcentagens de adsorção do biochar modificado pela lavagem ácido/base foram significativamente inferiores ao biochar modificado somente pela lavagem ácida (Figura 10).

Figura 10 - Porcentagem de adsorção de NH_4^+ por biochar produzido a uma temperatura de pirólise de $400\text{ }^\circ\text{C}$ submetido á lavagem ácida e lavagem ácido/base.



Barras de desvio padrão são indicadas no gráfico.

Fonte: Autoria própria.

Esses resultados diferem de outros trabalhos encontrados na literatura. Segundo Vu *et al.* (2017) ao adicionar a lavagem básica com NaOH para otimizar o processo de adsorção de NH_4^+ os resultados obtidos foram positivos, mostrando que o NaOH variando de 0,1M até 0,3M, apresentara valores positivos crescentes nos experimentos de adsorção, obtendo o melhor resultado quando o pH se encontrava entre 8 e 9. Shang *et al.* (2018) também obtiveram maiores porcentagens de adsorção usando biochar modificado com o uso de lavagem ácida e básica quando comparados ao desempenho do biochar que sofreu apenas lavagem ácida e ao que não passou por nenhum tipo de tratamento.

Essa maior capacidade de adsorção encontrada em outros trabalhos pode ser devido ao uso de NaOH mais concentrado, variando de 0,1M até 0,5M, quando comparado ao presente trabalho. O uso de solução menos concentrada no presente trabalho pode não ter sido suficiente para que ocorresse reações do NaOH com grupos funcionais ácidos na superfície do biochar, que promovem um aumento na capacidade de remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos mesmo quando o volume de poros são reduzidos pelas modificações realizadas (AHMED *et al.*, 2016).

5.3 TESTE DE NÚMERO DE CICLOS

De acordo com resultados obtidos na Tabela 9, observa-se que são necessários 4 ciclos de adsorção para que o efluente reduza a concentração de NH_4^+ para valores inferiores a 20mg L^{-1} N, que é o valor máximo permitido de nitrogênio amoniacal total pela legislação (BRASIL, 2011).

Tabela 9 - Concentração de NH_4^+ em efluente industrial contaminado após cada ciclo de adsorção usando BCA400.

Ciclo	NH_4^+ (mg L^{-1})
1	26,99 ($\pm 0,3$)
2	24,324 ($\pm 0,3$)
3	22,15 ($\pm 0,4$)
4	19,13 ($\pm 0,6$)
5	18,79 ($\pm 0,3$)

Fonte: Autoria própria.

5.4 EXPERIMENTO DE PRODUÇÃO DE MUDAS DE AROEIRA PIMENTEIRA

Em relação às variáveis de crescimento e produção de biomassa das mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*), a análise apontou que não foram obtidas diferenças estaticamente significativas ($p < 0,05$) no desenvolvimento das mudas para três dos cinco parâmetros avaliados: diâmetro de colo, matéria seca da parte aérea e teor de clorofila (Figura 11). No entanto, a avaliação dos resultados para os outros dois parâmetros, altura e matéria seca radicular, apontaram a ocorrência de diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Figura 11 – Altura, diâmetro de colo, matéria seca da parte aérea e da raiz e teor de clorofila das mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*) produzidas com diferentes proporções de biochar preparado a 400 °C (BC) e resíduo do biochar produzido no ensaio de adsorção (BCA) misturado a substrato comercial.

