



Jordan Giovanny Narvaez Pantoja

**Estudo do uso do carvão funcionalizado, obtido do bagaço
de cana, na retenção de alumínio livre: Uma contribuição
no que se refere a sua aplicabilidade no condicionamento
de solos.**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi.

Rio de Janeiro
Setembro de 2016



Jordan Giovanny Narvaez Pantoja

Estudo do uso do carvão funcionalizado, obtido do bagaço de cana, na retenção de alumínio livre: Uma contribuição no que se refere a sua aplicabilidade no condicionamento de solos.

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador e presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Brant de Campos

Universidade Estadual do Rio de Janeiro- UERJ

Prof. Raul Almeida Nunez

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de setembro de 2016.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Jordan Giovanni Narvaez Pantoja

Gradou-se em Engenharia ambiental pela Universidade Mariana de Pasto, Colômbia, em 2014.

Ficha Catalográfica

Narvaez Pantoja, Jordan Giovanni

Estudo do uso do carvão funcionalizado, obtido do bagaço de cana, na retenção de alumínio livre: Uma contribuição no que se refere a sua aplicabilidade no condicionamento de solos; Orientador: Eduardo Brocchi; – 2016

119 f.: il; (color.); 30 cm

Dissertação (mestrado) –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Retenção de alumínio. 3. Utilização da biomassa. 4. bagaço de cana 5. Condicionamento do solo. 6. pirolise. 7. carvão vegetal. 8. I. Brocchi, Eduardo. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Ao Senhor Deus Pai todo poderoso, que com sua divina misericórdia ajuda a superar todas as dificuldades, para minha mãe e minha família, obrigado pelo apoio e confiança.

Agradecimentos

A Deus pai celestial, criador, orientador e iluminador da minha vida, onde consegui refúgio nos momentos de desamparo e desproteção e energia nos momentos cansativos e de desesperança.

A minha amada mãe, que com todo o seu carinho e amor me incentivou para chegar até o Brasil e fazer o Mestrado, ampliando meu espírito de trabalhador e estudante na vida. Se hoje tenho este título, dedico a você mãe.

A meu pae que em paz descanse, pelo apoio e ajuda.

Ao meu primo david, que com todo seu espírito de força, experiência de vida, apoiou o presente projeto com seus sábios conhecimentos e conselhos de vida.

A minha amada namorada que graças a sua compreensão, apoio, confiança, respeito e sobretudo amor ficou do meu lado em todos os momentos.

Ao meu orientador Professor Doutor Eduardo Brocchi, pelo acompanhamento e apoio recebido e a todos os professores que contribuíram com seu conhecimento neste projeto.

Aos meus amigos e colegas de Mestrado pela ajuda em todas as dificuldades e dúvidas e aos funcionários da PUC-Rio pela amizade e acompanhamento.

A PUC-Rio pelo apoio acadêmico durante o período de Mestrado.

A CAPES pelo suporte financeiro durante o período de Mestrado.

A todos os professores e pessoa que fizeram possível o sonho de chegar ao Brasil. Graças a sua avaliação e confiança consegui desenvolver uma das melhores experiências da minha vida na graduação e Mestrado. Obrigado por me permitir acreditar que os sonhos existem.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Resumo

Pantoja, Jordan Giovanni Narvaez; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Orientador). **Estudo do uso do carvão funcionalizado, obtido do bagaço de cana, na retenção de alumínio livre: Uma contribuição no que se refere a sua aplicabilidade no condicionamento de solos.** Rio de Janeiro, 2016. 119p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A imobilização dos contaminantes utilizando carvão vegetal funcionalizado (CVf) ou também chamado biocarvão (BC) em tratamento de água e solo recebe um papel cada vez mais importante e é considerado como uma boa alternativa de remediação. Além disso, atualmente tem se muito em conta a produção do CV, utilizando biomassa, ou subprodutos agrícolas. O biocarvão possui alta capacidade de troca de cátions, grande área de superfície, bem como um grande tamanho de micro poros. Estes fatores geram uma adsorção significativa de metais contaminantes. Deste modo, o CVf desempenha um papel importante no controle de contaminantes ambientais. O objetivo deste trabalho foi avaliar amostras de carvão vegetal funcionalizado (CVf) obtido a partir do bagaço da cana, a fim de determinar a retenção de alumínio para a sua possível aplicação em solos contaminados. O projeto foi dividido em etapas. Em primeiro lugar, foi desenvolvido um protocolo para a obtenção de carvão vegetal funcionalizada (CVF). Na segunda parte, foram realizados ensaios de retenção de alumínio em CVf, variando o pH, a quantidade de CVF e da concentração de metal. A partir de esta avaliação, determinou-se as condições ideais para a máxima remoção de metal em solução aquosa, sendo pH 5, tempo de 6 hr e concentração de CVf de 10 mg/l, para depois estudar sua possível aplicação no condicionamento do solo. Foram realizadas análises químicas e complementares das amostras do CVf, tais como MEV/EDS, Infravermelho (FTIR) e espectrofotometria de absorção atômica para caracterizar o produto. O comportamento do fenômeno de adsorção foi demonstrado testando os modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados da caracterização e processo adsorptivo, foram similares aos relatados na literatura, e os dados de adsorção se acoplaram o modelo de Freundlich. Como esperado, na

interação do material obtido e o solo, a capacidade de adsorção do alumínio, e a CTC e pH, aumenta com o acréscimo da concentração de CVF assim como a quantidade de alumínio retido, concluindo que o CVF é uma boa opção como condicionador de solo, especialmente em solos ácidos para remoção de alumínio livre.

Palavras-chaves

Retenção de alumínio; utilização da biomassa; bagaço de cana
condicionamento do solo.

Abstract

Pantoja, Jordan Giovanni Narvaez; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Advisor). **Study of the bio-charcoal application, obtained from sugarcane bagasse, on the free aluminum retention: A contribution regarding its using in the soils conditioning.** Rio de Janeiro, 2016. 119p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The Immobilization of contaminants using functionalized charcoal (CVf), or also called biochar (BC) in water and soil treatment gets an increasingly important role and it is considered as a good alternative of remediation. In addition, currently it has taken account the CVf production, using biomass, or agricultural by-products. The biochar has a High cation exchange capacity (CEC), large surface area as well as a big micropores size. These factor will generate a significant adsorption of contaminating metals. Thus, the CVf plays an important role in the control of contaminants. The objective of this work is to evaluate samples of functionalized Biochar (CVf) which was obtained from the sugarcane bagasse in order to determine the aluminum retention for its possible applicability in contaminated soil. The project was divided into stages. Firstly, it was developed a protocol in order to obtain functionalized charcoal (CVf). In the second part, aluminium adsorption test were carried out in CVf, varying the pH, amount of sorbent and metal concentration. Finally, it was determined the optimum conditions for the maximum metal removal on liquid media, being pH 5, time of 4 hr, and CVf concentration of 10 mg/l, following its possible application in the soil conditioning. It was necessary to carry out chemical and complementary analysis of the samples such as SEM-EDS, infrared (FTIR), and atomic absorption spectrophotometry to characterize the product. The behavior of the adsorption phenomenon was demonstrated by testing the Langmuir and Freundlich models. The results of the characterization and adsorption process were similar to those reported in the literature, and the adsorption data were coupled to the Freunlinch model. As expected, in the interaction of the material obtained and the soil, the CEC and pH, increases with

the increase of CVf concentration as well as the amount of aluminum retained, concluding that functionalized charcoal (CVf) is a good option for soil conditioner, especially in acid soils for free aluminum removal.

Keywords

Aluminium retention; biomass application; sugarcane bagasse; soil conditioning.

Sumário

1 . INTRODUÇÃO	17
1.2. Objetivos do Trabalho	18
1.2.1. Objetivos específicos	18
2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Solo	20
2.1.1. Composição e características	20
2.1.1.1. Presença de alumínio	28
2.1.2 . Técnicas de condicionamento do solo	30
2.1.2.1. Fertilização do solo	31
2.2.2.2. Uso de substancias húmicas e carvão vegetal	33
2.2. Carvão vegetal	35
2.2.1. Tecnologia de obtenção: pirolise	36
2.2.1.1. Mecanismos de processo pirolítico: degradação da celulose, hemicelulose e lignina	37
2.2.2. Carvão vegetal funcionalizado	38
2.4.1. Método de funcionalização (com HNO ₃)	40
2.2.3. Aplicações de carvão vegetal, na remoção de metais (uma contribuição no condicionamento e diminuição de alumínio livre no solo).	43
2.2.4. Aspectos gerais do fenômeno de adsorção em carvão	43
3 . MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. Pirolise e funcionalização	47
3.2. Avaliação do carvão vegetal funcionalizado na Retenção de alumínio.	49
3.2.1. Preparo das soluções	50
3.2.2. Efeito do pH, tempo de contato e concentração do carvão, na retenção do alumínio	51
3.2.3. Isoterma de adsorção de Alumínio em CVf	53

3.2.3.1 Modelamento da adsorção de Al em CVf segundo Langmuir e Freunlinch	54
3.3. Avaliação do carvão vegetal funcionalizado, no possível condicionamento do solo	55
3.3.1. CVf como condicionador do solo	56
3.3.1.1. Ensaio de adsorção/ enxaguamento	56
3.3.1.2. Ensaio de adsorção/ lixiviação em coluna	58
3.4. Caracterização dos materiais envolvidos no processo	60
3.4.1. Determinação da composição elementar (CHN)	60
3.4.2. Determinação do pH e acidez do carvão	60
3.4.2.1. Determinação do pH das amostras do carvão.	60
3.4.2.2. Determinação da acidez das amostras do carvão.	60
3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)	62
3.4.4. Análise imediata	62
3.4.5. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)/EDS	63
3.4.6. Espectroscopias na região de infravermelho FTIR	64
3.4.7. Caracterização do substrato “solo e CVf”	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1. Carvão vegetal funcionalizado CVf.	66
4.1.1. Caracterização do carvão vegetal funcionalizado	70
4.1.1.1. Acidez do carvão	70
4.1.1.2. Composição estrutural	72
4.1.1.3. Comportamento térmico	75
4.1.1.4 Micro morfologia determinada por MEV/EDS	78
4.2 Retenção de alumínio em CVf	79
4.2.1. Efeito do Tempo de Contato, Concentração da Biomassa e do pH	80
4.2.1.1 Efeito do tempo de contato	80
4.2.1.2 Efeito da concentração da biomassa	81
4.2.1.3. Efeito do pH	82
4.2.2. Isotermas de adsorção	84
4.2.2.1. Comportamento adsorptivo do Al em CVf, acoplado os resultados segundo os modelos de Langmuir e Freunlinch	86

4.2.3. Caracterização por MEV/EDS do carvão depois da adsorção do alumínio	88
4.3. CVf no condicionamento do solo	89
4.3.1 Adsorção de Al em CVf/ enxaguamento com solo	90
4.3.1.1 Comportamento adsorativo do carvão no melhor tratamento (T4), segundo os modelos de Langmuir e Freunlinch	93
4.3.1.2 Caracterização do substrato solo: CVf	95
4.3.2 Ensaio de condicionamento do solo Adsorção de Al em CVf/ lixiviação de Al em coluna com substrato solo: CVf	99
4.3.2.1 Caracterização dos Materiais após das lixiviações e diferentes tratamentos, do solo com Al	102
5. Conclusões	105
6. Recomendações	
Referências bibliográficas	

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Padrões empregados nas curvas de calibração AA	50
Tabela 3.2: Condições empregadas na avaliação do tempo de contato nos ensaios de adsorção	51
Tabela 3.3: Condições empregadas na avaliação da concentração do CVf nos ensaios de adsorção	52
Tabela 3.4: Condições empregadas na avaliação do pH nos ensaios de adsorção	53
Tabela 3.5: Condições empregadas nas Isotermas de Adsorção do cátion de Al ³⁺	54
Tabela 3.6: Condições empregadas na adsorção com CVc, CVf e CVC	55
Tabela 3.7: parâmetros dos ensaios de adsorção no substrato solo: CVf	57
Tabela 3.8: Condições empregadas na adsorção com, CVf.	58
Tabela 4.1: Características e composição Elementar do Bagaço de Cana	66
Tabela 4.2: análise elementar (COHN), cinzas e diferentes relações atômicas nos carvões vegetais do bagaço de cana (CV), carvão vegetal funcionalizado (CVf), e carvão comercial (CVc)	67
Tabela 4.3: acidez total, carboxílica e fenólica dos carvões e Ph	70
Tabela 4.4: Principais bandas de adsorção na região do infravermelho observadas nos espectros de carvão vegetal	74
Tabela 4.5: Características térmicas do carvão (análise imediata)	77
Tabela 4.6: composição elementar (EDS) do carvão vegetal do bagaço de cana	79
Tabela 4.7: variação de pH com respeito a solução de alumínio e CV	83
Tabela 4.8: variáveis de obtenção da isoterma de adsorção para alumínio	85
Tabela 4.8: variáveis de obtenção da isoterma de adsorção para alumínio	87
Tabela 4.10: Valores do parâmetro de equilíbrio RL	87

Tabela 4.11: Valores de RL na adsorção de alumínio em carvão vegetal	87
Tabela 4.12: Composição elementar dos carvões usados na adsorção de alumínio	89
Tabela 4,13: Coeficientes de modelos de isotermas de adsorção	93
Tabela 4.14. Valores de RL na adsorção de alumínio em CV	94
Tabela 4.15 Caracterização física do solo do solo	96
Tabela 4.16: Análise EDS do solo	97
Tabela 4.17: Variáveis de favorecimento no solo	98
Tabela 4.18 CTC do carvão, o solo e o substrato solo: CV, nos diferentes Tratamentos com diferentes proporções de CVf	98
Tabela 4.19 Características do solo depois dos tratamentos	99

Lista de figuras

Figura 2.1: Reações químicas no solo, adaptada de (ESCL, PENNSTATE, 2014)	20
Figura 2.2: Perfil com horizontes do solo, adaptado de (PENA, Rodolfo, 2014)	21
Figura 2.3: Composição estrutural da matéria orgânica do solo (húmus), adaptada de (Soils and CTC-ppt presentation, 2016).	22
Figura 2.4: influencia da composicao do solo na CTC, adaptada de (Soils and CTC-ppt presentation, 2016).	23
Figura 2.5: influência do pH na quantidade de Al, e macro e micronutrientes do solo, adaptada de (Solos and CTC-ppt presentation, 2016)	24
Figura 2.6: Interação do solo e os cátions, adaptado de (Agricultural Blog, Grab n` grow, 2016)	26
Figura 2.7: Toxicidades do Al na raiz da planta, adaptado de (DAF, Australia, 2016)	27
Figura 2.8: Desenho esquemático adaptado de (Skjemstand, 1996) mostrando: micro morfologia e composição eletrônica de fragmentos do carvão vegetal.	31
Figura 2.9 Decomposição térmica da biomassa, adaptada de (OBERLIN, A, 1984	33
Figura 2.10: composição da lignina do carvão vegetal CV, modificado de (Stevenson, 1986	34
Figura 3.1: Fluxograma da obtenção do carvão vegetal funcionalizado	48
Figura 3.2: sistema de pirolise de bancada, A) Biomassa: bagaço de cana de açúcar, B) produto: carvão vegeta	49
Figura 3.3: Fluxograma dos testes de adsorção de Al em CVf	50
Figura 3.4: fluxograma dos testes de condicionamento do solo quantificados por EDS	56

Figura 3.5: Sistema de lixiviação escada da bancada, do solo com e sem CVf	59
Figura 4.1: cinética da perda de massa no processo da pirolise	67
Figura 4.2: FTIR das amostras do, a) carvão vegetal sem funcionalizar (CV), b) carvão vegetal funcionalizado (CVf)	73
Figura 4.3: Comportamento termo de gradativo do bagaço de cana (BC), carvão vegetal do bagaço (VCb) e carvão do bagaço funcionalizado (CVf)	75
Figura 4.4: MEV do carvão vegetal do bagaço de cana (CV), (2000X)	78
Figura 4.5: MEV do carvão vegetal funcionalizado CVf, (2000X)	78
Figura 4.6: Curva de remoção de alumínio <i>versus</i> tempo. Com a concentração inicial de biomassa 1g/L. Concentração de alumínio 10 mg/L e pH 4	80
Figura 4.7: Efeito da concentração da biomassa. Concentração de alumínio 10 mg/L, tempo de contato 4hr e pH da solução 4	81
Figura 4.8: Efeito do pH na remoção de alumínio. Tempo de contato 4 hr, C bioassa 20 mg/L	82
Figura 4.9: isoterma de adsorção do alumínio em carvão vegetal do bagaço de cana, pH: 5, C CVf: 10 g/l, tempo de contato 4 hr. concentração de Al: 0-100 mg/l.	85
Figura 4.10: isoterma de langmuir para a adsorção de alumínio em carvão vegetal do bagaço de cana funcionalizado	86
Figura 4.11: linearização de isoterma de freundlich para a adsorção de alumínio em carvão vegetal do bagaço funcionalizado	86
Figura 4.12: MEV do carvão vegetal funcionalizado depois da adsorção do alumínio livre e composição do mesmo (2000X)	89
Figura 4.13: Cinética do tempo de adsorção do solo in natura+CV	90
Figura 4.14: isotermas de adsorção no substrato solo: diferença de eficiência na adsorção de Al nos diferentes tratamentos com CVf	91
Figura 4.15: comparação de efetividade dos carvões na adsorção de Al no solo com o T4	92

1. INTRODUÇÃO

O solo é a camada na qual pode-se desenvolver vida (vegetal e animal), por isso a importância de se conservar o solo. Alguns dos fatores importantes na sustentabilidade do solo, são o conteúdo de matéria orgânica (MO), o pH, e a capacidade de troca catiônica, solos com comprometimento da MO, possibilita o aumento da acidez, portanto o teor de alumínio livre (SOBRAL; GUIMARÃES, 1992), interferindo no desenvolvimento do sistema radicular da planta e consequentemente, na capacidade de absorção de água e nutrientes, limitando a produtividade agrícola. Atualmente se utilizam procedimentos para resgatar a matéria orgânica no solo e diminuir a acidez do solo, tais como: adubação orgânica, calagem, e aplicação de materiais carbonosos. Tais iniciativas visam atenuar a acidez e corrigir o impacto causado por agentes contaminantes, reduzindo os efeitos danosos ao solo, garantindo a funcionalidade correta.