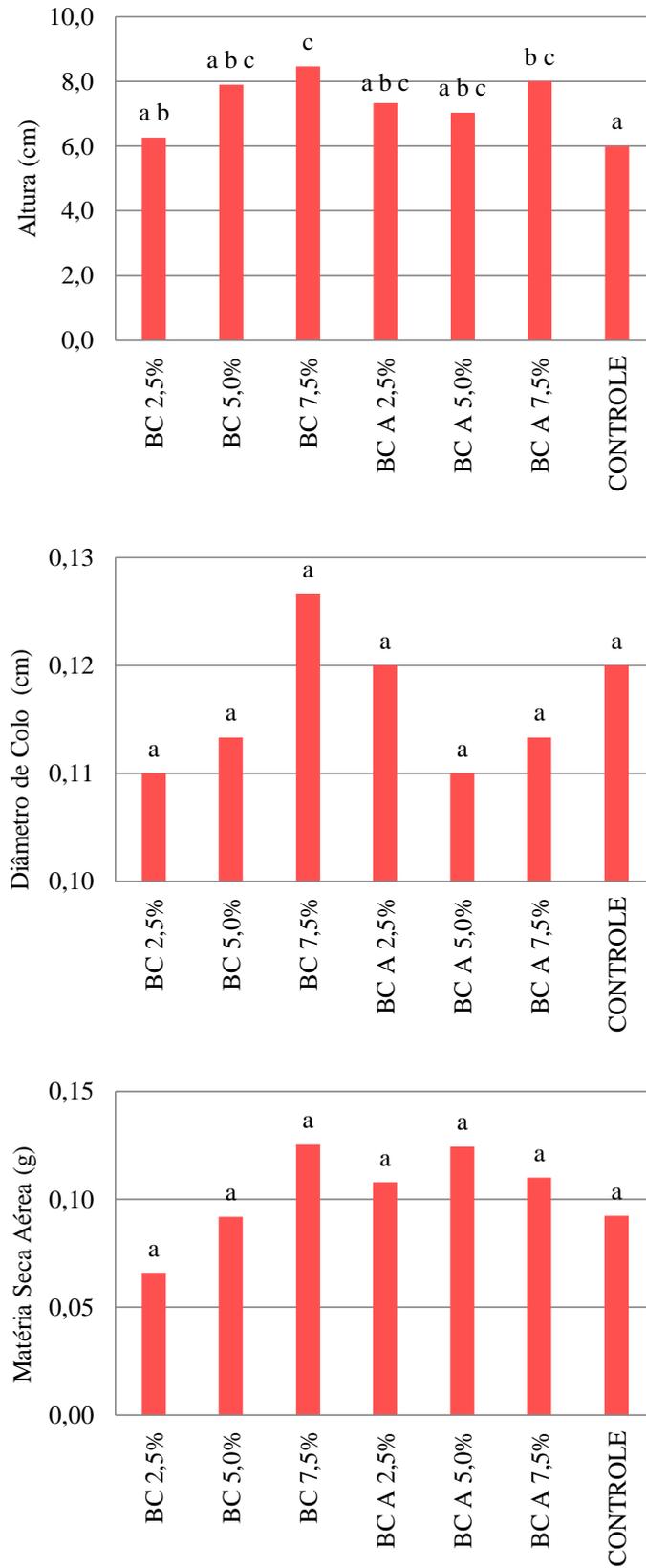
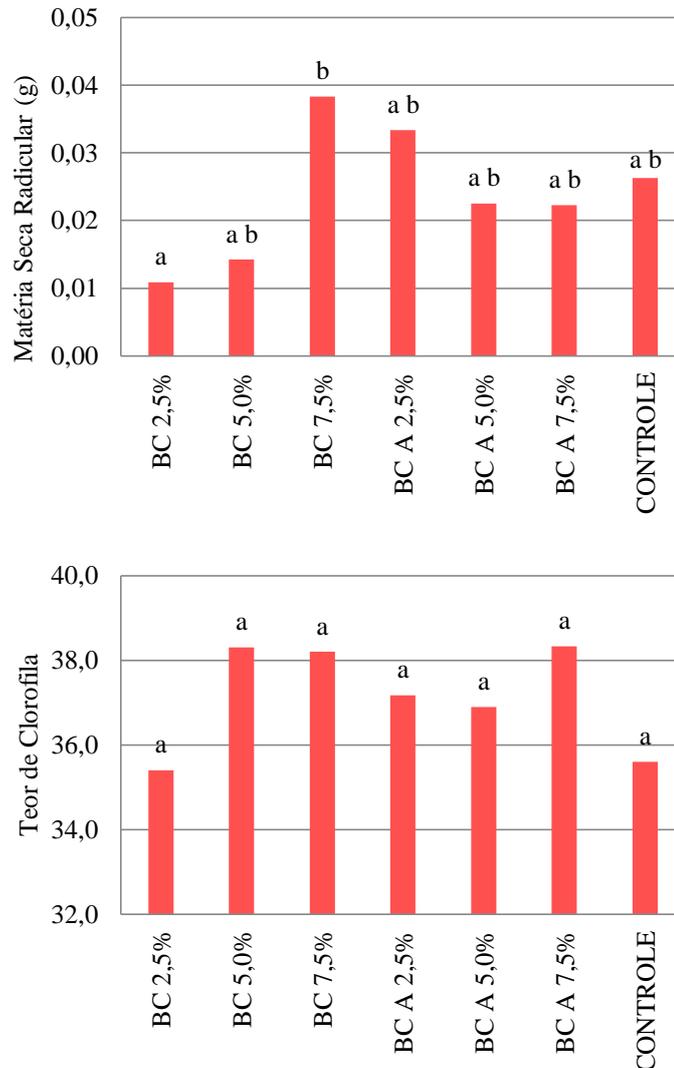


Figura 11 – Altura, diâmetro de colo, matéria seca da parte aérea e da raiz e teor de clorofila das mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*) produzidas com diferentes proporções de biochar preparado a 400 °C (BC) e resíduo do biochar produzido no ensaio de adsorção (BCA) misturado a substrato comercial.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados encontrados para altura demonstraram que BC 7,5% foi considerado estatisticamente superior a BC 2,5% e Controle, e BCA 7,5% estatisticamente superior a Controle. Para matéria seca radicular apenas BC 2,5% e BC 7,5% apresentaram diferenças estatísticas entre si, onde BC 7,5% foi considerado superior (Figura 11).

Portanto, nas variáveis em que foram encontrados resultados com diferenças significativas estatisticamente, a utilização de BC 7,5% mostrou-se superior para ambos os parâmetros, altura e matéria seca radicular, e BCA 7,5% para altura. Resultados semelhantes foram encontrados por PETTER *et al.* (2012) que, estudando a produção de mudas de duas espécies de eucalipto em diferentes proporções de biochar, 0, 7,5, 15, 30 e 60%, aplicadas em

substrato, encontraram que a aplicação de 7,5% até 15% de biochar mostrou ser positiva na produção das mudas, onde a aplicação de 7,5% resultou num aumento do desenvolvimento, 15% não apresentou efeito no desenvolvimento, e doses a partir de 30% reduziram os valores encontrados para os parâmetros avaliados.

Um estudo realizado com milho a fim de verificar o efeito da aplicação de 1, 2 e 5% de biochar em substrato resultou em resultados semelhantes ao do presente trabalho, onde as duas menores porcentagens apresentaram resultados semelhantes ao controle, enquanto a utilização da porcentagem mais alta, 5%, demonstrou um desenvolvimento superior ao controle (KIM *et al.*, 2016).

A falta de resultados estatisticamente diferentes em relação à aplicação de biochar para a maioria das variáveis indica, principalmente, que o resíduo do biochar produzido no ensaio de adsorção, não interfere negativamente no desenvolvimento das mudas nas proporções estudadas no presente estudo. Essa afirmação também pode ser reforçada pelo fato de que, para nenhuma das variáveis, o substrato puro (controle) obteve resultado superior àqueles com adição de BC e BCA, sendo apenas considerado inferior ou neutro em comparação aos demais (Tabela 11).

A melhoria das condições do substrato com o uso de biochar dá-se pelas mudanças físicas e químicas causadas por ele que influenciam, principalmente, o pH e capacidade de troca de cátions (ZHU, PENG e HUANG, 2015). O aumento do pH nas amostras de substrato depois da aplicação de biochar (Tabela 3), tem ligação com a maior alcalinidade encontrada nesse material, o que pode ter causado uma interferência positiva nos resultados de peso de matéria seca radicular, uma vez que a mudança do pH causado por biochar tende a resultar num aumento significativo de matéria seca radicular (KAVITHA *et al.*, 2018). A caracterização química dos substratos (Tabela 3) mostrou que a quantidade de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram levemente superiores para as amostras com BC e BCA, enquanto para P e H+Al os valores para os substratos com biochar foram inferiores ao controle.

A Figura 12 apresenta fotos que evidenciam o desenvolvimento das mudas nos diferentes tratamentos.

Figura 12 – Comparação entre mudas de aroeira pimenteira (*Schinus terebinthifolius*) produzidas com diferentes tratamentos de biochar e controle.



BC: substrato com adição de BC400.

BCA: substrato com adição de resíduo do BCA400 após adsorção.

0%: substrato sem adição de biochar (controle).

2,5%: substrato com adição 2,5% de biochar.

5,0%: substrato com adição 5,0% de biochar.

7,5%: substrato com adição 7,5% de biochar.

Fonte: Autoria própria.

Nos estudos da utilização de biochar como condicionador de solos são encontrados tanto resultados positivos quanto neutros e negativos, sendo que essa variabilidade de resultados tem sua causa nas diferentes espécies vegetais, tipos de substrato e origens do biochar aplicado (HOL *et al.*, 2017; KAVITHA *et al.*, 2018). Por esse motivo, apesar da probabilidade em obter benefícios com essa prática, principalmente pelo condicionamento de solos ser a primeira e principal função empregada ao biochar (JHA *et al.*, 2010), não é incomum o objetivo não ser alcançado.

Por possuir desdobramentos altamente influenciados por mais de um critério, a determinação de uma variedade específica de biochar como irrestritamente benéfica ao condicionamento de solo é no mínimo um desafio (ZHU, PENG e HUANG, 2015). Como afirmado anteriormente, a utilização de BC e BCA na produção de mudas de aroeira pimenteira não demonstrou atuação prejudicial, tendo o melhor desempenho geral a variação de substrato BC 7,5%.

6 CONCLUSÃO

O uso de biochar modificado com lavagem ácida mostrou ser capaz de adsorver NH_4^+ presente em efluente industrial, sendo o BCA400 aquele que apresentou maior porcentagem de adsorção dentre as variações verificadas. Além disso, foi possível concluir que o processo de adsorção atingiu o equilíbrio após 60 minutos em contato com o efluente.

A dosagem de biochar que obteve a melhor porcentagem de adsorção foi a de 0,40g de biochar para 120ml de efluente, chegando a adsorver 47% da concentração de NH_4^+ inicial para BCA 400.

Os resultados da cinética demonstraram que a curva que se adequa melhor às características do processo de adsorção de NH_4^+ utilizando biochar foi aquela gerada pela equação de pseudo-segunda ordem.

Os resultados de isoterma indicaram que o modelo que melhor representa o processo de adsorção de NH_4^+ utilizando biochar de alface d'água foi o modelo de isoterma de Freundlich.

Foi determinada a necessidade em realizar quatro ciclos de adsorção para que a concentração final presente no efluente seja inferior a 20mgL^{-1} , limite máximo permitido em efluentes pela Resolução CONAMA N° 430/2011.

O experimento de semeadura de Aroeira Pimenteira, onde ocorre o uso do resíduo gerado pela adsorção de NH_4^+ em efluente como condicionador de solo, não apresentou resultados estatisticamente significativos para três dos parâmetros de produção de mudas verificados, diâmetro de colo, matéria seca aérea e teor de clorofila, sendo estatisticamente significativos somente para altura e matéria seca radicular. Em um contexto geral, considerando o encontrado para todos os parâmetros, o tratamento BC 7,5% obteve um desempenho moderadamente superior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, A.; YASEEN, M.; KHALID, M.; NAVEED, M.; AZIZ, M.Z.; HAMID, Y.; SALEEM, M. Effect of biochar-amended urea on nitrogen economy of soil for improving the growth and yield of wheat (*triticum aestivum* L.) under field condition. *Journal Plant Nutrition*. v. 40, n. 16, p. 2303–2311. 2017.
- AGEGNEHU, Getachew; BASS, Adrian M.; NELSON, Paul N.; BIRD, Michael I. Benefits of biochar, compost and biochar–compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. *Science of the Total Environment*. v. 543, p. 295-306. Elsevier, 2016.
- AHMAD, M., LEE, S.S., DOU, X., MOHAN, D., SUNG, J.K., YANG, J.E., OK, Y.S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*. v. 118, p. 536–544. . Elsevier, 2012.
- AHMED, Mohammad Boshir; ZHOU, John L.; NGO, Huu H.; GUO, Wenshan; CHEN, Mengfang. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*. v. 214, p. 836–851. Elsevier, 2016.
- ARCHELA, Edison; CARRARO, Adalberto; FERNANDES, Fernando; BARROS, Omar Neto Fernandes; ARCHELA, Rosely Sampaio. Considerações Sobre a Geração de Efluentes Líquido sem Centros Urbanos. v. 12, n. 1, p. 517-525. *Geografia*, 2003.
- ATKINS, Peter.; PAULA, Julio De. *Físico-Química*. Ed. 8. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2008
- ATKINSON, C.J., FITZGERALD, J.D., HIPPS, N.A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil*. v. 337, p. 1–18. 2010.
- BEESELEY, Luke; MORENO-JIMÉNEZ, Eduardo; GOMEZ-EYLES, Jose L.; HARRIS, Eva; ROBINSON, Brett; SIZMURE, Tom. A review of biochars’ potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*. v. 159, n. 12, p. 3269-3282. Elsevier, 2011.
- BOAKYE, P.; TRANC, H. N.; LEED, D. S.; WOO, S. H. Effect of water washing pretreatment on property and adsorption capacity of macroalgae-derived biochar. *Journal of Environmental Management*. v. 233, p. 165-174. Elsevier, 2019.
- BORBA, Ricardo Perobelli; COSCIONE, Aline Renée; FIGUEIREDO, Bernardino Ribeiro; ZAMBELLO, Fábio. Estudo da especiação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas. *Química Nova*. v.32, n.4, p.970-975. Scielo, 2009.
- BORGES, J. A. *et al.* *Determinação de Nitrogênio Amoniacal em Efluente Líquido da Digestão Anaeróbia de Macro e Microalgas*. Universidade Federal do Rio Grande. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, SC. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA n°357*, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. *Diário Oficial da União*, n. 053, p.58-63, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA n°430*, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. *Diário Oficial da União*, n. 92, p.89, 16 mai. 2011.