Dentre os processos que podem atenuar os impactos causados por esses agentes contaminantes, destaca-se o uso de carvão vegetal (CV), que representa uma fonte de matéria orgânica para a nutrição de plantas, pode contribuir na Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos solos, possui a habilidade de formar complexos com vários íons metálicos e age como tamponante da reação do solo em uma ampla faixa de pH. Ditas características pode torna-lo um dos principais agentes condicionantes do solo, que governam a dinâmica, retenção e disponibilidade dos metais e nutrientes no solo.

Brasil é um grande produtor de alimentos e por tanto de subprodutos de biomassa com potencial de ser utilizado em aplicações mais nobres, na área industrial ou agricultura, sendo assim uma das principais atividades agro econômicas do Brasil o cultivo da cana-de-açúcar, cuja estimativa de produção para a safra 2016/17 é de 655 milhões de toneladas de cana, gerando aproximadamente 150 milhões de toneladas do bagaço (Cesnik; Miocque, 2014), o qual pode ser aproveitado como fonte de biomassa, para produção de condicionadores dos solos.

O uso do carvão vegetal ou biochar (TIP, 2016), resultante da destilação/pirolise da biomassa, vem despertando a atenção como um bom

condicionador do solo, devido às evidências do fenômeno antropogênico conhecido por “terra preta de índio” que, basicamente, faz que os solos amazônicos com esta origem não sofram degradação característica da região (Grossman JM, O'Neill BE, 2010).

Muitos estudos têm evidenciado que o uso do carvão vegetal em solos, gera benefícios tais como: regulação da acidez, elevação da capacidade de troca catiônica, aumento do habitat para a microflora, aumento da retenção de água e nutrientes, adsorção de metais (Liang B, Lehmann J, 2006; Lehmann J, Joseph S 2009), e um dos mais relevantes, no cenário presente e futuro no que toca ao efeito estufa, se constituir num mecanismo de sequestro de carbono, tendo em conta isto existem processos que ajudam a melhorar ditas características visando a ativação do carvão, sendo o caminho mais simples e viável a funcionalização com ácido nítrico (HNO_3), que logra aumentar a sua capacidade de reter íons principalmente cátions, e particularmente pode contribuir na redução de alumínio livre presente nos solos ácidos do Brasil. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivos:

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação é avaliar o potencial de amostras do carvão vegetal funcionalizado (CVf), produzido pela pirolise de bagaço de cana, na capacidade de adsorção de alumínio livre, e estudar sua possível contribuição no que se refere a sua aplicabilidade no condicionamento dos solos afetados pela acidez e elevada quantidade de alumínio.

1.1.1 Objetivos específicos

Para cumprir este objetivo foi necessário incluir os seguintes objetivos específicos:

- Obtenção do carvão vegetal funcionalizado (CVf), a partir do processo de pirolise do bagaço de cana, posterior ativação com ácido nítrico, e caracterização do mesmo.

- Avaliar a capacidade de adsorção de alumínio livre em CVf e Investigar o efeito do tempo, pH, concentração de biomassa, e concentração de Al, para determinar os parâmetros para melhor eficiência da adsorção.
- Estudar a aplicação do CVf como um agente no condicionamento dos solos contaminados com Al.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFIA

2.1 Solo

A concepção de solo depende do conhecimento adquirido a seu respeito, de acordo com as diferentes atividades humanas. Conhecido como a camada que cobre a superfície terrestre, na qual pode-se desenvolver vida. Mas em função da grande ênfase no estudo do solo para a produção de alimentos, está ligado ao desenvolvimento agrícola. O solo é um componente vital de processos e ciclos ecológicos, além disso é um depósito para armazenar e transformar os nossos resíduos, um meio para a recuperação biológica, é um suporte das edificações urbanas (Miller, 1993).

2.1.1 Composição e características.

A composição e morfologia do solo são muito importantes na identificação e a caracterização do mesmo, e fundamental para estudos de gênese, classificação e planejamento do uso dos solos.

O solo é composto de sólidos, constituídos por quatro partes misturadas de: ar; água; materiais minerais (areia, silte, argila) e orgânicas resultantes das interações dos fatores de formação (clima, organismos vivos, material de origem e relevo) através do tempo, contendo matéria viva e em parte modificado pela ação humana. Desta forma, para melhor compreender os solos e as suas potencialidades agrícolas é bom conhecer alguns aspectos básicos sobre rochas e seus minerais componentes.

As rochas são definidas como agregados naturais formados de um ou mais minerais. Por sua vez, os minerais são sólidos que possuem uma composição química característica ou composições variáveis dentro de certos limites. Na figura 2.1, pode se observar as diferentes reações químicas produzidas dentro da decomposição mineral e orgânica do solo.

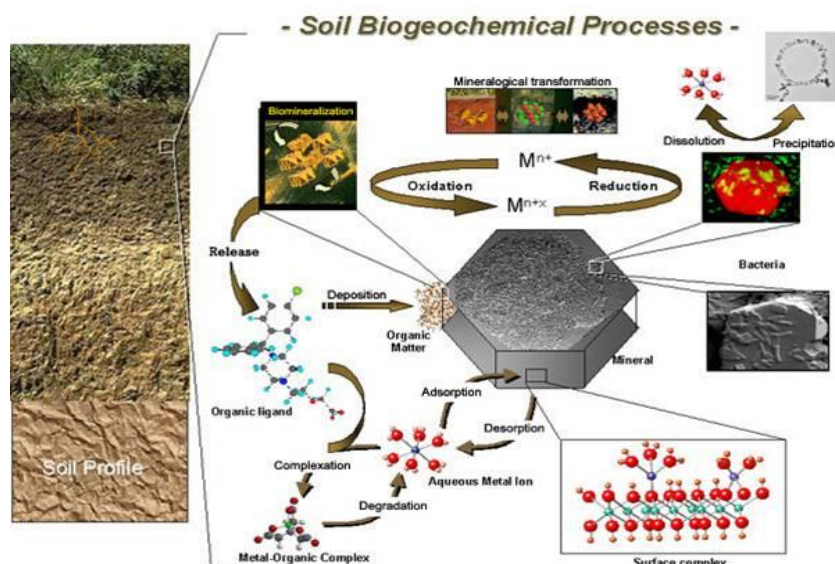


Figura 2.1: Reações químicas no solo, adaptada de (ESCL, PENNSTATE, 2014)

Os compostos minerais (M) do solo são resultado da decomposição química dos elementos constituintes das rochas ígneas, os minerais mais comuns contêm silício e oxigênio, constituindo o grupo de minerais denominados silicatos, que com a mistura de outros elementos como o ferro, alumínio, cálcio, magnésio forma vários derivados minerais como o quartzo e os feldspatos, que no seu processo de alteração mineral, dada por reações tais como adsorção /dessorção, a complexação, a polimerização, precipitação, dissolução e oxidação / redução, liberam a maioria dos nutrientes principais das plantas, e alguns casos permitem prever o destino e a toxicidade dos compostos do solo, para assim desenvolver a avaliação da sustentabilidade e estratégias de remediação.

A morfologia do solo compreende a descrição das características internas e externas do solo, incluindo a “anatomia do solo e o meio circundante” como a espessura, cor, textura, estrutura, porosidade, distribuição de raízes e transição entre os horizontes que formam o perfil do solo, constando também a drenagem, vegetação, erosão e uso atual. Esta caracterização é feita de acordo com a metodologia descrita no “Manual de descrição e coleta de solo no campo” editado pela (SBCS e EMBRAPA, 2016).

O solo é um corpo tridimensional, que ocupa uma seção definida da paisagem. As características próprias de cada solo podem ser analisadas e descritas no perfil do solo, que é a seção vertical que se estende da superfície até o material que lhe deu origem, com dimensão suficiente para observar a variação das características. Na Figura 2.2 ilustra se o perfil do solo e seus diferentes horizontes.

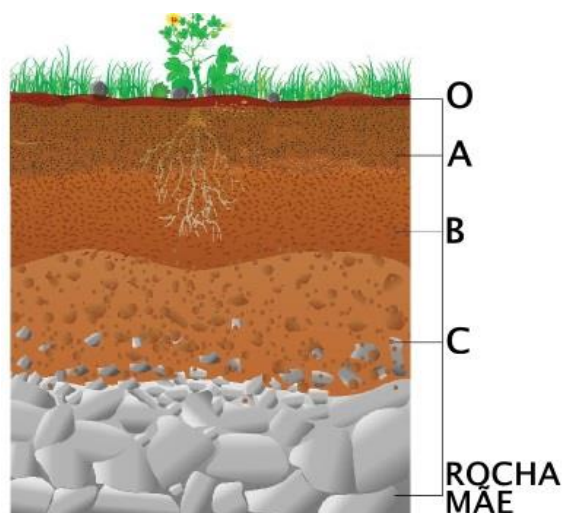


Figura 2.2: Perfil com horizontes do solo, adaptado de (PENA, Rodolfo, 2014)

Observando o perfil de um solo, verifica-se que ele apresenta uma sucessão de camadas mais ou menos paralelas à superfície, denominadas horizontes, diferenciadas entre si pela espessura, cor, distribuição e arranjo das partículas sólidas e poros, pela distribuição de raízes e por outras características.

Num primeiro estágio, resulta na formação de uma camada de material mineral, rico em matéria orgânica, portanto mais escuro, denominado horizonte A. Ali se desenvolvem a maior parte das raízes das plantas e outros organismos vivos que incorporam material orgânico ao mesmo; daí a importância de se tomar cuidado no manejo do solo, para que as raízes não sejam danificadas. Por ser esse horizonte normalmente trabalhado, ele é denominado de camada arável.

Na camada superficial do solo, sobre o horizonte A ocorre deposição de resíduos vegetais e/ou animais, mais ou menos decompostos, originando um horizonte orgânico que em condições de boa drenagem é denominado de horizonte O.

Abaixo do horizonte A, pode se formar uma camada mineral pobre em material orgânico e enriquecida em argila, chamado horizonte B ou subsolo. Plantas com raízes profundas também podem atingir esse horizonte e retirar água e nutrientes. Na maioria das vezes, o horizonte B é mais avermelhado ou amarelado que o horizonte A. O conjunto de horizontes A e B denomina-se solum, que pode ser definido como a parte do solo que sofre a influência das plantas e animais.

Abaixo do horizonte B pode ocorrer uma camada de material mineral não consolidado, ainda com partes da rocha, e parcialmente alterado, onde as

características dos horizontes A e B estão ausentes. Esta parte do perfil é denominada horizonte C, pode ou não corresponder ao material de origem e formação do solo.

E por último, se ainda estiver presente, o substrato rochoso não alterado, sobre o qual se encontra o perfil do solo e do qual pode ou não ser proveniente, é designado pela letra R.

As camadas superficiais do solo (horizonte O e A), são a mais importante já possuem algumas características e propriedades físico químicas que favorecem à fertilidade do solo, como o conteúdo de material mineral e orgânica, a capacidade de troca de cátions, e o pH, que dão ao solo a possibilidade de reter o não alguns cátions e nutrientes para benefício no crescimento das plantas.

- Material mineral e orgânico: a massa de solo possui duas frações, uma mineral e outra orgânica. A fração mineral fornece nutrientes as plantas de forma mais lenta, enquanto na orgânica, estão prontamente disponíveis. A fração orgânica se concentra nas camadas superficiais do solo pela decomposição da vegetação em sua superfície, enquanto nas camadas mais profundas, está fração é reduzida. Outro aspecto importante é que a fração orgânica do solo é responsável por armazenar carbono, um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa e aquecimento global.

O teor de matéria orgânica (ou conteúdo de húmus) varia entre os diferentes tipos de solos, oscilando desde menos de 1 % em solos de deserto, até altas 100% em solos orgânicos (OLIVEIRA, 1992). A estrutura química da matéria orgânica, contem grupos carboxílicos e fenólicos, que influem na formação de ligações entre cátions que compõem o solo. A figura 2.3 ilustra a composição estrutural do complexo orgânico do solo.

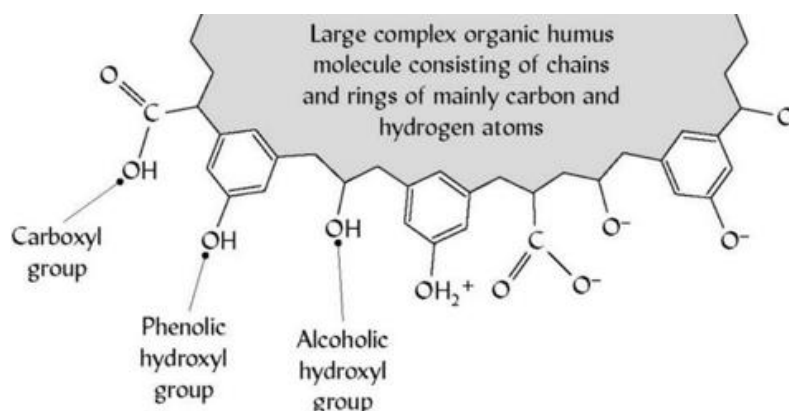


Figura 2.3: composição estrutural da matéria orgânica do solo (húmus), adaptada de (Soils and CTC-ppt presentation, 2016)

Como se observa na figura 2.4, a matéria orgânica do solo, quase em sua totalidade é formada por cargas negativas oriundas dos grupos carboxílicos e fenólicos, mais não elimina a possibilidade de ocorrer em certos solos, uma predominância de cargas positivas, o que contribui para um balanço final de cargas nas camadas superiores do solo. (SPARKS, 1995). Dita composição contribui na interação da matéria orgânica e os cátions metálicos do solo, por exemplo na protonação dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e manganês, e atuam primordialmente em condições de pH extremamente baixo (LIANG, 2006).

- Capacidade de troca de cátions (CTC): representa a medida do poder de adsorção e troca de cátions do solo. A CTC é, numericamente, a quantidade de cátions que um solo é capaz de reter por unidade de peso. Constitui-se numa propriedade fundamental para a caracterização do solo e avaliação de seu potencial agrícola. A CTC pode ser estimada somando-se as quantidades trocáveis dos cátions cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^{+}), sódio (Na^{+}), alumínio (Al^{3+}) e hidrogênio (H^{+}), os quais são normalmente determinados nas análises químicas das partículas microscópicas do solo (fração argila e matéria orgânica). A importância da CTC refere-se não só a retenção de cátions, mas também da água, além de ter direta relação com o manejo da capa orgânica e consistência do solo. A figura 2.4 ilustra a influência da composição orgânica, na CTC do solo.

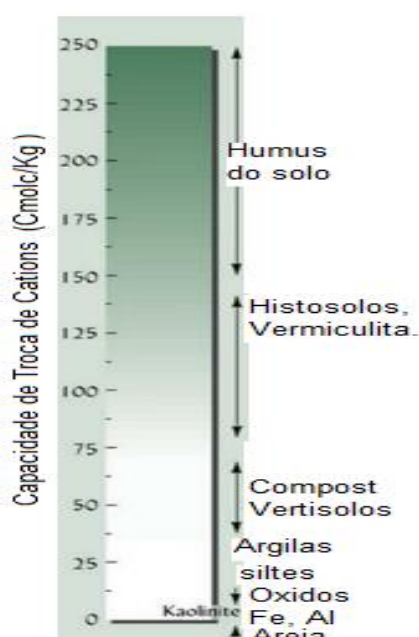


Figura 2.4: influência da composição do solo na CTC, adaptada de (Soils and CTC-ppt presentation, 2016)

A figura anterior mostra a relação entre o conteúdo de matéria orgânica, e sua influência na CTC, dentro da composição do solo, indicando que com aumento da M.O, contribui no aumento ou estabilidade da CTC, e intercede na retenção de cátions, os quais, irão tornar-se disponíveis às plantas (LIANG, 2006). A CTC do solo, além de ser influenciada pelo material mineral, e matéria orgânica, também é fortemente alterada pelo pH do meio, pela dissociação dos radicais e trocas de cátions com o H^+ dos grupos funcionais orgânicos (SPARKS, 1995).

- A acidez do solo: Acidez é a concentração de íons hidrogênio em uma solução ou suspensão qualquer. A unidade básica de medida da acidez é o pH, que é o logaritmo inverso da concentração de H^+ na solução ($pH = \log 1/[H^+]$). A escala de pH varia de zero a 14, sendo o pH 7,0 a neutralidade. Soluções com pH menor que 7,0 são consideradas ácidas e as com pH maior são consideradas básicas. A maioria das plantas tem melhor desempenho em um solo que é ligeiramente ácido a neutro (pH 6 - 7) (SILBER, 2010). Na figura 2.5 ilustra se a influência do pH, na composição química do solo.

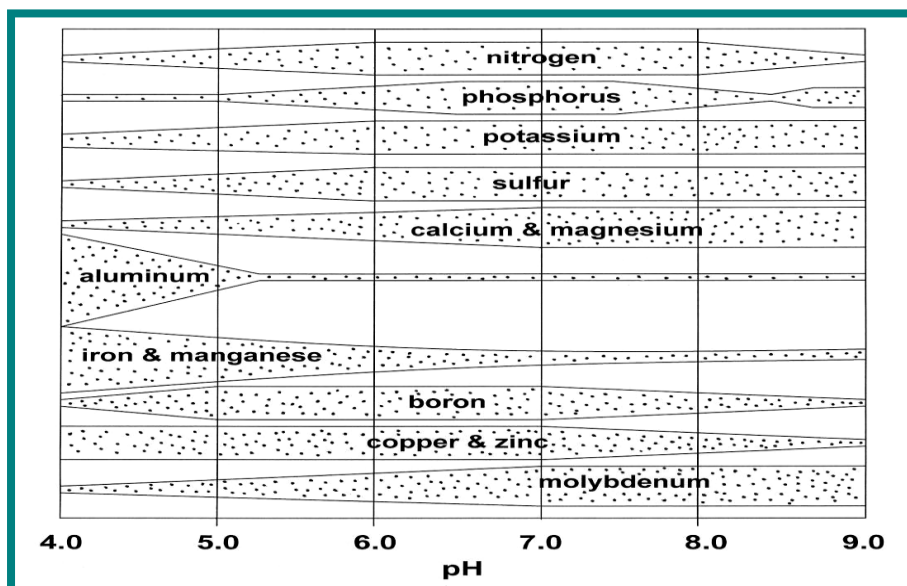


Figura 2.5: influência do pH na quantidade de Al, macro e micronutrientes do solo, adaptada de (Soils and CTC-ppt presentation, 2016)

O pH influi na diminuição ou aumento de da quantidade de alguns elementos químicos, que compõem o solo, no que se refere para solos ácidos com $pH < 5,5$, podem sofrer deficiência de nutrientes catiônicos, como cálcio, magnésio e sódio, além disso o nível de ferro, manganês e alumínio aumentam consideravelmente.

O processo natural de acidificação do solo é muitas vezes intensificado por práticas agrícolas, pela mineração e por práticas de descarte de resíduos (FOY,

1978; RAO, 1993). No que se refere aos efeitos da agricultura, pode-se salientar que todos resíduos de plantas orgânicas, fertilizantes a base de nitrogênio-fósforo-potássio e materiais nitrogenados são fontes de acidez (JONES, 1979; BOHNEN, 1995). Na figura 2.6 ilustra se a interação dos cátions do solo, já que com influência da liberação de íons H^+ , contribuem na acidificação do solo e posteriores afetações com a raiz da planta.

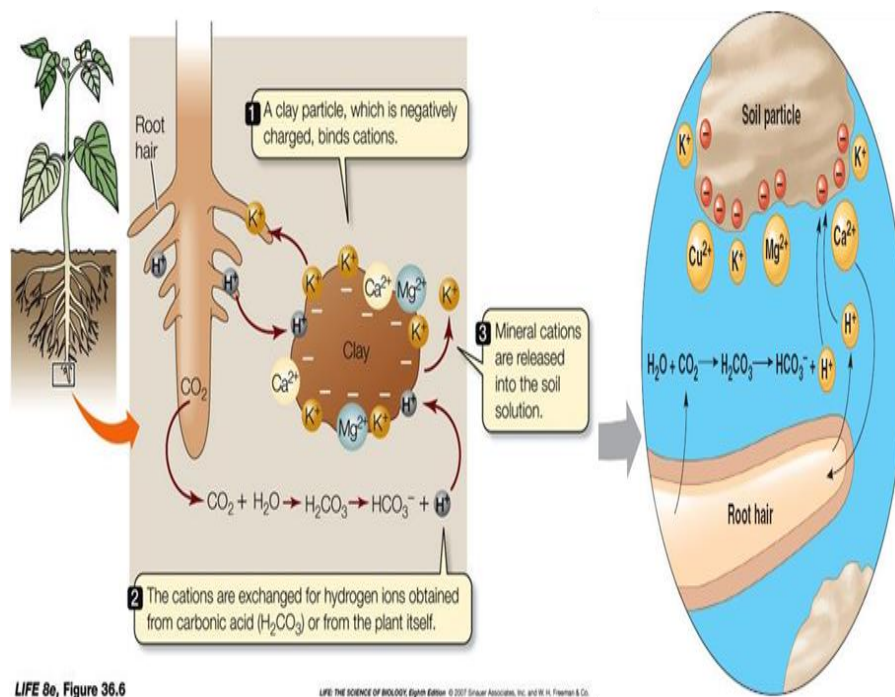


Figura 2.6. Interação do solo e os cátions, adaptado de (Agricultural Blog, Grab n`grow, 2016)

Em solos tropicais e subtropicais úmidos, com altas precipitações pluviométricas, nutrientes solúveis como cálcio, magnésio, potássio e outros elementos básicos são lixiviados. Quando a remoção de cátions básicos é maior que sua taxa de liberação pelas intempéries, o pH do solo diminui. A mineralização da matéria orgânica por microrganismos do solo resulta na liberação de nitrato e hidrogênio (H^+), ocasionando a diminuição do pH. Na maioria dos casos, em pH baixo, o íon (H^+) atua sobre os minerais liberando íons alumínio (Al^{3+}) que ficam predominantemente retidos pelas cargas negativas das partículas de argila do solo, em equilíbrio com o Al^{3+} em solução. Assim, a quantidade de Al^{3+} em solução aumenta com a acidez do solo afetando as raízes das plantas e posterior desenvolvimento vegetal (BOHNEN, 1995).

A CTC do solo, também é fortemente alterada pelo pH do meio. Este efeito é, principalmente, decorrente da dissociação dos radicais orgânicos (carboxila,

fenol ou hidroxila), dado que, a matéria orgânica beneficia a adsorção de cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} e $\text{NH}_4^{+/-}$ cátions comumente permutáveis) mediante trocas com o H^{+} dos grupos funcionais orgânicos (SPARKS, 1995). Assim, à medida que se aumenta o pH, a carga negativa cresce e a carga positiva diminui devido a um aumento na ionização dos grupos ácidos o que diminui a adição de prótons para os grupos básicos. A mudança oposta seria de esperar, quando o pH diminui.

O elemento que apresenta um dos maiores problemas e restrições na produção agrícola maiormente toxico para as plantas é o alumínio, dito elemento é influenciado pelo pH do meio, que na sua forma livre Al^{+3} é considerado um dos elementos maiormente toxico que interferem no desenvolvimento vegetal, especialmente em solos ácidos. Com o intemperismo, os íons alumínio dos minerais primários vão sendo liberados e, devido a sua alta reatividade, reagem com a solução do solo, formando hidróxido de alumínio (precipitado) e íons hidrogênio, conforme a reação: $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^{+}$, que é praticamente instantânea quando o alumínio está na solução do solo, embora não seja um ácido, por gerar H^{+} rapidamente ele é considerado como tal. Por isso, convencionou-se dizer que a acidez do solo é composta por H^{+} e Al^{3+} . Daqui a importância de estudar os cátions que compõem o solo e suas possíveis formas de neutralização, para o benefício das atividades agrícolas.

2.1.1.1. Presença do alumínio.

O Al é o metal mais abundante da crosta da terra (HANG, 1984), e ocorre em diferentes formas no solo já que possui uma química complexa. O solo possui mais alumínio quanto maior for o teor em argila, quando a argila se decompõe, o Al se hidrolisa em solução, ocorrendo a liberação da espécie trivalente Al^{+3} , predominando em condições ácidas ($\text{pH} < 5,0$), assim produzido pode permanecer na superfície, na forma trocável (deslocando H^{+} dos sítios de adsorção do solo) ou passar para a solução do solo. Enquanto que as espécies de hidróxido, $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ são formadas quando o pH aumenta. Em pH próximos da neutralidade ocorre a fase sólida $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ predomina em condições alcalinas. Muitos destes cátions de Al monoméricos ligam-se a ligantes orgânicos e inorgânicos como fosfatos PO_x^{-} , sulfatos SO_x , ácidos orgânicos, proteínas e lipídios (DELHAIZE & RYAN, 1995).

Em decorrência desta complexidade química, a fito toxicidade dos diferentes tipos de Al não está totalmente esclarecida. A Espécie trivalente, Al^{3+} é

comprovadamente tóxico, assim como outros cátions (KINRAIDE, 1991). Entre as espécies de Al mononucleares, complexos de Al com SO_4^{2-} (KINRAIDE & PARKER, 1987; WRIGHT, 1989) e ligantes orgânicos (HUE, 1986) são considerados não-tóxicos ou com baixa toxicidade.

O estudo do alumínio parte da dificuldade nos processos que ocorrem nas plantas, decorrentes da ação tóxica deste metal. O Al^{3+} é um dos componentes mais importantes da acidez do solo porque reage com a água, liberando íons H^+ , observada maiormente em pH ácidos $< 5,5$, que por sua vez, se o Al^{3+} for absorvido, pode alterar a fisiologia e a morfologia das plantas cultivadas, o contrário ocorre em solos com pH acima de 5,5, o Al encontra-se em formas precipitadas geralmente não são tóxicas (JONES, 1979; BOHNEN, 1995).

Muitos estudos têm mostrado que a inibição do crescimento da raiz é o sintoma visível mais rápido da toxicidade do Al em plantas, o que resulta na redução e em danos do sistema radicular, podendo conduzir à deficiência mineral e estresse hídrico (DEGENHARDT, 1998). A redução do crescimento da parte aérea da planta ocorre num momento posterior (RYAN, 1993; JONES & KOCHIAN, 1995) e parece ser uma consequência dos danos que ocorrem na raiz (MATSUMOTO, 1976). A figura 2.7 ilustra a influência da toxicidade do Al no crescimento da raiz de uma planta.



Figura 2.7: Toxicidades do Al na raiz da planta, adaptado de (DAF, Austrália, 2016)

A figura anterior, ilustra a diferença na influência da quantidade do alumínio, na raiz de uma planta de feijão, mostrando na parte A) uma raiz normal, sem ter sido afetada pela concentração do alumínio, e na parte B) a influência de duas concentrações de Al, que contribuem que a raiz não cresça bem, e tenha déficit de suas prolongações.

Está bem documentado, que o Al gera efeitos até o nível celular, já que por ser um ligante metálico com preferência por doadores de oxigênio e alta afinidade

por grupos carboxila, se liga principalmente aos componentes da parede celular produzindo inibição da mitose nas células das raízes das plantas (LAZOF, 1994). Na maioria dos casos o Al interfere no desenvolvimento da população de micro-organismos que são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, alterando o desenvolvimento vegetal, devido à solubilidade e adsorção dos elementos dentro da raiz das plantas, sendo assim o principal efeito mais visível na sensibilidade da planta ao inibir o crescimento da raiz, consequentemente ocorrendo algumas modificações morfológicas e fisiológicas (ZHANG & TAYLOR, 1991).

2.1.2. Técnicas de Condicionamento do solo

Existem algumas condições do solo que se devem ter em conta para ter um bom funcionamento da atividade agrícola e ter um apropriado desenvolvimento vegetal. Ditas condições já foram mencionadas anteriormente, como o nível de acidez, a interação dos cátions entre a camada orgânica e as plantas, e tolerância sob alguns contaminantes para manter principalmente a fertilidade dos cultivos.

Quando os solos são pobres em nutrientes matéria orgânica, necessitam de adaptações para manter os cultivos e obter um bom funcionamento na agricultura. Nesse sentido, várias técnicas agrícolas foram desenvolvidas para alterar o solo e adequá-lo para as plantações.

O Brasil, por estar sob zona amazônica e ter clima tropical, sofre com as chuvas e altas temperaturas intensas o ano inteiro e, por isso, possui solos mais velhos e, sendo assim, mais ácidos (Cochrane, 1991) e para manter o controle de ditas condições existem um conjunto de técnicas, práticas e procedimentos para o condicionamento de solos, e manter a fertilidade dos cultivos, que consistem na aplicação de uma série de processos e substâncias que visem melhorar o desempenho no desenvolvimento de plantas cultivadas, além da atenuação ou correção do impacto de agentes contaminantes bem como evitar a expansão da contaminação e garantir a funcionalidade do ecossistema, (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000). Para isso, é necessário identificar, algumas das diferentes técnicas do condicionamento, que apresentam maior uso e eficiência na atualidade.

2.1.2.1. Fertilização do solo

A correção da fertilidade dos solos é um dos fatores que mais contribuem para o aumento da produtividade agrícola. Uma agricultura sustentável exige o

uso de fertilizantes e corretivos em quantidades adequadas, a fim de atender a critérios racionais que permitam conciliar o resultado econômico positivo com a preservação dos recursos naturais com a expressão máxima do potencial produtivo das culturas.

Os compostos mais utilizados em programas de correção de áreas degradadas e fertilização do solo incluem, dentre outros, vários materiais bio-mássicos orgânicos como esterco animal, resíduo vegetal, compostos de lixo, torta de mamona, “húmus de minhoca”, lodo de esgoto, e fertilizantes inorgânicos como os fosfatados e nitrogenados etc. Tais variedades de materiais apresentam entre si algumas características variáveis como, por exemplo, os teores de carbono orgânico e nutrientes, custo possível presença de constituintes patogênicos, rápida degradação e em alguns casos, elevados teores de metais tóxicos (caso específico de alguns lodos de esgoto) (SANTOS, 2005). É por isso que na fertilização do solo existem dois tipos de técnicas que são as mais utilizadas na agricultura as quais são:

- Adubação orgânica

A adubação orgânica consiste na aplicação de substâncias naturais para manter e fomentar a fertilidade dos solos e proteger o meio ambiente. Na adubação orgânica se utilizam restos vegetais em decomposição e esterco de animais. Estes estercos são constituídos por fezes e urina que são ricos em nutrientes como nitrogênio N, fósforo P, e potássio K e devem ser misturados com palha ou restos vegetais ricos em carbono.

A compostagem é uma prática fácil, rápida, economicamente viável de se diminuir o gasto de fertilizantes químicos e também ecologicamente correta por aproveitar e transformar os restos vegetais, em um adubo orgânico de boa qualidade para aplicar nas culturas, chamado composto. A compostagem é um processo de reciclagem dos resíduos orgânicos, desenvolvido por diversos microrganismos do solo, onde se decompõem os restos orgânicos (vegetais e animais) em matéria orgânica. Esse processo de compostagem é dividido em duas fases: a primeira, é a degradação do material vegetal e a segunda, de maturação ou cura, onde ocorre a humificação ou (transformação) da matéria orgânica.