BUCK, R. P.; RONDININI, S.; COVINGTON, A. K.; BAUCKE, F. G. K.; BRETT, C. M. A.; CAMÕES, M. F.; MILTON, M. J. T.; MUSSINI, T.; NAUMANN, R.; PRATT, K. W.; SPITZER, P.; WILSON, G. S. Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures. *Pure and Applied Chemistry*. v. 74, n. 11, p. 2169-2200. Walter de Gruyter, 2002.

CARBONARI, C. A.; MARTINS, D.; TERRA, M. A. Controle de *Brachiaria subquadripara* e *Brachiaria mutica* através de diferentes herbicidas aplicados em pós-emergência. *Planta Daninha*, v. 21, p. 79-84, 2003.

CARVALHO, Nathália Leal; ZABOT, Valdirene. Nitrogênio: Nutriente ou Poluente? *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. v. 6, n. 6, p. 960-974. Revista Monografias Ambientais, 2012.

CARVALHO, Nathália Leal; ZABOT, Valdirene. Nitrogênio: Nutriente ou Poluente? *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. v. 6, n. 6, p. 960-974. Revista Monografias Ambientais, 2012.

CAVENAGHI, A. L.; VELINI, E. D.; GALO, M. L. B. T.; CARVALHO, F. T.; NEGRISOLI, E.; TRINDADE, M. L. B.; SIMIONATO, J. L. A. Caracterização da qualidade da água e sedimento relacionados com a ocorrência de plantas aquáticas em cinco reservatórios da bacia do rio Tietê. *Planta Daninha*, v. 21, p. 43-52, 2003.

CAVENAGHI, A. L.; VELINI, E. D.; NEGRISOLI, E.; CARVALHO, F. T.; GALO, M. L. B. T.; TRINDADE, M. L. B.; CORRÊA, M. R.; SANTOS, S. C. A. Monitoramento de Problemas com Plantas Aquáticas e Caracterização da Qualidade de Água e Sedimento na UHE Mogi-Guaçu. *Planta Daninha*, v. 23, n. 2, p. 225-231, 2005.

CHEN, Mei; WANG, Fang; ZHANG, De-li; YI, Wei-ming; LIU, Yi. Effects of acid modification on the structure and adsorption NH_4^+ -N properties of biochar. *Renewable Energy*. v. 169, p. 1343–1350. Elsevier, 2021.

CHEN, X., CHEN, G., CHEN, L., CHEN, Y., LEHMANN, J., MCBRIDE, M.B., HAY, A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*. v. 102, n. 19, p. 8877– 8884. Elsevier, 2011.

CÍCERO, E.A.S.; PITELLI, R.A.; SENA, J.A.D.; FERRAUDO, A.S. Variabilidade genética e sensibilidade de acessos de *Pistia stratiotes* ao herbicida glyphosate. *Planta Daninha*, v.25, n. 3, p. 579-587. 2007.

CONZ; Rafaela Feola; ABBRUZZINI, Thalita Fernanda; CERRI, Carlos Eduardo Pellegrino. Caracterização morfológica de biochars produzidos a partir de diferentes biomassas e temperaturas de pirólise. *In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, 35., Natal. Anais [...]. Natal: Centro de Convenções, 2015. p. 1-5. Disponível em: <https://www.sbcs.org.br/cbcs2015/arearestrita/arquivos/117.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2019.

CORNELL UNIVERSITY COOPERATIVE EXTENSION (CUCE). Cation Exchange Capacity (CEC). *Agronomy Fact Sheet Series # 22*. Department of Crop and Soil Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University, 2007.

CUI, Xiaoqiang; HAO, Hulin; ZHANG, Changkuan; HE, Zhenli; YANG, Xiao. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Science of the Total Environment*. v. 539, p. 566–575. Elsevier, 2016.

DA SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G.D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. *Revista Virtual de Química*. v. 10, n. 5. 2018.

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

DANIEL, H.; BERNEZ, I.; HAURY, J. Relationships between macrophytic vegetation and physical features of river habitats: the need for a morphological approach. *Hydrobiologia*. v. 570, p. 11–17. Springer, 2016.

DING, Ying; LIU, Yu-Xue; WU, Wei-Xiang; SHI, De-Zhi; YANG, Min; ZHONG, Zhe-Ke. Evaluation of Biochar Effects on Nitrogen Retention and Leaching in Multi-Layered Soil Columns. *Water, Air and Soil Pollution*. v. 213, n. 1–4, p. 47–55. Springer, 2010.

DONAGEMA, G.K.; CAMPOS, D.V.B.; CALDERANO, S.B.; TEIXEIRA, W.G.; VIANA, J.H.M. Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p.