A prática da adubação depende de fatores agronômicos, econômicos e ambientais, de forma a conciliar maior eficiência dos fertilizantes, maior renda líquida ao produtor e menor risco de impacto ambiental. Em alguns casos o adubo

orgânico os nutrientes encontram-se menos concentrados, ou seja, há necessidade de se aplicar maior volume (quantidade) de esterco em relação ao adubo mineral. Desta maneira, a adubação inorgânica pode ser substituída pela orgânica. Nessa situação, o uso racional da adubação é fundamental para aumentar a eficiência de recuperação e a produtividade da cultura, bem como, para diminuir o custo de produção e os riscos de poluição ambiental.

- Adubação inorgânica

A adubação inorgânica consiste na aplicação de substâncias químicas e sintéticas para aumentar a capacidade produtiva dos solos e rendimento dos cultivos. Normalmente para corrigir o pH do solo, e suprir as necessidades dos nutrientes das plantas são usados fertilizantes químicos como o calcário, fertilizantes nitrogenados, fosfatados e potássicos, que dependendo das necessidades do solo consiste em adicionar substâncias cálcicas; ou fertilizantes com alto conteúdo de fosforo ou nitrogênio e potássio (chamados também de adubos inorgânicos), que são compostos químicos que buscam suprir as deficiências dos vegetais e manter o controle da acidez do solo.

Na adubação inorgânica ou mineral normalmente são utilizados os fertilizantes formulados quimicamente e industrializados como: uréia, superfosfatos, cloreto de potássio (KCl), fosfato monoamônio (MAP), fostato diamônio (DAP), formulados NPK. Os fertilizantes conhecidos como “NPK”, são uma mistura de outros adubos, que fornecem os nutrientes nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), que dependendo das necessidades do solo são absorvidos em maiores quantidades pelas plantas. A vantagem desse tipo de adubo é que, como os copostos NPK se apresentam na forma iônica, seus nutrientes são absorvidos pelas plantas com maior facilidade e o resultado é mais rápido. Além disso, os fertilizantes NPK, apresentam composição química definida e os orgânicos não; de modo que é possível realizar com eles cálculos precisos sobre a quantidade que se deve usar em cada caso.

Isso é extremamente importante, pois o uso excessivo de adubos inorgânicos pode causar desastres ambientais, como mudança na composição química do solo, tornando-o menos produtivo e, em longo prazo, causando danos ao ecossistema. É por isso que muitos ambientalistas defendem o uso dos adubos orgânicos ou tecnologias limpas no condicionamento do solo (Fogaça, 2016).

2.1.2.2 Uso de substancias húmicas e carvão vegetal

As Substâncias húmicas (SH), são substancias orgânicas de pequena massa molecular (Piccolo, 2002), podem desempenhar importante papel na biodisponibilidade de contaminantes especialmente metais em solos e, dessa maneira, contribuir para a amenização da toxidez às plantas (Kang, 2011). O carvão vegetal também chamado de (bio carvão ou biochar) também apresenta potencial para aplicação na correção e estabilização de áreas contaminadas, que é proveniente da carbonização de biomassas vegetais especialmente madeira (Carvalho, 1997).

A ideia da aplicabilidade de carvão vegetal no solo, surgiu de alguns estudos realizados no conteúdo de matéria orgânica dos solos amazônicos, descobrindo assim uma zona estratégica e muito fértil chamada as Terras Pretas de Índios (TPI), onde os solos possuem excelentes características, químicas, agrônômicas e ambientais que tem permanecido durante mais de 500 anos, diferenciando o assim dos solos das áreas circundantes (Novotny, 2009).

Os solos das TPI são caracterizados por sua alta fertilidade, alto conteúdo da fração orgânica, e elevado teor de carbono estável (de origem pirgenico) o que forneceu um modelo de solo adequado ao sequestro de carbono, além disso o material orgânico de origem pirogênico das TPI, possui grupos aromáticos condensados, que garantem sua resistência à degradação química e durabilidade por muitos anos (Lehmann, 2009).

O conhecimento das TPI vem possibilitando a busca de materiais pirigenicos e técnicas que visem mimetizar o solo através de práticas agrícolas (Novotny, 2009). Distingue-se as substâncias húmicas e o carvão vegetal entre outros materiais similares pelo fato de ser produzido com a intenção de aplicação como condicionador de solos (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Atualmente as pesquisas indicam que as substancias húmicas e o carvão vegetal se apresenta como bons materiais para o alcance de um solo segundo o modelo das TPI, pois apresentam características similares, como sua elevada recalcitrância, além de ser um material adsorvente, pode ter potencial apto para a retenção de água e nutrientes, a remoção de contaminantes, e alto potencial global de sequestro de CO₂ atmosférico (Lehmann, 2009).

Na produção seja de substancias húmicas ou de carvão vegetal se tem se ter em conta que suas características mudam dependendo do material de origem,

naturalmente nos casos de resíduos de processamento do café gera um carvão rico em nutrientes como o potássio, e os esterco de galinha, ricos em Nitrogênio, fósforo e Cálcio (Lehmann, 2009). Outras biomassas como os resíduos culturais de milho, soja, amendoim e o bagaço de cana-de-açúcar originam biocarvões com maior capacidade de troca catiônica (CTC). Resíduos lignocelulósicos como serragem, e casca de eucalipto, por sua vez, resultam na produção de biocarvões com maior teor de C para sequestro no solo ((YUAN, 2011) e com boa capacidade de retenção de água disponível (PEREIRA, 2012).

Sabe-se que a aplicação de substâncias húmicas e de carvão vegetal melhora os parâmetros físicos e químicos do solo e por consequência o desenvolvimento da planta e do sistema radicular. As substâncias húmicas e o carvão tratando-se de materiais orgânicos tem a capacidade de manter ou aumentar o pH, o que reforça a capacidade do carvão em reduzir a acidez do solo, além de melhorar a capacidade de troca de cátions do solo, apresentar grande capacidade de retenção de água e nutrientes, além disso o carvão melhora as relações entre solo e os microrganismos, favorecendo a sua melhor estruturação e fertilidade (PAZ, 2010).

2.2 Carvão vegetal

O carvão vegetal é um material orgânico obtido pela queima controlada de materiais bio mássicos especialmente a madeira, anualmente no Brasil são produzidos em torno de 5 a 10 milhões de toneladas de carvão vegetal, gerando uma boa estratégia econômica, sendo assim Brasil o maior produtor de carvão vegetal tendo cerca de 38,5% da produção mundial (IBA, 2016). Além disso fontes importantes de biomassa residual nas cadeias da agro energia como são: o bagaço de cana perto de 40 milhões ton/ano na safra 2016/17 (Economia e emprego; Portal Brasil, 2016), casca de café e laranja e alguns resíduos orgânicos domésticos, são também usadas na produção de carvão vegetal etc.

As características do carvão vegetal mudam segundo o material de origem, composição e temperatura de obtenção. Normalmente as temperaturas de geração variam de 300 ao 800 °C, e o carvão pode ter elevado ou baixo teor de carbono concentrado por efeito do processo aquecimento, e apresentar variação no teor de nitrogênio, o que resulta em uma elevada relação C: N, além de ter existência de cinzas, que são formadas por elementos minerais. Temperaturas acima dos 500 °C tiram todos os compostos voláteis e umidade da biomassa,

gerando assim um material muito poroso com vários espaços vazios na sua superfície.

Estruturalmente, o carvão tem uma grande semelhança entre os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos, caracterizados por ter grupos funcionais carboxílicos e fenólicos e baixa massa molecular. Na figura 2.8 ilustra se a micro morfologia e composição química de fragmentos do carvão.

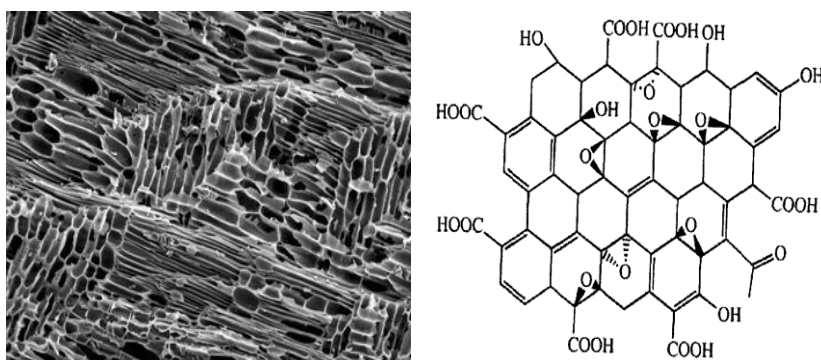


Figura 2.8: Desenho esquemático adaptado de (Stevenson, 1986, Pinto et al., 2013) mostrando: micro morfologia e composição eletrônica de fragmentos do carvão vegetal.

Observa se na figura anterior que o Carvão vegetal (CV) apresenta uma estrutura porosa, lamelar, de aspecto quase grafitico, sendo assim aproximadamente o 70 ao 80% do volume do CV é formado por poros. Além disso quimicamente o carvão é formado por grupo funcionais carboxílicos e fenólicos, possuindo uma estrutura policíclica aromática com alto grau de condensação (PINTO, 2013).

No contexto, de usar biomassa residual para a produção do carvão vegetal (biochar) é uma tecnologia considerada “ganha-ganha-ganha”: ganha o ambiente por substituir uma matriz energética não-renovável por bioenergia, por reciclar seus resíduos e por aumentar os estoques de carbono estável no solo, ganha a economia pelo aumento da produtividade das lavouras, além do uso de carvão em programas de condicionamento e estabilização de áreas contaminadas e redução no uso de fertilizantes químicos.(Maia,2010). É por isso que o bagaço de cana, pode ser uma boa opção para a produção do carvão vegetal, já que dito material orgânico, tem características favoráveis como elevada porosidade, altos teores de grupos funcionais (carboxílico e fenólico) e pode gerar muitos benefícios para o meio ambiente (SANTOS, 2005).

2.2.1 Tecnologia de obtenção: pirolise

A pirolise consiste no processo de degradação da composição dos materiais orgânicos (biomassa) pela ação térmica, num ambiente na ausência de oxigênio. Dentro do processo ocorre a ruptura molecular de um determinado composto, originando a quebra de ligações entre átomos do material constituinte (carbono, oxigênio e hidrogênio, gerando assim outros compostos além do carbono puro (PATURAU J, 1969; PANSWIN A, 1980).

Este processo é bastante utilizado pela indústria petroquímica e na fabricação de carvão vegetal, carvão ativado, e fibras de carbono. Análises mostram que o rendimento da produção de carvão, decresce com aumento da temperatura final de carbonização, e incrementa se a quantidade de carbono fixo. Exemplificando, encontra-se usualmente para o eucalipto, carbonizado convencionalmente, valores de rendimento em carvão próximos a 34 %. No bagaço de cana, varia entre 9 a 15 %, aproximadamente. Tais características em importante função quanto ao nível de formação de poros no material (GOMEZ P, 1980; NASAR M, 1996; FUWAPE J, A, 1996).

Outra aplicação da pirólise se dá no tratamento de biomassa residual e lixo. O processo é autossustentável sob o ponto de vista energético, e econômico pois, a decomposição química pelo calor na ausência de oxigênio, produz mais energia do que consome.

2.2.1.1 Mecanismos de processo pirolítico - degradação da celulose, hemicelulose e lignina

A biomassa é uma mistura complexa de polímeros naturais, tais como celulose e hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à grande variabilidade da proporção destes componentes nas diferentes espécies vegetais. Por exemplo, a madeira de coníferas (pinus, araucária, ciprestes, etc) em médias possuem cerca de 42% de celulose, 28% de lignina e 25% de hemicelulose. Já as folhosas, como o eucalipto, em média apresentam 45% de celulose, 20% de lignina e 30% de hemicelulose. Espécies herbáceas como a cana (bagaço), em geral apresentam menor teor de lignina do que as arbóreas (GOMEZ, P, 1980).

Pesquisas mostram o mecanismo de decomposição visando carbonização (GOMEZ, P, 1980; RAVEENDRAN K, 1996; AGANDA, A, 1997), que consiste em

três estágios principais, sendo o primeiro e segundo endotérmico, envolvendo aquecimento sensível, perda de umidade e decomposições preliminares, e o terceiro e último de natureza exotérmica, como ilustrado na figura 2.9. O fim da carbonização é de difícil precisão. Procura-se atingir um estágio que corresponda ao “puro carbono”, contudo, tal estágio é arbitrário, pois o processo está atrelado à matéria-prima precursora, sendo a quantificação relacionada ao nível de carbonização atingido inviável, pois a quantidade de heteroátomos vem situar-se, progressivamente, abaixo da capacidade de análise química (OBERLIN, A, 1984).

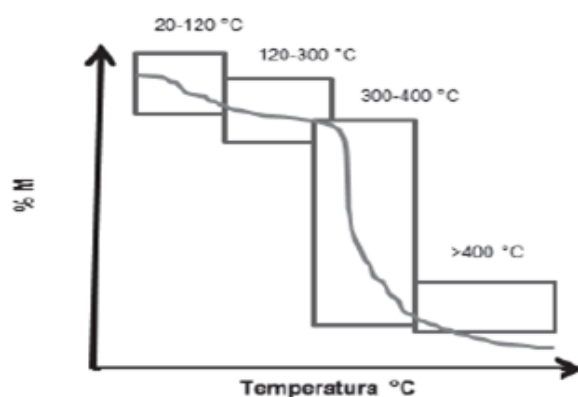


Figura 2.9 Decomposição térmica da biomassa, adaptada de (OBERLIN, A, 1984)

De acordo com a figura 2.9 na decomposição de biomassa tem-se uma primeira etapa até 120 °C onde ocorre a perda de toda a umidade da biomassa, na segunda etapa ocorre de 120 até 280 °C aproximadamente, prevalece a decomposição da hemicelulósica, podendo gerar gases CO e CO₂, além de outros vapores, entre 280 e 230 °C, a celulose decompõe-se rapidamente, e uma terceira e quarta etapa onde a lignina experimenta alterações em sua estrutura, acima de 400 °C. esta etapa ao contrário das outras, é exotérmica, não precisando por tanto aquecimento exterior, sendo estabilizada a temperatura ao alcançar uma faixa de aproximadamente 500 °C.

2.2.2 Carvão vegetal funcionalizado

A fórmula teórica da obtenção de carvão vegetal normalmente pode ser descrita como: Biomassa (100%)+Calor= Carvão (33%) + gases condensáveis (42%)+ gases não condensáveis (25%), mais dependendo do tipo e composição da biomassa, e temperatura de obtenção estas condições podem mudar (Oliveira et al,1982).

No processo de obtenção de carvão ativado e/ou funcionalizado, o componente mais importante em termos de rendimento de CV é a lignina, cuja estrutura é mostrada na figura 2.10. Já que durante o processo de pirolise ocorrem duas reações competitivas (Oliveira et al,1982):

- a. Reação de formação do carvão: parte da estrutura fenil da lignina é modificada favorecendo reações de condensação aromática, formando feixes de anéis aromáticos ricos em ligações difenila e éter. Acima de 450-500 °C podem ser detectadas microrregiões “grafitizadas” que permanecem como resíduo (carvão).
- b. Formação de alcatrão: partes da estrutura da lignina são recombinadas e arrastadas sob a forma de micro gotículas originando o alcatrão, constituído por fenóis simples.

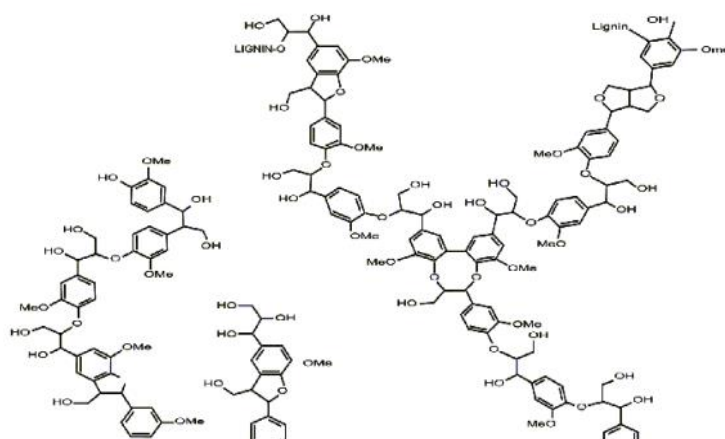


Figura 2.10: composição da lignina do carvão vegetal CV, modificado de (Stevenson, 1986).

O carvão pode apresentar grupos funcionais distintos, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonizas, faz com que as moléculas do carvão assumam um comportamento poli eletrolítico e atuem como agentes complexantes de vários contaminantes (ROSA e ROCHA, 2003). Dependendo da finalidade do CV, existem vários procedimentos para mudar a estrutura do CV, entre eles a ativação com fluxo de água, e ativação com alguns ácidos (HNO_3 e H_2SO_3), para que assim seja um melhor ligante ou adsorvente de íons metálicos (ROCHA e ROSA, 2003), além de adsorverem diversos poluentes orgânicos, como pesticidas, diminuindo a toxidez desses materiais no ambiente.

O processo de funcionalização com HNO_3 , melhora a composição e estrutura química da biomassa carbonosa conferindo a ele uma grande persistência no solo, em virtude de suas propriedades físicas alguns trabalhos

sugerem que o Carvão Vegetal e as substancia húmicas tem um alto efeito no solo, aumentando sua capacidade de retenção de umidade e de nutrientes (Piccolo et al., 1997), além disso é um processo muito eficiente, fácil de realizar e com menor custo de operação.

2.2.2.1 Método de funcionalização (com HNO₃)

A funcionalização de materiais carbonosos tem sido um desafio químico. Existem diferentes processos para melhorar as características e condições do carvão como meio adsorvente ou filtrante, os ácidos fortes estão entre os agentes de funcionalização mais utilizados nos processos de ativação do carvão. O processo consiste em oxidar a superfície do carvão com agentes químicos ácidos, os quais contribui na modificação estrutural do carvão, favorecendo a formação de grupos carboxílicos, que podem ser a principal razão para ter uma baixa acidez, e alta CTC (NASSER et al., 2003). Além disso a oxidação visa aumentar o número de grupos funcionais contendo oxigênio.

Dentre os tratamentos oxidantes, o uso do ácido nítrico é o método mais amplamente empregado para aumentar a acidez total em um tratamento oxidante em base úmida. A funcionalização produz ligantes macromoleculares por reação com HNO₃. (Rota adaptada de Nasser & Hendawy, 2003 e Fukamachi, 2007) além disso é capaz de produzir modificações nas várias funções nitrogenadas que supostamente existiam previamente no material. No entanto, a área superficial pode diminuir por causa da modificação química. (SHIM et al., 2001). Dita oxidação favorece a interação com alguns metais e compostos inorgânicos, e o produto da oxidação seria o carvão ativado para tratamento de efluentes e alguns outros autores chamam de biocarvão para o condicionamento de solos, contribuindo no aumento das características que favorecem a fertilidade como o pH e a CTC. (LEHMANN et al., 2005).

2.2.3. Aplicações de carvão vegetal, na remoção metais, (uma contribuição no condicionamento e diminuição de Alumínio livre no solo).

Os carvões podem converter formas solúveis de metais para formas geoquimicamente mais estáveis resultando em uma redução da biodisponibilidade e toxidez desses elementos para as plantas, propiciando, em muitos casos, uma imobilização durável e efetiva (SANTOS et al., 2007; ACCIOLY et al., 2004). A complexação de íons metálicos pelo carvão pode reduzir a atividade desses elementos na solução do solo atenuando sua capacidade de produzir efeitos

tóxicos ou de contaminar águas superficiais e subterrâneas. Santos (2005) avaliando o comportamento químico do Cd e Zn presentes no resíduo de uma usina produtora de metal primário zinco, após tratamentos com dois amenizantes (resíduo industrial alcalino de silicato de cálcio e um resíduo orgânico (cinzas do carvão), concluiu que o aumento do pH e a adição de matéria orgânica causaram redução na biodisponibilidade de Zn e Cd pela associação desses elementos a frações químicas mais estáveis no resíduo estudado.

Janos et al. (2010) estudou seis tipos de amenizantes (dois carvões vegetais, com alto conteúdo de ácido húmico; dois derivados de ácidos húmicos disponíveis comercialmente, humato de K e humato de Fe; e dois materiais inorgânicos, cinza e zeolita natural), na redução da disponibilidade de Cd, Cu, Pb, Zn e Al em um solo contaminado, avaliando a redistribuição dos metais nas frações do solo após a aplicação dos amenizantes. Concluíram que doses relativamente baixas dos amenizantes foram eficientes em alterar o fracionamento dos metais no solo em estudo. As substâncias carbonosas e húmicas podem servir como condicionadores e transportadores de metais tóxicos formando complexos estáveis, porém, solúveis, o que incrementa o seu transporte em águas (KURKOVÁ et al., 2004).

Clemente e Bernal (2006) avaliaram ácidos húmicos extraídos de um composto carbônico na amenização para remediação de dois solos (um ácido e um calcário) contaminados por metais, através do seu efeito na disponibilidade de metais pesados nos solos e sua estabilidade microbiana. Observaram que uma média de 95% do carbono orgânico oriundo dos ácidos húmicos foram resistentes a degradação microbiológica em ambos os solos. Assim o efeito dos ácidos húmicos sobre a disponibilidade de metais pode ser de longa duração, quando comparado a adição de compostos facilmente degradáveis. Em relação à disponibilidade de metais concluíram que as adições de ácidos húmicos causaram a imobilização de Zn e Pb no solo ácido e um ligeiro aumento de Zn, Cu e Pb no solo calcário.

Halim et al., (2003), estudaram a influência de material carbonoso e húmico na amenização de dois solos com pH distintos e a potencial disponibilidade de metais pesados para fito extração. Concluíram que a potencial disponibilidade ambiental de metais de um solo contaminado pode ser controlada pela aplicação de materiais carbonosos com alto conteúdo de substância húmica, pois apesar da diferença de pH dos dois solos (5,7 e 7,9) que pode ter diversificado a reatividade

do ácido húmico adicionado, a disponibilidade de metais foi geralmente reduzida.

O carvão é uma matéria sem atividade iônica em sua superfície, mas as cinzas que surgem por uma imperfeição do processo da pirólise, conferem às mesmas algumas propriedades químicas, além de favorecer a presença de potássio (K), sódio (Na), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg), cujas concentrações crescem de forma inversa aos tamanhos das frações do carvão, o que é atribuído ao aumento da superfície específica das frações menores, que retêm e liberam maior quantidade de minerais (cinzas) ao solo. Ditas qualidades conferem ao material a possibilidade de ser utilizado para reduzir a toxicidade de poluentes metálicos que possuam variação de espécie com respeito ao aumento do pH, além disso pode diminuir a quantidade de alumínio tóxico da solução do solo, assim como também melhorar a CTC e aeração e a capacidade de penetração das raízes no solo.

2.2.4 Aspectos gerais do fenômeno de adsorção em carvão

Adsorção é um fenômeno de superfície físico-químico de grande importância devido a suas múltiplas aplicações na indústria (VOLESKY, 2003). O processo adsorptivo trata-se de um fenômeno em que componentes de uma fase fluída, líquida ou gasosa, chamado de adsorvato, são transferidos para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), é reconhecido como o mais eficaz e promissor abordagem amplamente utilizado em processos de tratamento de águas residuais contendo metais pesados (BAKER, H, 2007; FOO, K. Y, 2010). Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2010; HOMEM, 2001). Existem dois tipos principais de adsorção: física e química (CAMARGO et al., 2005).

A adsorção física acontece quando a ligação é muito fraca, as interações são reversíveis, e o adsorvato só encontra-se ligado à superfície ao nível de forças de van der Waals (atração como as moléculas no estado líquido, que tornam-se fisicamente presas ao carvão), e não possui sítios específicos, não envolve a transferência de elétrons (DROGUETT, 1983).

A adsorção química acontece quando há uma interação do tipo químico, o sólido é iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, experimentam reordenamento e os orbitais mudam de forma, a ligação formada é forte, é

específica e existe transferência de elétrons. O adsorvato encontrasse ligado (por exemplo, ligação covalente) à superfície, por ligações químicas (MYERS,1999).

A adsorção em carvão pode ser medida ou quantificada através de isotermas, que são curvas de relações de equilíbrio, que descrevem como os adsorvatos interagem com os adsorventes a temperatura constante. A forma da isoterma fornece uma série de informações sobre as propriedades químicas e físicas do material adsorvente e sobre os rendimentos do processo de adsorção (FOO, K. Y,2010; YILDIRIM ERBIL, H,2006; CHRISTMANN, K.2012). Normalmente nos processos de adsorção em solução, a concentração vai decrescendo até alcançar um valor constante (equilíbrio). A capacidade de adsorção (Q_e) do adsorvente, variando a concentração inicial e mantendo a temperatura constante, pode ser calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a equação:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (\text{Eq: 2.1})$$

Onde C_0 e C_e são as concentrações em (mg.L⁻¹) no início e no final do equilíbrio, respectivamente, m representa a massa (g) do adsorvente e V o volume (L) da solução tratada (DOTTO *et al.*, 2011). Segundo a forma que a isoterma adquire, é uma ferramenta utilizada para conhecer o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente. (OLIVEIRA, 2011). Existem grande variedade de modelos de isotermas que são aplicados para descrever a adsorção dos cátions em carvão vegetal, entre os mais importantes tem-se: Langmuir, Freundlich (FOO, K.Y,2010, MORENO-CASTILLA 2004).

- **Modelo da isoterma de Langmuir:** Utilizado para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio (DORNELLAS, et al ,2000; WANG, 2005, LIU, 2006) baseia se em quatro suposições:

- 1) a adsorção é limitada a uma cobertura monocamada
- 2) a capacidade de uma molécula para ser adsorvido sobre um determinado local é independente da ocupação dos sítios vizinhos.
- 3) todos os sítios da superfície são iguais e só se pode acomodar uma molécula adsorvida,
- 4) toda a adsorção ocorre através do mesmo mecanismo

O modelo da isoterma de Langmuir está definido pela seguinte expressão:

$$q_e = \frac{q_{max} * K_{ads} * C_e}{1 + K_{ads} * C_e} \quad (\text{Eq: 2.2})$$

Onde:

q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio, (mg g⁻¹) (quantidade do soluto (cátion) adsorvido por unidade de massa do sorvente (CVf)).

q_{max} é a capacidade de captação máxima do adsorvente, (mg g⁻¹).

C_e é a concentração do soluto (cátion) no equilíbrio (remanescente na solução), (mg L⁻¹).

K_{ads} é a constante de adsorção no equilíbrio (constante de Langmuir), relacionada com a energia de adsorção (L mg⁻¹) .

Segundo esses gráficos, ao se formar uma reta, significa que o sistema segue a isoterma correspondente. Para obter os parâmetros dessa isoterma é necessário encontrar a equação da reta que melhor representa os pontos experimentais.

A equação do modelo de Langmuir reescrita na forma abaixo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{ads} * q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (\text{Eq: 2.3})$$

Representa uma relação linear de C_e/q versus C_e, cuja coeficiente angular é dado por 1/q_{max} e coeficiente linear igual a 1/(q_{max}*K_{ads}). O bom ajuste dos dados a este modelo indica que o processo de adsorção ocorre de forma uniforme, e em monocamada, sobre toda a superfície do carvão.

- **Modelo da isoterma de Freundlich:** utilizado o comportamento de sistemas adsorventes com uma superfície altamente heterogênea, o qual considera adsorção multicamada. É representado pela equação empírica (YILDIRIM ERBIL, H,2006):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Onde:

q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio, mg g⁻¹.

C_e é a concentração do cátion remanescente na solução no equilíbrio, mg L⁻¹.

K_f é a Constante de Freundlich, relativo à capacidade de adsorção do sólido, L g⁻¹.

1/n representa a intensidade de adsorção (adimensional).

O valor de n reflete o grau de heterogeneidade da superfície (n > 1 quando a isotérmica é favorável e n < 1 no caso de isotérmica desfavorável), (SHENG et al., 2010, NAMASIVAYAM, et al., 2011).

Segundo esses gráficos, ao se formar uma reta, significa que o sistema segue a isoterma correspondente. Para obter os parâmetros dessa isoterma frequentemente é necessário encontrar a equação da reta, aplicando logaritmos a ambos lados da equação, para a melhor representação dos pontos experimentais. A seguinte equação representa o modelo de Freundlich, reescrita na forma abaixo:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq: 2.5})$$

A representação gráfica de log q_e versus log C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a 1/n e a interseção como o eixo log q é igual log K_f. (FETTER, 1993). O bom ajuste dos dados a este modelo indica que no processo de adsorção ocorrem, formação de multicamadas de moléculas adsorvidas, sobre toda a superfície do adsorvente. No momento, a isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas de carvão ativado

3. MATERIAIS E METODOS

O presente trabalho expõe os materiais e a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho destacando o objetivo e particularidades de cada etapa. Inicialmente, foi desenvolvido um protocolo para a obtenção de carvão vegetal funcionalizada (CVf) a partir do bagaço de cana. Em seguida, o CVf foi utilizado em ensaios de retenção de alumínio livre, onde foram realizados testes de adsorção em meio aquoso, variando o pH da solução, a quantidade de CVf e concentração de Al. Assim foram identificadas as condições necessárias para a adsorção de Al ser mais efetiva sobre o CVf, finalmente avaliar o CVf obtido em um solo contaminado sinteticamente com Al, visando sua possível aplicação, e contribuição no condicionamento do solo.

3.1. Pirolise e funcionalização.

Amostras de bagaço de cana (BC), foram coletadas, de um lote de biomassa in natura, proveniente de uma finca, na região de Minas Gerais. Posteriormente a amostras de bagaço foram quarteadas e secas na estufa, depois o material foi triturado em moinho de almofariz com pistilo motorizado, sendo utilizado um material uniforme (< 5mm) na pirolise. O material foi caracterizado in natura por técnicas MED/EDS, e FTIR, e TGA.

A pirolise foi conduzida num ambiente livre de oxigênio, em um reator de aço, com capacidade para 60 gramas de bagaço seco, acoplado a um sistema de aquecimento e destilação para separação do produto, o reator foi inserido em uma manta aquecedora, permitindo a variação de temperatura de 25 a 600 °C. Na figura 3.1 se mostra o diagrama de fluxo para o procedimento da obtenção do carvão vegetal funcionalizado.

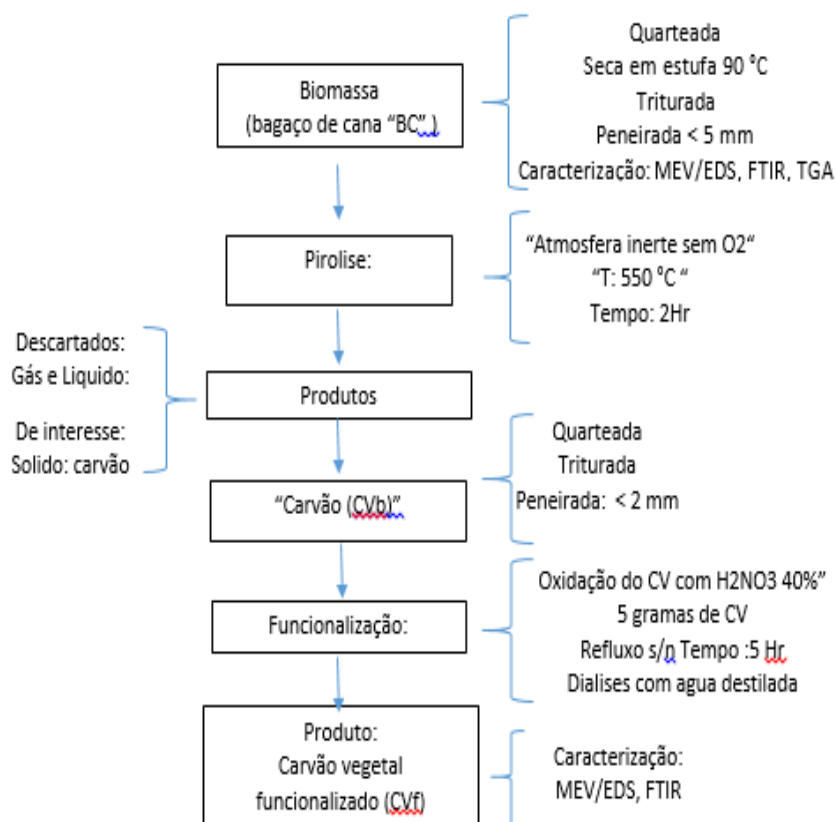


Figura 3.1: Fluxograma da obtenção do carvão vegetal funcionalizado (esta pesquisa)

Várias amostras de 40 g de bagaço secos e peneirado foram pirolisados a temperatura de 550°C, num tempo de 2 h. O acompanhamento cinético da pirolise foi realizada através de uso de uma balança acoplada ao reator, verificando a perda de massa com relação à temperatura de aquecimento, até obter peso constante do material. Após esta etapa de carbonização, amostras obtidas de carvão vegetal (CV) foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente, e depois macerado em almofariz, homogeneizado e peneirado a tamanho (<2 mm). Posteriormente o CV foi seca em estufa a 90°C até peso constante (5 horas). Para sua posterior caracterização. Na figura 3.2 se mostra o sistema de pirolise de bancada, para obtenção do carvão vegetal.