EDEN, R. *Removal of ammonia from leachate in Hong Kong*. The Barclay Centre, Universidade de Warwick Science Park. Reino Unido. 2001.

ENDERS, A., HANLEY, K., WHITMAN, T., JOSEPH, S., LEHMANN, J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*. v. 114, p. 644–653. Elsevier, 2012.

FANGMEIER, Michele; HOEHNE, Lucélia. Avaliação de Carvão Ativado e de Sílica como Adsorventes para Amostras com Corantes e com Sódio. *Revista Destaques Acadêmicos*. v. 4, n. 4. CETEC/UNIVATES, 2012.

GAI, Xiapu; WANG, Hongyuan; LIU, Jian; ZHAI, Limei; LIU, Shen; REN, Tianzhi; LIU, Hongbin. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *PLoS ONE*, 2014.

GIORDANO, G. *Tratamento e Controle de Efluentes Industriais*. 2004.

GONZAGA, M. I. S.; MACKOWIAK, C.; ALMEIDA, A. Q.; JUNIOR, J. I. T. C.; ANDRADE, K.R. Positive and negative effects of biochar from coconut husks, orange bagasse and pine wood chips on maize (*Zea mays* L.) growth and nutrition. *Catena*. v. 162, p. 414–420. Elsevier, 2018.

HARPER, David. *Eutrophication of Freshwaters*. Chapman & Hall, 1992.

HAZELTON, P.; MURPHY, B. *Interpreting Soil Test Results: What do all the Numbers Mean?* 3 ed., p. 200. CSIRO Publishing, 2016.

HE, Wenyan; GONG, Hui; FANG, Kuo; PENG, Fei; WANG, Kaijun. Revealing the effect of preparation parameters on zeolite adsorption performance for low and medium concentrations of ammonium. *Journal of Environmental Sciences*. v. 85, p. 177–188. Elsevier, 2019.

HINA, Kiran; HEDLEY, Mike; CAMPS-ARBESTAIN, Marta; HANLY, James. Comparison of Pine Bark, Biochar and Zeolite as Sorbents for NH_4^+ -N Removal from Water. *Clean – Soil, Air, Water*. v. 43, n. 1, p. 86–91. Wiley Online Library, 2015.

HISCOCK, K. M.; LLOYD, J. W.; LERNER, D. N. Review of Natural and Artificial Denitrification of Groundwater. University of Birmingham, School of Earth Sciences. *Water Research*. v. 25, n. 9, p. 1099-1111. Elsevier, 1991.

HOL, W.H. Gera; VESTERGÅRD, Mette; TEN-HOOVEN, Freddy; DUYTS, Henk; VAN DE VOORDE, Tess F.J.; BEZEMER, T. Martijn. Transient Negative Biochar Effects on Plant Growth are Strongest After Microbial Species Loss. *Soil Biology & Biochemistry*. v. 115, p. 442-451. Elsevier, 2017.

HU, Xiaojian; ZHANG, Xinbo; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; WEN, Haitao; LI, Chaocan; ZHANG, Yongchao; MA, Chanjuan. Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. *Science of the Total Environment*. v. 707, p. 13554- 13564. Elsevier, 2020.

International Biochar Initiative - IBI. Disponível em: <https://biochar-international.org/biochar/>. Acesso em: 14 de Jun. 2019.

IPNI, International Plant Nutrition Institute. *Manual Internacional de Fertilidade do Solo*. 2ª ed. Potash & Phosphate Institute (PPI), EUA, 1995. Disponível em: [http://brasil.ipni.net/ipniweb/region/brasil.nsf/0/40A703B979D0330383257FA80066C007/\\$FILE/Manual%20Internacional%20de%20Fertilidade%20do%20Solo.pdf](http://brasil.ipni.net/ipniweb/region/brasil.nsf/0/40A703B979D0330383257FA80066C007/$FILE/Manual%20Internacional%20de%20Fertilidade%20do%20Solo.pdf). Acesso em: 19 jul. 2019.

IUPAC. IUPAC Recommendations. Guidelines for Terms Related to Chemical Speciation and Fractionation of Elements. Definitions, Structural Aspects, and Methodological Approaches. *Pure Appl. Chem.* v. 72, p. 1453-1470. 2000.

JHA, P., BISWAS, A.K., LAKARIA, B.L., RAO, A.S. Biochar in agriculture – prospects and related implications. *Current Science.* v. 99, n. 9, p. 1218–1225. EBSCOhost, 2010.

KAMBO, Harpreet Singh; DUTTA, Animesh. A Comparative Review of Biochar and Hydrochar in Terms of Production, Physico-Chemical Properties and Applications. University of Guelph, Canada. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* v. 45. p. 359-378. Elsevier, 2015.

KAMEYAMA, Koji; MIYAMOTO, Teruhito; IWATA, Yukiyo; SHIONO, Takahiro. Influences of feedstock and pyrolysis temperature on the nitrate adsorption of biochar. *Soil Science and Plant Nutrition.* v. 62, n. 2, p. 180–184. 2016.

KARRI, Rama Rao; SAHU, Jaya Narayan; CHIMMIRI, Venkateswarlu. Critical review of abatement of ammonia from wastewater. *Journal of Molecular Liquids.* v. 261, p. 21-31. Elsevier, 2018.

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

KHAN, Nazmul Abedin; HASAN, Zubair; JHUNG, Sung Hwa. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials.* v. 244–245, p. 444-456. Elsevier, 2013.

KIM, Hyuck-Soo Kim; KIM, Kwon-Rae; YANG, Jae E.; OK, Yong Sik; OWENS, Gary; NEHLS, Thomas; WESSOLEK, Gerd; KIM, Kye-Hoon. Effect of biochar on reclaimed tidal land soil properties and maize (*Zea mays* L.) response. *Chemosphere.* v. 142, p. 153–159. Elsevier, 2016.

KIM, Pyoungchung; JOHNSON, Amy M.; ESSINGTON, Michael E.; RADOSEVICH, Mark; KWON, Woo-Tech; LEE, Seung-Hwan; RIALS, Timothy G.; LABBÉ, Nicole. Effect of pH on surface characteristics of switchgrass-derived biochars produced by fast pyrolysis. *Chemosphere.* v. 90, p. 2623-2630. Elsevier, 2013.

KINIDI, Lennevey; SALLEH, Shanti. Phytoremediation of Nitrogen as Green Chemistry for Wastewater Treatment System. *International Journal of Chemical Engineering.* v. 2017. Hindawi, 2017.

KIZITO, Simon; WU, Shubiao; KIRUI, W. Kipkemoi; LEI, Ming; LU, Qimin; BAH, Hamidou; DONG, Renjie. Evaluation of Slow Pyrolyzed Wood and Rice Husks Biochar for Adsorption of Ammonium Nitrogen from Piggery Manure Anaerobic Digestate Slurry. *Science of the Total Environment.* v. 505. p. 102-112. Elsevier, 2014.

- KYOUNG, S. Ro; LIMA, Isabel M.; REDDY, Guidqopuram B.; JACKSON, Michael A.; GAO, Bin. Removing Gaseous NH₃ Using Biochar as an Adsorbent. *Agriculture*. v. 5, n. 4. p.991-1002. 2015.
- LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I - Solids. *Journal of the Franklin Institute*. v. 183, n. 1, p. 102-105. Elsevier, 1917.
- LARGITTE, L.; PASQUIER, R.A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*.v. 109, p. 495-504. Elsevier, 2016.
- LECROY, Chase; MASIELLO, Caroline A.; RUDGERS, Jennifer A.; HOCKADAY, William C.; SILBERG, Jonathan J. Nitrogen, Biochar, and Mycorrhizae: Alteration of the Symbiosis and Oxidation of the Char Surface. *Soil Biology and Biochemistry*. v. 58. p. 248-254. Elsevier, 2012.
- LEE, James W.; KIDDER, Michelle; EVANS, Barbara R.; PAIK, Sokwon; † BUCHANAN III, A. C.; GARTEN, Charles T.; BROWN, Robert C. Characterization of Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment. *Environ. Sci. Technol.* v. 44, n. 20, p. 7970–7974. American Chemical Society, 2010.
- LEHMANN, Johannes; GAUNT, John; RONDON, Marco. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. v. 11, p. 403–427. Springer, 2006.
- LEHMANN, Johannes; JOSEPH, Stephen. *Biochar for Environmental Management - Science and Technology*. Earthscan, 2009.
- LENG, L., HUANG, H., LI, H., LI, J., ZHOU, W. Biochar stability assessment methods: a review. *Science of the Total Environment*. v. 647, p. 210–222. Elsevier, 2019.
- LENG, Lijian; HUANG, Huajun. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. *Bioresource Technology*. v. 270, p. 627-642. Elsevier, 2018.
- LI, B.; FAN, C. H.; ZHANG, H.; CHEN, Z. Z.; SUN, L. Y.; XIONG, Z. Q. Combined Effects of Nitrogen Fertilization and Biochar on The Net Global Warming Potential, Greenhouse Gas Intensity and Net Ecosystem Economic Budget in Intensive Vegetable Agriculture in Southeastern China. *Atmospheric Environment*. v. 100. p. 10-19. Elsevier, 2014.
- LI, S. M.; VANESSA, B.; LI, R. W.; CHEN, G.; YUCH, P. H. Nitrogen retention of biochar derived from different feedstocks at variable pyrolysis temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrol.* v. 133, p. 136–146. 2018.
- LI, Xiaoming; SHEN, Qirong; ZHANG, Dongqing; MEI, Xinlan; RAN, Wei; XU, Yangchun; YU, Guanghui. Functional Groups Determine Biochar Properties (pH and EC) as Studied by Two-Dimensional ¹³C NMR Correlation Spectroscopy. *PloS One*. v. 8, n. 6. 2013.
- LIM, Kieran F. Negative pH Does Exist. *Journal of Chemical Education*. v. 83, n. 10. 2006.

- LIU, Xiang; NAN, Hong-yan; AN, Qiang. The Erythrina Variegata Biochar's Adsorption to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and P from Aqueous Solution. *Journal of Agricultural Resources and Environment*. v. 35, n. 1, p. 66 – 73. 2017.
- LIU, Xiaoyu; ZHANG, Afeng; JI, Chuunying; JOSEPH, Stephen; BIAN, Rongjun; LI, Liangjing; PAN, Genxing; PAZ-FERRERO, Jorge. Biochar's Effect on Crop Productivity and the Dependence on Experimental Conditions—a Meta-Analysis of Literature Data. *Plant and Soil*. v. 373, n. 1-2, p. 583-594. Springer, 2013.
- LIU, Yuxue; YANG, Min; WU, Yimin; WANG, Hailong; CHEN, Yingxu; WU, Weixiang. Reducing CH_4 and CO_2 emissions from waterlogged paddy soil with biochar. *J Soils Sediments*. v. 11. p. 930–939. Springer, 2011.
- MASTO, R. E.; KUMAR, S.; ROUT, T. K.; SARKAR, P.; GEORGE, J.; RAM, L. C. Biochar from water hyacinth (*Eichornia Crassipes*) and its impact on soil biological activity. *Catena*. v. 111, p. 64–71. 2013.
- MIRANDA, A. F.; MURADOV, N. A.; GUJAR, A. Application of aquatic plants for the treatment of selenium-rich mining wastewater and production of renewable fuels and petrochemicals. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*. v. 4, p. 97–112. 2014.
- MOURA, Denise Adelina Guimarães. *Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários*. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química (UFRJ/EQ), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochar. *Geoderma*. v. 163, p. 247–255. Elsevier, 2011.
- 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*. v. 642, p. 190-197. Elsevier, 2018.
- NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NAVAL, Lillian Pena; COUTO, Thaiza Clemente. *Remoção de Nitrogênio Amoniaco em Efluentes de Sistemas Anaeróbios*. Universidade Federal do Tocantins. 2005.
- PARK, Jong-hwan *et al.* Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 553, p.298-307, out. 2019. Elsevier BV.
- PEREIRA, Ellen Jessica Monteiro. *Remoção de metais pesados de solução aquosa usando biochar e biomassa seca de planta aquática*. 2020. 97f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental (PGTA/UFF), Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ.