Figura 3.2: sistema de pirolise de bancada, A) Biomassa: bagaço de cana de açúcar, B) produto: carvão vegetal.

A funcionalização ou oxidação da amostra foi realizada segundo a metodologia de (Trompowsky, 2005) empregando-se 5g de carvão seco e 200 ml de ácido nítrico (HNO_3) 40% (v/v). Para ativação, o carvão já peneirado foi mantido em refluxo no equipamento soxlet na presença de HNO_3 , por 4 h contabilizadas após ebulição, e a seguir foi mantida em temperatura ambiente permanecendo em repouso por 12 h. A filtragem foi realizada a vácuo utilizando papel filtro faixa azul. O material sólido foi transferido para béquers e submetidas à diálise com água deionizada em recipiente coletivo (Barros, 2009). Após a diálise o carvão foi seco numa estufa a 90 °C até atingir peso constante. (KRISHNAN, K. A.2003)

3.2. Avaliação do carvão vegetal funcionalizado na Retenção de alumínio.

Foram realizados ensaios de adsorção de Al em CVf, ensaios de batelada por triplicata são empregados na seleção preliminar das variáveis tempo, pH e concentração do CVF, para conseguir as condições de equilíbrio, onde houver maior adsorção de alumínio por grama de carvão funcionalizado. Os ensaios consistiram em colocar amostras do CVf em solução do cátion Al, em recipientes de vidro erlenmeyer, mantendo as suspensões em agitação contínua em uma incubadora Shaker (Cientec-CT712T) a 175 rpm e temperatura ambiente, e tempo variável, monitorando assim a variação de concentrações do metal.

Se utilizo diferentes concentrações da solução de alumínio, que foram preparadas a partir da diluição de uma solução matriz de alumínio. A seguir o sobrenadante foi separado por centrifugação a 5500 rpm por 15 min, e filtrado, e a quantificação da concentração do alumínio foi determinada por absorção atômica AA em um espectrofotômetro (Analytikjena contrAA 300) empregando-se chama ar-acetileno. Os padrões utilizados para fazer as curvas de calibração e os comprimentos de onda de cada metal são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Padrões empregados nas curvas de calibração AA

Elemento	Comprimento de onda (em)	Padrões (mgL-1)
Aluminio Al	228,8	0; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8.

A figura 3.3 mostra o diagrama de fluxo para os procedimentos experimentais nos testes de adsorção de alumínio.

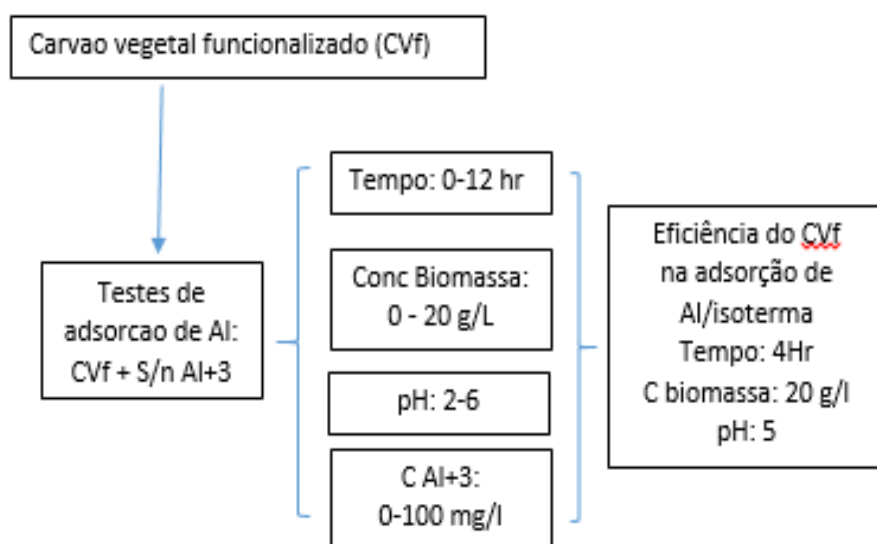


Figura 3.3: Fluxograma dos testes de adsorção de Al em CVf (esta pesquisa)

3.2.1. Preparo das soluções

Foi empregada uma solução padrão de 1000 mg L-1 Al+3 a partir do reagente Al(NO3)2 nona hidratado, (grau p.a. Merck). As soluções para os ensaios de adsorção foram preparadas por diluição da solução padrão em água deionizada no dia da sua utilização, em concentrações de (0,1; 0,5; 1; 5; 10; 25; 50; 75; 100) mg L-1 de Al+3.

3.2.2. Efeito do pH, tempo de contato e concentração do carvão, na retenção do alumínio

Para avaliar a adsorção de alumínio no CVf, foram feitas três repetições para cada experimento e os parâmetros experimentais foram avaliados conforme nos seguintes itens.

- **Efeito do tempo de contato**

O efeito do tempo de contato entre a biomassa e a solução contendo alumínio foi estudada a fim de conhecer o tempo de residência necessário para obter a melhor remoção de alumínio livre pelo carvão vegetal CVf. Para isso foram coletadas amostras em diferentes intervalos de tempo até que o equilíbrio fosse atingido. O valor do pH, concentração da biomassa, e concentração de alumínio são mantidos constantes, as condições levadas a cabo nesta etapa são apresentadas na tabela 3.2

Tabela 3.2: Condições empregadas na avaliação do tempo de contato nos ensaios de adsorção

PARÂMETRO	
Volume da solução (ml)	50
Concentração do CV (g L ⁻¹)	1,0
Concentração do cátion Al (mg L ⁻¹)	10
Intervalo de pH avaliado	4
Temperatura ± 2 (K)	298
Velocidade de agitação (rpm)	175
Tempo de equilíbrio (h)	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10, 11, 12

- **Efeito da Concentração da Biomassa**

O efeito da concentração da biomassa foi estudado para conhecer a concentração adequada de carvão vegetal para obter-se a máxima remoção de alumínio. Para isso foram realizados os ensaios com diferentes concentrações de sorvente, empregando o valor de tempo em que se obteve melhor eficiência no ensaio apresentado anteriormente. Na tabela 3.3 estão apresentadas as condições experimentais empregadas.

Tabela 3.3: Condições empregadas na avaliação da concentração do CVf nos ensaios de adsorção

PARÂMETRO	
Volume da solução (ml)	50
Concentração do CV (g L⁻¹)	1,0; 2,0; 10; 20.
Concentração do cátion Al (mg L ⁻¹)	10
Intervalo de pH avaliado	4
Temperatura ± 2 (K)	298
Velocidade de agitação (rpm)	175
Tempo de equilíbrio (h)	6

• Influência do pH

Para determinar a influência do pH na capacidade de adsorção foram preparadas soluções na concentração 10 mgL⁻¹ de Al³⁺. O pH desejado foi ajustado com solução de KOH e/ou HCl nas concentrações de 1.0 M, 0.1M e 0.01 M, utilizando-se um pHmetro digital de bancada (DIGIMED DM22) com eletrodo combinado de Ag/AgCl. Os níveis de pH empregados nos ensaios foram escolhidos na faixa onde não ocorre a hidrólise do metal e consequente precipitação (Tabela 3.4). Foi adicionado 500 mg de Carvão a um volume de 50 ml de solução contendo alumínio, obtendo-se uma concentração da suspensão de 10 mgL⁻¹.

Tabela 3.4: Condições empregadas na avaliação do pH nos ensaios de adsorção

PARÂMETRO	
Volume da solução (ml)	50
Concentração do CV (g L ⁻¹)	1,0
Concentração dos cátions (mg L ⁻¹)	10
Intervalo de pH avaliado	2, 3; 4; 5; 6.
Temperatura ± 2 (K)	298
Velocidade de agitação (rpm)	175
Tempo de equilíbrio (h)	6

3.2.3. Isoterma de adsorção de alumínio em CVf

Foram feitas isotermas de adsorção, utilizando-se as condições de equilíbrio em que houve maior adsorção de alumínio por grama de carvão funcionalizado, obtidas nos anteriores testes, sendo assim o tempo de 4 hr, pH 5, e concentração de biomassa de 10 - 20 g/l, os experimentos foram conduzidos, utilizando-se frascos erlenmeyers de 125 ml, empregando-se 50 ml de solução do cátion e 1 g

de CVf para obter a relação sólido: solução de 20g de CV :1L de solução (Tabela 9). A suspensão foi submetida à agitação mecânica durante 4 hr. Ao término do período de contato, o sobrenadante foi separado por centrifugação a 5500 rpm por 15 min e a concentração remanescente do cátion na solução foi determinada por espectrofotometria de adsorção atômica (AA). (Havelcova, Mizera, 2009; Kurkova, Klika, 2004; Wang, Xiao, 2009; Hutaf Baker, 2004; Coles, Yong 2006). Os parâmetros experimentais foram variados conforme consta na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Condições empregadas nas Isotermas de Adsorção do cátion de Al³⁺

PARÂMETRO	
Volume da solução (ml)	50
Concentração do CV (g L ⁻¹)	20,0
Concentração inicial do cátion Al (mg L ⁻¹)	0.1; 0,5; 1; 5; 10; 20, 35, 50, 75, 100.
Temperatura ± 2 (K)	298
pH	5, 0
Velocidade de agitação (rpm)	175
Tempo de equilíbrio (h)	4

Os CVf carregados com alumínio na suspensão de maior concentração foram lavados com água destilada, secado a 60°C por 5 horas e armazenado para posterior caracterização no infravermelho e MEV/EDS.

3.2.3.1 Modelamento da adsorção de Al em CVf segundo Langmuir e Freundlinch

Ensaio com CVbf nas melhores condições de adsorção foram realizados, avaliando o comportamento adsorptivo empregando-se os modelos de Langmuir e Freundlinch. Os parâmetros experimentais foram variados conforme consta na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Condições empregadas na adsorção com CVc, CVf e CVC

PARÂMETRO	Cation de Alumínio
Tipo de adsorvente	CVf
Volume da solução (mL)	50
Concentração da biomassa (g L ⁻¹)	10
Concentração do cátion (mg L ⁻¹)	0.1; 0,5; 1; 5; 10; 25, 50,75, 100.
Temperatura \pm 2 (K)	298
pH	5
Velocidade de agitação (rpm)	175
Tempo de equilíbrio (h)	4

3.3 Avaliação do carvão vegetal funcionalizado, no possível condicionamento do solo.

Claramente o CVf, logra conseguir reter aproximadamente 80 % de alumínio livre em solução, de acordo com isso pode se vir estudando a possibilidade de uso do material carbonoso, num enfoque de tratamento do solo, seja no condicionamento ou bioremediação do mesmo.

Se usaram amostras de solo que preveniram de uma finca ubicada na serra do funil, no Rio Preto, Minas gerais, após a secagem ao ar, foram homogeneizadas e peneiradas. As amostras foram submetidas a caracterização física e química.

Ensaio de adsorção e lixiviação foram feitos em substrato solo: CVf em solução aquosa saturada. Os experimentos foram feitos em duplicata, simulando as condições reais dos processos de adsorção e lixiviação do solo, avaliando assim a capacidade de adsorção de Al, pelo CVf e sua possível contribuição como condicionador de solos. Na figura 3.2 se mostra o diagrama de fluxo para os procedimentos experimentais no condicionamento do solo

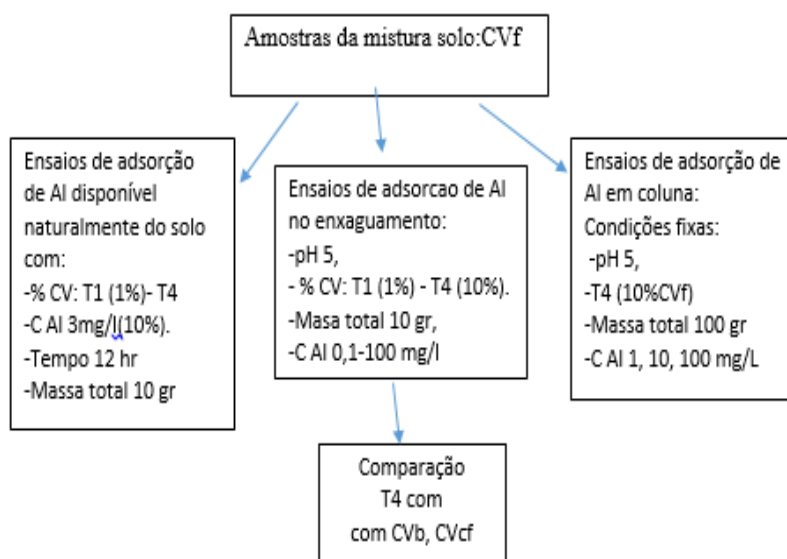


Figura 3.4: fluxograma dos testes de condicionamento do solo quantificados por EDS (Esta pesquisa).

3.3.1 CVf como condicionador do solo

Foram desenvolvidas duas etapas, em primeiro momento ensaios de adsorção, e em segundo momento ensaios de lixiviação para avaliação do CVf no solo.

3.3.1.1 Ensaios de adsorção/ enxaguamento

Foram feitos ensaios de adsorção, com misturas do substrato, solo e carvão, em solução aquosa, os experimentos foram conduzidos em recipientes de vidro erlenmeyer, contendo 10 gramas de substrato em 50 ml de solução. Se fez um branco com solo sem tratamento chamado de T1. Quatro diferentes doses de CVf foram adicionadas ao substrato: 0% (T1), 1% (T2), e 5% (T3) e 10% (T4) relativo ao peso da mistura. As características de avaliação dos experimentos se amostram na seguinte tabela 3.7

Tabela 3.7: parâmetros dos ensaios de adsorção no substrato solo: CVf

PARÂMETRO	
Tipo de adsorbente	CVbf
Volume da solução (ml)	50
Concentração do substrato adsorvente (g L ⁻¹)	200
% de CVf	0% (T1), 1%(T2), 5%(T3),10%(T4)
Concentração do cátion Al (mg L ⁻¹)	0.1; 0,5; 1; 5; 10; 25, 50,75, 100.
Temperatura ± 2 (K)	298
pH	5,5
Velocidade de agitação (rpm)	175
Tempo de equilíbrio (h)	4

Se realizo ensaios de adsorção com o solo, avaliando o tempo de contato, e a concentração de alumínio retida no solo, se construo isotermas (curvas de adsorção) da quantidade adsorvida do Al, pelo solo e pelo CVf, a medição da concentração do Al foi feita por AA, e os dados obtidos no melhor tratamento com CVf ou seja onde obteve se a maior adsorção de Al, foram ajustados aos modelos das isoterma de Langmuir e de Freundlich, o material solido não foi descartado, foi seco e separado por granulometria para o análise e verificação das suas características e composição do mesmo, e comprovar se atua como meio adsorvente.

- **Obtenção das isotermas**

Em adição aos ensaios com CVf, com respeito as variáveis tempo, pH, e concentração de biomassa, foram realizados testes de adsorção para obter a isoterma de adsorção do alumínio com respeito a concentração do cátion. Os parâmetros experimentais foram variados conforme consta na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Condições empregadas na adsorção com CVf

PARÂMETRO	Cátion de Al
Tipo de adsorvente	CVf
Volume da solução (ml)	50
Concentração do substrato adsorvente (g L ⁻¹)	200
Concentração do cátion (mg L ⁻¹)	0.1; 0,5; 1; 5; 10; 25, 50,75, 100.
Temperatura ± 2 (K)	298
pH	5
Velocidade de agitação (rpm)	175
Tempo de equilíbrio (h)	4

Aos dados experimentais de adsorção foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich.

3.3.1.2 Ensaios de adsorção/ lixiviação em coluna

Cave ressaltar que o solo foi misturado e homogeneizado, e incubado por 10 dias, com a umidade dos recipientes de vidro mantida a 60% da capacidade de retenção de água (CRA). A mobilidade de Al foi estudada em colunas de lixiviação com umidade controlada e com o tratamento que obtivesse melhor resultado na adsorção de Al do solo, se caracterizo os compostos antes e após da interação. Não foram adicionados fertilizantes minerais ou orgânicos.