PETTER, Fabiano André; ANDRADE, Fabricio Ribeiro; JUNIOR, Ben Hur Marimon; GONÇALVES, Laissa Gabrielle; SCHOSSLER, Thiago Rodrigo. Biochar como Condicionador de Substrato para a Produção de Mudanças de Eucalipto. *Revista Caatinga*. v. 25, n. 4, p. 44-51. 2012.

QIAN, Kezhen; KUMAR, Ajay; ZHANG, Hailin; BELLMER, Danielle; HUHNKE, Raymond. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 42. P. 1055-1064. Elsevier, 2015.

REIS, Luana Sarpa; GONCALVES, Édira Castello Branco de Andrade. Chemical speciation: an instrument for evaluation of mineral bioavailability. *Cienc. Rural*. v.45, n.6 , p.1126-1132. Scielo, 2015.

REZENDE, E. I. P.; ANGELO, L. C.; dos SANTOS, S. S.; MANGRICH, A. S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. *Revista Virtual de Química*. v. 3, n. 5, p. 426-433. 2011.

RUAN, Xiuxiu; SUN, Yuqing; DU, Weimeng; TANG, Yuyuan; LIU, Qiang; ZHANG, Zhanying; DOHERTY, William; FROST, Ray L.; QIANA, Guangren; TSANG, Daniel C.W. Formation, characteristics, and applications of environmentally persistent free radicals in biochars: a review. *Bioresource Technology*. v. 281, p. 457–468. Elsevier, 2019.

RUTHVEN, Douglas M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, 1984.

SHANG, Lu; XU, Hao; HUANG, Shaobin; ZHANG, Yongqing. Adsorption of Ammonium in Aqueous Solutions by the Modified Biochar and its Application as an Effective N-Fertilizer. *Water, Air, & Soil Pollution*. v. 229, n. 320, p. 1-15. Springer, 2018.

SHENG, Kuichuan; CHEN, Xiang; PAN, Jinming; KLOSS, Rolf; WEI, Yi; YING, Yibin. Effect Of Ammonia and Nitrate on Biogas Production from Food Waste Via Anaerobic Digestion. *SciVerse ScienceDirect*. v. 116, n. 2, p. 205-212. Elsevier, 2013.

SMEBYE, A.; ALLING, V.; VOGT, R. D.; GADMAR, T. C.; MULDER, J.; CORNELISSEN, G.; HALE, S. E. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition. *Chemosphere*. v. 142, p. 100-105. Elsevier, 2016.

SMITH, M.; HA, S.; AMONETTE, J. E.; DALLMEYER, I.; GARCIA-PEREZ, M. Enhancing cation exchange capacity of chars through ozonation. *Biomass and Bioenergy*. v. 81, p. 304-314. Elsevier, 2015.

SOLOMON, Dawit; LEHMANN, Johannes; THIES, Janice; SCHÄFER, Thorsten; LIANG, Biqing; KINYANGI, James; NEVES, Eduardo; PETERSEN, James; LUIZÃO, Flavio; SKJEMSTAD, Jan. Molecular signature and sources of biochemical recalcitrance of organic C in Amazonian Dark Earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 71, p. 2285–2298. 2007.

SONG, Weiping; GUO, Mingxin. Quality Variations of Poultry Litter Biochar Generated at Different Pyrolysis Temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 94, p. 138-145. Elsevier, 2012.

SOUZA, G.S.F.; CAMPOS, C.F.; MARTINS, D.; PEREIRA, M.R.R. Action of Rain under the Effectiveness of Glyphosate in Controlling *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes*. *Planta Daninha*. v. 29, n. 1, p. 59-64. 2011.

SPINELLI, Viviane A.; LARANJEIRA, Mauro C. M. ; FÁVERE, Valfredo T.; KIMURA, Irene Y. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*.v. 15, n. 3, p. 218-223. 2005.

SPIRO, Thomas G.; STIGLIANI, William M. *Química Ambiental*. 2 ed. p. 334. São Paulo: Editora Pearson, 2009.

SULIMAN, Waled; HARSH, James B.; ABU-LAIL, Nehal I.; FORTUNA, Ann Marie; DALLMEYER, Ian; GARCIA-PEREZ, Manuel. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*. v. 84, p. 37-48. Elsevier, 2016.

SUN, Haijun; LU, Haiying; CHU, Lei; SHAO, Hongbo; SHI, Weiming. Biochar Applied with appropriate Rates Can Reduce N Leaching, Keep N Retention and Not increase NH₃ Volatilization in a Coastal Saline Soil. *Science of the Total Environment*. v. 575, p. 820-825. Elsevier, 2016.

SUN, Lei; WAN, Shungang; LUO, Wensui. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*. v. 140, p. 406–413. Elsevier, 2013.

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

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high- surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. v. 154, n. 1-3, p. 337-346. Elsevier, 2008.

TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 74, p. 25–48. Elsevier, 2017.

TAN, Xiaofei; LIU, Yunguo; ZENG, Guangming; WANG, Xin; HU, Xinjiang; GU, Yanling; YANG, Zhongzhu. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. v. 125, p. 70-85. Elsevier, 2015.