Os testes de lixiviação, consistiram em percolar água destilada e a solução do alumínio através de uma coluna cilíndrica de 20 cm de altura e 6 cm de diâmetro, preenchida com o solo junto com o material adsorvente. É feito então, o monitoramento da concentração do contaminante na saída da coluna. A solução contaminante foi almaceada em recipiente de vidro de 100 ml, sendo seu volume recomposto cada hr, na medida do consumo observado com 100 ml de água destilada até saturação do meio adsorvente. O volume de água aplicado por coluna foi obtido de acordo com Amaral Sobrinho et al. (1999). Foram feitas 2 lixiviações, a primeira com solução do alumínio e a outra com água destilada, e durante este período foram coletadas amostras, sendo verificada o pH em solução e logo submetidas a análise espectrofotométrico AA. A solução percolada foi coletada em uma proveta e seu volume registrado continuamente. Após a

percolação inicial com solução do alumínio, iniciada a passagem com água deionizada, (Komnitsas, 2004).

Foram feitas colunas de lixiviação de acrílico, na base de colunas com 20 cm de altura e 8 cm de diâmetro foram colocadas uma manta acrílica, papel filtro, 10 g de sílica granulada inerte e outra tela de papel filtro. As amostras de solos foram secas, peneiradas ($< 2 \text{ mm}$) e misturadas com as doses de CVf. O empacotamento das colunas foi realizado cuidadosamente com auxílio de um funil de haste longa, para evitar a compactação do solo. O preenchimento das colunas com solo foi feito até a altura de 10 cm, a coluna de lixiviação se mostra na Figura 3.4.

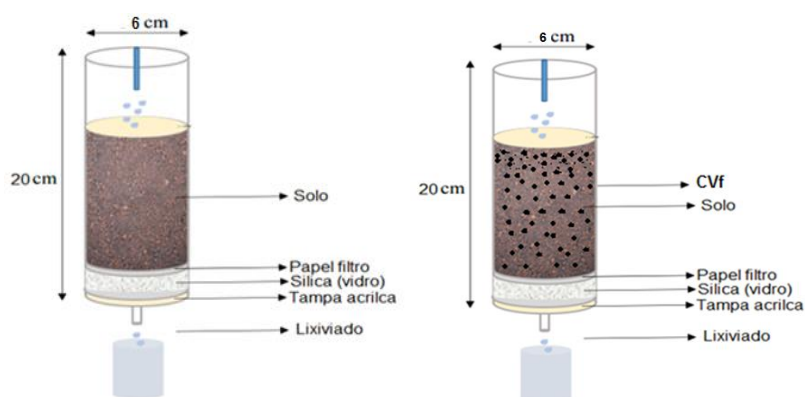


Figura 3.5: Sistema de lixiviação escada da bancada, do solo com e sem CVf

O processo de lixiviação das colunas foi feito com H₂O deionizada. Cada lixiviado foi filtrado em papel filtro quantitativo faixa azul e analisado determinando-se o pH e as concentrações de Al em espectrômetro de absorção atômica acoplada com forno de grafite (GFA-AS) (Perkin Elmer, modelo HGA 900), devido às concentrações destes metais estarem muito baixas no lixiviado. Após todas as percolações, as amostras de solos foram secas em estufa e peneiradas ($< 2,0 \text{ mm}$) para análise EDS, para semi qualificar os conteúdos dos metais pesados.

3.4. Caracterização dos materiais envolvidos no processo

3.4.1. Determinação da composição elementar (CHN)

A determinação da composição elementar da biomassa (bagaço de cana) e o carvão foi realizada por análises em analisador elementar orgânico automático modelo EA 1112 - LCPB008 da marca Thermo Eléctron, com amostras de 4 mg de CV, os valores obtidos para (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) foram corrigidos para base seca e o teor de oxigênio (O) foi determinado por diferença, descontados os teores de cinzas obtidos com a análise imediata e

termogravimétrica (BRITO, J.O,1978; KRISHNAN, K. A,2003). As razões atômicas C/N, H/C e O/C também foram calculadas. (Erdogan,2007; Brunetti, 2007)

3.4.2. Determinação do pH e acidez do carvão

Foi determinado o pH, e o total dos grupos ácidos: Carboxílicos e hidroxifenólicos do carvão, usando procedimentos padrões empregados na literatura (BARROS, L,2009; TIPPING, E,2002; ASING, J 2009).

3.4.2.1.

Determinação do pH das amostras do carvão

As determinações do pH das amostras de carvão funcionalizado foram baseadas na norma ASTM D3838 – 05 ASING, J.; Valix (2004). Foram aquecidos 0,5 g de carvão ativado em 20 ml de água destilada. A suspensão permaneceu na chapa aquecedora por 15 minutos, considerados após sua fervura. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel filtro qualitativo e posteriormente foi medido o pH da solução obtida, com auxílio de pHmetro digital

3.4.2.2

Determinação da acidez de amostras do carvão

- **Determinação do teor da acidez total do carvão**

Para determinação da acidez total adicionou-se a um erlenmeyer de 100 ml, 0,1 g de carvão e 20 ml de solução de hidróxido de bário $Ba(OH)_2$ 0,1 M, preparada com água. A suspensão foi submetida à agitação magnética por 12 horas e a seguir foi filtrada. O resíduo foi lavado com água destilada e adicionado ao filtrado. Essa solução foi titulada com solução padrão de ácido clorídrico HCl 0,5 M, até pH 8,4, com auxílio de um pHmetro digital de bancada (DIGIMED DM22). Simultaneamente foi realizada uma prova em branco seguindo o mesmo procedimento descrito, sem a adição de Carvão. Todos os ensaios foram executados em triplicatas e os resultados são fornecidos em função das médias das análises. A acidez total foi calculada conforme a equação

$$A_{total} = \frac{(V_{b1} - V_{a1}) * C_{HCl}}{W_{CV}} \quad (\text{Eq: 3.1})$$

Onde:

Atotal é a acidez total da amostra, mmol carga g-1 CV.

Vb1 é o volume de HCl utilizado na titulação pelo branco, mL.

Va1 é o volume de HCl utilizado na titulação pelo CV, mL.

CHCl é a concentração do HCl empregado na titulação, gL⁻¹.

WCV é o peso da amostra do carvão em g.

- **Determinação do teor da acidez carboxílica**

A determinação da acidez carboxílica foi realizada em recipientes separados, adicionando-se em um erlenmeyer de 100 ml, 0,1 g de carvão e 50 ml de acetato de cálcio Ca(CH₃COO)₂ 0,2 M, preparada com água destilada. A suspensão foi agitada magneticamente por 12 horas. A solução foi filtrada e o resíduo foi lavado com água e adicionado ao filtrado. A solução foi titulada com solução de hidróxido de sódio NaOH ou hidróxido de potássio KOH 0,1 M até pH 9,8, com auxílio de pHmetro digital de bancada, (DIGIMED DM22). Simultaneamente foi realizada uma prova em branco, sem adição do carvão, seguindo o mesmo procedimento descrito. Todos os ensaios foram executados em triplicatas e os resultados são fornecidos em função das médias das análises. A acidez carboxílica foi calculada conforme a equação:

$$A_{Carboxilica} = \frac{(V_{b2} - V_{a2}) * C_{NaOH}}{W_{AH}} \quad (\text{Eq: 3.2})$$

Onde:

Acarboxilica é a acidez carboxílica da amostra, mmol carga g⁻¹ CV.

Vb2 é o volume de NaOH utilizado na titulação pelo branco, ml.

Va2 é o volume de NaOH utilizado na titulação pelo CV, ml.

CNaOH é a concentração do NaOH empregado na titulação, g/l.

WCV é o peso da amostra do carvão, g.

- **Determinação do teor da acidez fenólica**

A acidez fenólica foi obtida pela diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica, conforme a equação:

$$A_{Fenolica} = A_{total} - A_{carboxilica} \quad (\text{Eq: 3.3})$$

Onde:

A fenólica é a acidez carboxílica da amostra, mmol carga/g carvão.

3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Curvas termogravimétricas do bagaço e carvão foram obtidas utilizando-se um analisador térmico simultâneo STA 6000 da Perkin Elmer. Uma massa de $3.046 \pm 0,02$ mg de amostra foi queimada em ambiente inerte, exposto ao argônio sintético. Foi aplicada taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (HUAMÁN, 2005). A perda de massa até $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi considerada como teor de umidade, e o remanescente para $T > 900$ a cinza. (HUAMÁN, G, 2005; DE CAPITANI, E 2009.).

3.4.4 análise imediata

A umidade e o teor de matéria volátil e cinzas foi determinado por análise imediata de acordo com o procedimento ASTM D7582 e/o (ABNT NBR 1983-2011). Todos os ensaios foram feitos em duplicata, o CV esteve isento de umidade e com granulometria inferior a $0,210\text{ mm}$ e superior a $0,150\text{ mm}$.

- **Determinação do Teor de Umidade**

- a) Se peso $1,0 \pm 0,1\text{ g}$ do CV, em um cadinho SEM tampa.
- b) Se coloco na Estufa a $105 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante uma hora e meia.
- c) Se retiro da estufa e coloco no dessecador para esfriar
- d) Pesou se com a mesma precisão.

- **Determinação do Teor de Matéria Volátil**

- a) Se coloco $1,0\text{ g}$ de CV, em um cadinho COM tampa, previamente seco e tarado.
- b) Se coloco o cadinho com a amostra de CV sobre a porta da mufla previamente aquecida a $980 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 minutos.
- c) Após 3 minutos, deixou se o cadinho no meio da mufla e deixá-lo por 7 minutos com a porta fechada.
- d) Se retira a amostra da mufla, deixar resfriar no dessecador e determinar a massa final.

- **Determinação do Teor de Cinzas**

- a) Se coloco $1,0\text{ g}$ de CV, em um cadinho SEM tampa, previamente seco e tarado.
- b) Colocou se o cadinho com a amostra de CV e na mufla previamente aquecida a $700 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- c) Se deixo o cadinho na mufla até que o carvão se queime completamente.

d) Se retirou a amostra da mufla, esfriar no dessecador e determinar a massa final.

3.4.5. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)/EDS

Amostras de 0,1 mg de carvão seco, e solo foram analisadas por MEV antes e após adsorção dos cátions de Al, em um microscópio eletrônico Digital Benchtop TM 3000 acoplada ao EDS SwiftED 3000. Se realizou o análise elementar com EDS, para complementar o a informação do análise elementar. Para a análise do CVf após adsorção de Al, foram selecionadas as amostras de CVf dos ensaios com a maior concentração adicionada de cátions, assim 100 mg L-1 Al+3. Foram escolhidas as concentrações mais altas para permitir a determinação do metal, uma vez que a sensibilidade da técnica é baixa.

O objetivo das análises conduzidas pelo MEV-EDS neste trabalho, focam se em visualizar e avaliar os macros e micro morfologia ligno celulósicas (tais como parede celular, fibras, evolução de poros) além da investigação visual dos particulados retidos na matriz carbonácea.

3.4.6 espectroscopias na região do infravermelho FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do carvão (CVf) foi realizada em pastilhas de KBr, empregando-se $1 \pm 0,05$ mg de carvão e $100 \pm 0,5$ mg de KBr. A mistura (KBr: CVf) foi submetida à pressão de 10 t cm⁻² em pastilhador de 14 mm de diâmetro por 5min. Os espectros foram obtidos na região espectral de 400 cm⁻¹ a 4 000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e acúmulo de 32 scans.min⁻¹, em um aparelho Perkin Elmer Frontier NIR-MIR.

3.4.7 Caracterização do substrato “solo e CVf”

A caracterização físico química do substrato foi feita conforme Camargo et al. (2009), e Raji et al. (2001), obtendo assim a classificação granulométrica, textura, capacidade de retenção de água e o tipo do solo, pH, e capacidade de troca catiônica. Além disso se observou pelo método MEV/EDS a estrutura e composição elementar, e determinou se a quantidade de alumínio livre por AA.

• Cálculo da textura e tipo do solo

Amostras de solo de 1 kg foram classificadas granulometricamente, peneirando a diferentes calibres de tamanho de partícula, até obter a diferença deles.

- **Calculo da capacidade de retenção de agua (CRA) e de umidade (U) do solo.**

A CRA dos solos foi determinada por meio da pesagem de 50 g de solo seco em papel-filtro acondicionado em funil de vidro. Em seguida, foram adicionados em cada funil 100 ml de água destilada, de modo gradual, sendo observado um período de 6 hr até a drenagem da água em excesso, portanto, não adsorvida nos solos. A CRA foi calculada de acordo com a seguinte equação: **CRA** = ((100- volume de água drenada do funil) /50 g de solo).

A U do solo foi determinada, foi por meio da secagem no forno, onde a umidade de um solo é a relação expressa em percentagem entre o peso da água existente entre uma determinada massa do solo e o peso das partículas solidas.

$$U(\%) = (W_w/W_s) \cdot 100.$$

Onde: U (%) é o conteúdo de umidade expressa em percentagem, W_w é o peso da água existente na massa do solo, e W_s peso das partículas solidas.

- **Calculo do pH**

Neste trabalho se determino o pH do solo em água, colocando dois gramas de solo num recipiente Becker de vidro, com 100 ml de água destilada, com agitação continua por 3 hr, se midio o pH constantemente cada 15 min, os ensaios se realizaram em triplicata, e se fiz uma meia aproximada do resultado do pH.

- **Calculo do Capacidade da troca catiônica (CTC)**

Foi calculada a capacidade de troca catiônica efetiva, a pH natural do solo, usado o método da CTC efetiva “US EPA, e EMBRAPA” (CAMARGO, 2009), para determinação da CTC da argila e do carvão, onde foram utilizados os seguintes reagentes: acetato de sódio anidro, acetato de amônio, ambos da VETEC, e álcool isopropílico da QHEMIS. Todos os reagentes foram de grau P.A. com teores de 99, 98 e 99,5 % de pureza, respectivamente. A amostra de solo é misturada com um excesso de solução de acetato de sódio, resultando numa troca de cátions sódio adicionado para os cátions de matriz. Subsequentemente, a amostra é lavada com álcool isopropílico. Uma solução de acetato de amônio é, em seguida, adicionado, que substitui o sódio adsorvido com amônio. A concentração de sódio deslocado é então determinada por absorção atômica, a espectroscopia de emissão, ou um meio equivalente.

- **Concentração de alumínio**

A concentração do alumínio no solo foi medida por extração com solução neutra de NaCl, dita solução ajuda realizar o intercambio catiônico da fase solida do solo, com a solução obtendo-se HCL e a sal facilmente hidrolisável $AlCl_3$. As determinações do alumínio livre foram feitas por A.A. e o conteúdo de macro e micronutrientes (P, K, Ca e Mg) e micronutrientes e metais pesados foram semiquantificados por EDS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e análises da obtenção de carvão vegetal funcionalizado, e seu potencial na retenção de alumínio, visando sua aplicabilidade no condicionamento de um solo contaminado afetado pela acidez e teor de alumínio livre.

4.1. Carvão vegetal funcionalizado CVf.

Inicialmente amostras de bagaço de cana seco foram tomadas para caracterização elementar simples, do material in natura, para seu posterior processo de carbonização, a tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos nos procedimentos experimentais da caracterização no análise imediata e análise elementar (CHN) das amostras do bagaço.

Tabela 4.1: Características e composição elementar do bagaço de cana

Material	Composição elementar % (m/m)				Análise imediata % (m/m bs)			
	C	O	H	N	Umid %	Volateis %	Cinzas %	C fixo
Bagaço in nat (BU)	45,05	46,57	4,86	0,68	46,16	96,59	2,84	0,47
Bagaço BS	55,05	36,43	4,36	0,42	8,36	16,87	2,98	0,87

O bagaço in natura, apresenta alto percentagem de umidade e voláteis, dado ao caso concorda com dados relatados na literatura, para bagaço recém coletado. O baixo teor de umidade (8,36 %) no bagaço seco (BS) característico da amostra secas, garante que esta apresente estabilidade físico-química até o momento do uso. Esse valor aproxima-se da faixa de umidade 4,93 encontrada por (Ernesto, 2009) que promoveu a caracterização térmica do bagaço de cana-de-açúcar. O teor de cinzas encontrado para a amostra secas foi de 2,88%, resultado que está de acordo com Banerjee et al. (2002) que estabeleceu uma variação de 2 a 3% para porcentagem de cinzas em bagaço de cana seco.

O carvão oriundo do bagaço de cana, foi obtido a partir de ensaios de pirolise realizados a temperatura de 550 °C, durante um tempo contato de duas horas.

Uma razão importante na escolha da temperatura da pirolise é que as capacidades de adsorção dos carvões dependem em grande parte da porosidade e área superficial, então a maioria de carvões estudados na literatura e obtidos em temperatura > de 450 C°, tem dois a três vezes maior área porosa que o produzido a menores temperaturas. (INYANKG,2010). Porém o carvão foi feito a temperatura de 550 C, o qual confirma a obtenção de um bom material adsorvente. A figura 4.1 apresenta a curva de perda de massa vs tempo, para uma pirolise realizada a temperatura de 550 °C.