TAN, Zhongxin; LIN, Carol S.K.; JI, Xiaoyan, RAINEY, Thomas J. Returning biochar to fields: A review. *Applied Soil Ecology*. v. 116, p. 1–11. Elsevier, 2017.

TANG, Yao; ALAM, Md Samrat; KONHAUSER, Kurt O.; ALESSI, Daniel S.; XU, Shengnan; TIAN, WeiJun; LIU, Yang. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *Journal of Cleaner Production*. v. 209, p. 927-936. Elsevier, 2019.

- UZOMA, K.; INOUE, M.; ANDRY, H.; FUJIMAKI, H.; ZAHOOR, A.; NISHIHARA, E. Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition. *Soil Use and Management*. v. 27, n. 2, p. 205–212. 2011.
- VAN BLADEL, R.; FRANKART, R.; GHEYI, H. R. A Comparison of Three Methods of Determining the Cation Exchange Capacity of Calcareous Soils. *Geoderma*. v. 13, p. 289–298. Elsevier, 1975.
- VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; CHAN, K.; DOWNIE, A.; RUST, J.; JOSEPH, S.; COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*. v. 327, p. 235–246. Springer, 2010.
- VU, Thi Mai; TRINH, Van Tuyen; DOANC, Dinh Phuong, VAND, Huu Tap; NGUYENE, Tien Vinh; VIGNESWARAN, Saravanamuthu; NGOE, Huu Hao. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*. v. 579, p. 612–619. Elsevier, 2017.
- WRIGHT, M. M.; BROWN, R. C.; BOATENG, A. A. Distributed processing of biomass to bio-oil for subsequent production of Fischer-Trapsch liquids. *Biofuels, Bioprocessing and Biorefining*. v. 2, n. 3, p. 229–238. 2008.
- XIANG, Y.; DENG, Q.; DUAN, H.; GUO, Y. Effects of biochar application on root traits: A meta-analysis. *GCB Bioenergy*. v. 9, n. 10, p. 1563–1572. 2017.
- XU, Defu; CAO, Junmin; LI, Yingxue; HOWARD, Alan; YU, Kewei. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: A case study on ammonium adsorption capacity. *Waste Management*. v. 87, p. 652–660. Elsevier, 2019.
- XU, R.; FERRANTE, L.; HALL, K.; BRIENS, C.; BERRUTI, F., Thermal self-sustainability of biochar production by pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 91, n. 1, p. 55–66. EBSCOhost, 2011.
- XU, Xiaoyun; CAO, Xinde; ZHAO, Ling. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars. *Chemosphere*. v. 92, p. 955–961. Elsevier, 2013.
- YANG, Hye; LOU, Kangyi; RAJAPAKSHA, Anushka; OK, Yong; ANYIA, Anthony; CHANG, Scott. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars. *Environmental Science and Pollution Research*. v. 25, n. 26, p. 25638–25647. Springer, 2018.
- YAO, Ying; GAO, Bin; ZHANG, Ming; INYANG, Mandu; ZIMMERMAN, Andrew R. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*. v. 86, p. 1467–1471. Elsevier, 2012.
- YU, Haowei; ZOU, Weixin; CHEN, Jianjun; CHEN, Hao; YU, Zebin; HUANG, Jun; TANG, Haoru; WEI, Xiangying; GAO, Bin. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management*. v. 232, p. 8–21. Elsevier, 2019.

YU, Wenchao; LIAN, Fei; CUI, Guannan; LIU, Zhongqi. N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution. *Chemosphere*. v. 193, p. 8–16. Elsevier, 2018.

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

ZHANG, A.; BIAN, R.; PAN, G.; CUI, L.; HUSSAIN, Q.; LI, L.; ZHENG, J.; ZHENG, J.; ZHANG, X.; HAN, X. Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a Chinese rice paddy: a field study of 2 consecutive rice growing cycles. *Field Crops Research*. v. 127, p. 153–160. Elsevier, 2012.

ZHANG, Jing; XIAO, Tian; HUANG, Daji; LIU, Su Mei; FANG, Jianguang. Eutrophication and Hypoxia and their Impacts on the Ecosystem of the Changjiang Estuary and Adjacent Coastal Environment. *Journal of Marine Systems*. v. 154. p. 1-4. 2016.

ZHANG, Yang; LI, Zifu; MAHMOOD, Ibrahim B. Recovery of NH_4^+ by corn cob produced biochars and its potential application as soil conditioner. *Front. Environ. Sci. Eng.* v. 8, n. 6, p. 825–834. Springer, 2014.

ZHAO, Ling; CAO, Xinde; MASEK, Ondrej; ZIMMERMAN, Andrew. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*. v. 256-257, p. 1-9. Elsevier, 2013.

ZHENG, Hao; WANG, Zhenyu; DENG, Xia; ZHAO, Jian; LUO, Ye; NOVAK, Jeff; HERBERT, Stephen; XING, Baoshan. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. *Bioresource Technology*. v. 130, p. 463–471. Elsevier, 2013.

ZHOU, X.; ZHANG, X.N.; ZHANG, Z.Q.; LU, Y. Full nitrification-denitrification versus partial nitrification-denitrification-anammox for treating high-strength ammonium-rich organic wastewater. *Bioresource Technology*. v. 261, p. 379–384. Elsevier, 2018.

ZHU, Qiaohong, PENG, Xinhua, HUANG, Taiqing. Contrasted effects of biochar on maize growth and N use efficiency depending on soil conditions. *International Agrophysics*. v. 29, n. 2, p. 257–266. 2015.

ZOPPAS, Fernanda Miranda; BERNARDES, Andrea Moura; MENEGUZZI, Álvaro. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. *Eng. Sanit. Ambient.* v.21, n.1, p.29-42. Scielo, 2016.