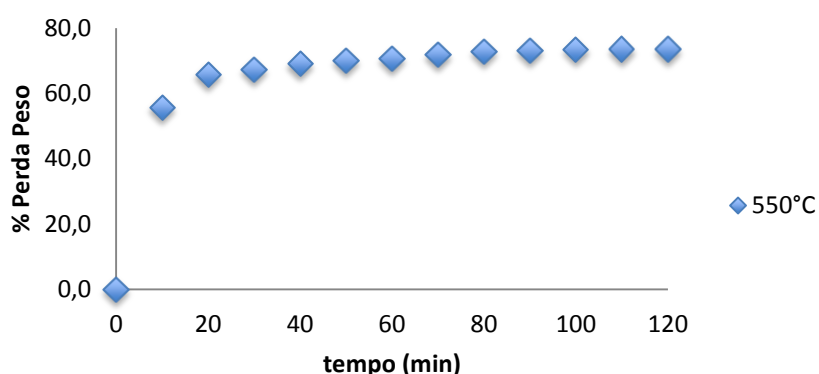


Figura 4.1: cinética da perda de massa no processo da pirolise

Observa se que a perda máxima de massa, correspondente ao desprendimento do material volátil contido no bagaço de cana, é da ordem de 70%, nota-se também que o tempo necessário para que este nível seja alcançado é nitidamente em uma hr de processo. O rendimento na produção do carvão vegetal aos 550 C°, com respeito à biomassa inicial pirolisada (40 gramas de bagaço seco), foi de 30 %. Além disso quando as perdas de massa das amostras começam a ficar no equilíbrio com respeito ao tempo, se assume que o bagaço já ficou totalmente carbonizadas, obtendo significância num tempo de 1 hr do processo.

Trompowsky (2006) avaliou compostos semelhantes ao ácido húmico oriundo de carvão vegetal produzido usando duas espécies de eucalipto em sete diferentes temperaturas de carbonização, realizando ensaios de adsorção com três cátions e um organoclorado em concentrações semelhantes às encontradas em efluentes de branqueamento da polpa de celulose. Concluiu que o carvão de eucalipto produzido na temperatura de carbonização de 550°C teve uma pequena capacidade de adsorver os íons e uma alta capacidade de sorver os metais. O mesmo carvão após uma oxidação branda com ácido nítrico teve uma maior

capacidade de adsorver os íons, indicando a incorporação de grupos hidrofílicos na sua estrutura.

Teoricamente a área superficial e o tamanho do poro dos carvões aumentam com a ativação química ou térmica, a funcionalização com ácido nítrico, difere dependendo das diferentes morfologias biomássicas, entre o bagaço e o eucalipto, tanto que ditas características serve como guia na possível utilização destes como adsorventes. (LAMMIRATO, MILRNET, KAESTNER, 2011).

Amostras do carvão vegetal obtido (CV) se funcionalizaram com um banho de HNO₃ em refluxo para produzir ligantes macromoleculares por reação com HNO₃. (Rota adaptada de Nasser & Hendawy, 2003 e Fukamachi, 2007). Amostras de 0,1 g de carvão funcionalizado e sem funcionalizar, foram caracterizadas. Na tabela 4.2, são apresentados, a composição elementar e as relações atômicas obtidas para o carvão vegetal.

Tabela 4.2: análise elementar (COHN), cinzas e diferentes relações atômicas nos carvões vegetais do bagaço de cana (CV), carvão vegetal funcionalizado (CVf), e carvão comercial (CVc)

carvão vegetal	Composição elementar (% bs*)				% (bs)	Relações			
	C	O	H	N		C/N	H/C	O/C	O/H
CVb	67,05	22,76	4,86	0,68	4,65	98,602	0,0724	0,3394	4,683
CVf	62,79	24,15	2,48	5,67	4,91	11,074	0,0394	0,3846	9,737
CVc	81,81	14,39	2,59	0,2	1,01	409,05	0,0316	0,1758	5,555

Relacionando a tabela 4.1 e 4.2 da composição elementar do bagaço e carvão vegetal com a figura 4.1 da perda de massa, pode se descrever que a rápida carbonização ocorre devido à elevada presença de materiais termo voláteis do bagaço, que vão embora na temperatura de 250 a 350 °C, entre essas temperaturas ocorrem perdas bruscas de oxigênio e acúmulo de carbono, enquanto que as quantidades de nitrogênio e hidrogênio, não influenciam no carvão avaliados. A maioria dos compostos contem nitrogênio e volatiliza a temperatura de 200 e 375, respetivamente, entretanto verificaram que a geração do carvão vegetal resultou no aumento de nitrogênio em avaliações de temperatura ate 550 C (DE LUCA et, al 2009).

A pirolise a 550 °C levou à produção de um material com baixa relação H/C, devido as perdas de hidrogênio e acúmulo de carbono, com isso, este carvão vegetal, é potencialmente mais recalcitrante e deve possuir maior meia vida no

solo, fator importante no sequestro de carbono e lenta biodegradação. (KLOSS,2011).

Observa-se que para o carvão vegetal funcionalizado, obtém-se um aumento na percentagem do oxigênio, e nitrogênio comparado com o carvão sem funcionalizar, e acontece o contrário para o carbono e hidrogênio que diminui depois do processo de funcionalização.

Os valores obtidos para o teor de C, N, H e O estão dentro da faixa observada para um grupo diversificado de carvões vegetais derivados de biomassa de bagaço (ASING, J,2009; ASING, J,2011).

A razão C/N informa sobre a inserção de N na estrutura da amostra após a funcionalização e a razão H/C informa sobre o grau de aromaticidade: quanto menor o índice H/C, mais condensada será a estrutura (ERDOGAN, S,2007; BRUNETTI, G,2007). O teor de C >60%, foi superior ao encontrado para os CV de referência produzidos pela pirolise da casca de coco (STEVENSON, F.J,1994). O teor de cinzas foi 56,44% no carvão do bagaço enquanto que o teor de cinzas do carvão comercial foi 4 % no CV do bagaço o qual evidencia que o processo de purificação foi eficiente, removendo grande parte das impurezas inorgânicas.

A razão C/N é similar aos valores obtidos de carvão extraído do solo, que podem variar de 100 a 445,6 (WELLS, O, C,1974). A razão H/C, que representa o grau de aromaticidade, foi numa média de 0,075 (<1), indicando que predominam estruturas de carbono condensado aromático (SANTOS, A, 2009; TROMPOWSKY, P 2005; MADRONOVÁ, L). O grau de oxigenação obtido foi na média de 0,41 (O/C), enquanto no trabalho de Nasir et al., (NASIR, S.,2011) esta razão foi de 0,32 para um estudo de CV derivado de Linhito Paquistão.

A introdução de oxigênio e nitrogênio na superfície do carvão pela reação com o HNO₃ é interessante, pois possibilita modificar as interações da matriz carbônica com outras estruturas e íons metálicos, além disso, a presença destes diminui o caráter hidrofóbico do carvão. A oxidação natural pode também ocorrer nas superfícies das partículas, não só devido à exposição temporal, como também pelas temperaturas a longos prazos de tempo. Esta oxidação pode favorecer mudanças na biogeoquímica do solo e na liberação e retenção de nutrientes (JARAMILLO et al., 2009).

4.1.1 Caracterização do carvão vegetal funcionalizado

4.1.1.1

Acidez do carvão

Foi analisado o nível de acidez, de amostras do carvão sem funcionalizar e funcionalizado, adotados os métodos propostos no subcapítulo 3.4 da metodologia. A tabela 4.3 mostra o resultado do teor de acidez obtido nas amostras do carvão estudado e suas comparações com outros.

Tabela 4.3: acidez total, carboxílica e fenólica dos carvões e pH

Material /carvão vegetal	Acidez total mmol/g	Acidez carboxílica mmol/g	Acidez fenólica mmol/g	Razão de Acidez (COOH/OH)	pH
CV 550 C°	0,498	0,21	0,288	0,729	7,12
CVf 550 C°	0,75	0,34	0,41	0,829	5,36
Carvão comercial	0,67	0,31	0,364	0,851	6,7

Observasse que o carvão funcionalizado tem maior acidez total que o carvão sem funcionalizar, o valor da acidez total do CVf quase tem o dobro do CV normal, e com respeito ao pH ocorre o contrário o pH do CV diminui depois do processo de funcionalização. Teoricamente o carvão vegetal produzido a temperaturas maiores que 400 °C possui acidez total (grupos oxigenados) cerca a 6 a 7 vezes maior do que materiais obtidos a menores temperaturas, aumentando os grupos carboxílicos que atuam aumentando a superfície porosa do material, e os materiais produzidos a baixas temperaturas tem maior quantidade de grupos ácidos. E o carvão ativado e funcionalizado deve ter o dobro ou triplo da acidez total que um carvão normal. As diferenças no teor da acidez, entre os diversos carvões, tanto carboxílica quanto fenólica, podem ser devido às diferentes origens da biomassa do CV e da temperatura empregado.

Baglieri et al.,2012 reportaram para CV de bagaço e eucalipto valores superiores ao do presente estudo: 4,0 mmol carga g⁻¹, 7,3 mmol carga g⁻¹ e 11 mmol carga g⁻¹ para acidez carboxílica, acidez fenólica e acidez total respectivamente. Estes valores superiores estão em relação ao maior teor de O de CV sem funcionalizar e funcionalizado, comercial de natureza de eucalipto (23,81%), por tanto a quantidade de grupos funcionais contendo O foi superior (carboxílicos e fenólicos) (PANSIN, A,J.1990).

A razão de acidez obtida, foi superior aos valores observados para AH e CV, que variaram entre 0,43 a 0,60 no estudo de (GOODHEW,1975). Esta diferença, provavelmente seja, devido ao tratamento prévio com ácido nítrico que promoveu a oxidação e, a incorporação de grupos ácidos, pela funcionalização da estrutura carbonosa. Por outro lado, o valor $> 0,65$ (Tabela 4.3) foi similar ao observado para carvão comercial (origem Australiana, alto teor de oxigênio) que foi de 0,81 (GOODHEW,1975).

Para os CV produzidos a partir de biomassas vegetais, se tem um pH onde aumenta com a influência da temperatura, devido ao maior acúmulo de cinzas. O alto valor de pH, ajuda no acúmulo de cátions na superfície dos carvões. (YUAN XU,2009). Para materiais produzidos a partir de bagaço de cana o pH aumenta com a elevação da temperatura, devido ao cumulo de cinzas. Pode se afirmar que a naturaliza da matéria prima tem influencia no pH.

Os valores de pH do carvão funcionalizado preparado a partir do bagaço de cana de-açúcar e também do carvão comercial funcionalizado foram 5,36 e 6,7, respectivamente. Portanto, os CV analisados apresentaram características acidas, esses resultados foram utilizados para estudar a influência do pH do material adsorvente nos testes de adsorção. Segundo Yousset (1975) os carvões ácidos apresentam complexos oxigenados presentes em sua superfície. Esses óxidos provêm do material de origem ou da oxidação durante a funcionalização.

4.1.1.2 Composição estrutural

Amostras do carvão vegetal funcionalizado, e sem funcionalizar, foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, FTIR, para detectar e determinar os grupos funcionais presentes na parede do carvão. A figura 4.2 apresenta o espectro de infravermelho do carvão vegetal (CV-CVf), caracterizado pelos diferentes picos de adsorvancia para cada um dos grupos funcionais existentes numa amostra do carvão vegetal.

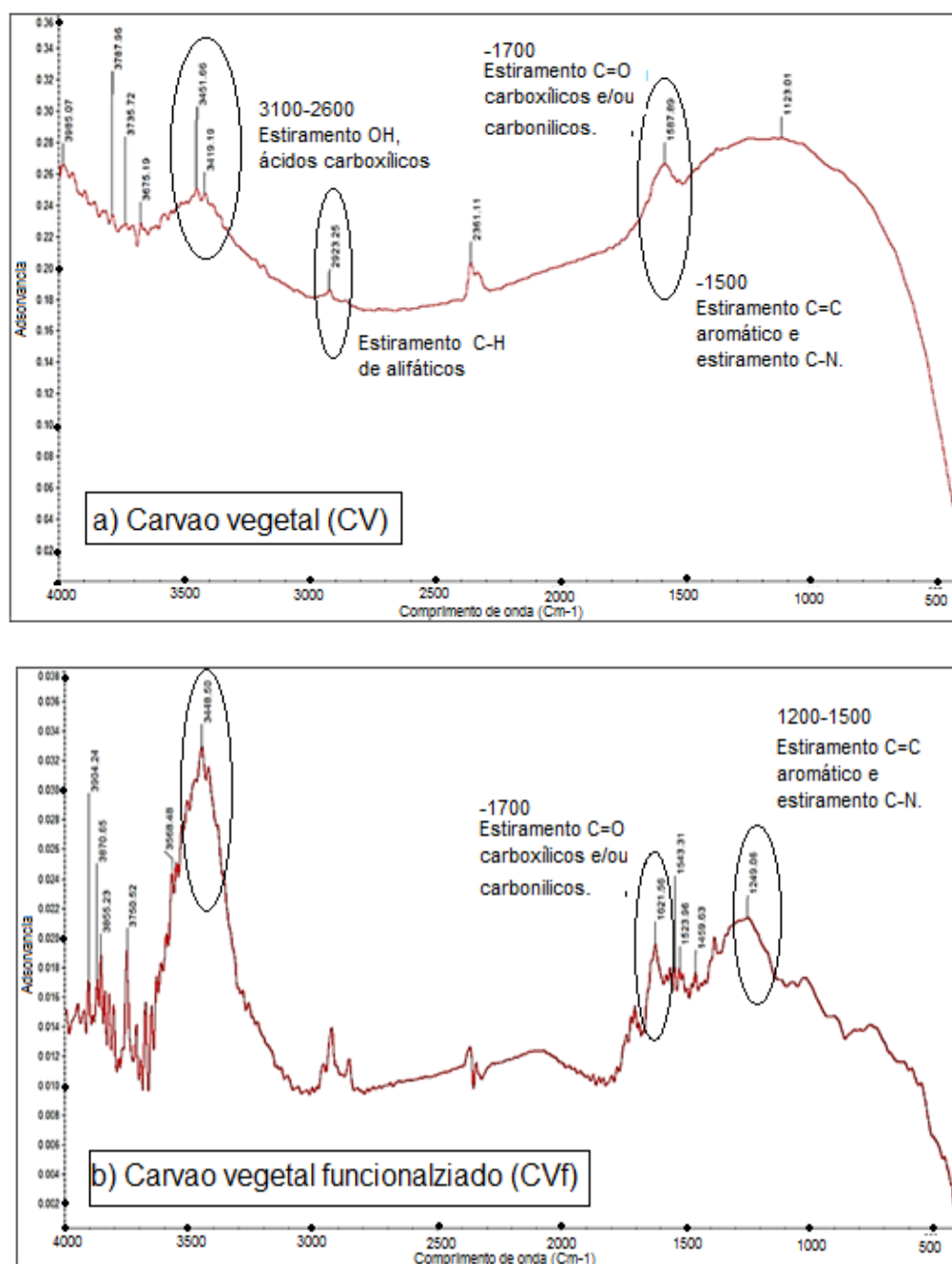


Figura 4.2: FTIR das amostras do, a) carvão vegetal sem funcionalizar (CV), b) carvão vegetal funcionalizado (CVf).

Observa-se que o espectrograma, do FTIR, dos carvões, que a composição estrutura do carvão inclui grupos carbonílicos, carboxílicos, fenólicos, e estiramentos com bandas com o oxigênio e nitrogênio. O que concorda com os dados da literatura, com respeito a estrutura do carvão vegetal. No diagrama a) pode se observar que a composição do CV não mostra uma linha de picos prominentes, e os comprimentos de onda não são prominentes. No diagrama b) se mostra picos característicos na área dos grupos carboxílicos e estiramento com

C-O-N, que pode ser atribuído ao processo de funcionalização, que integra o nitrogênio dentro da composição do carvão.

Normalmente nos processos eletro-oxidantes aumenta os teores de nitrogênio, principalmente quando o meio reacional utilizado foi o de ácido nítrico. Este aumento pode ser atribuído à formação de grupos nitrônio (NO_2^+) como substituinte nos anéis aromáticos, apesar de não ter sido verificada pelas análises de FTIR. Portanto, a amostra apresentou razão C/N mais próxima ao ideal para o desenvolvimento das plantas reportado pela literatura (PIETRZAK et al., 2005;).

A banda larga localizada entre 3500 cm^{-1} e 3292 cm^{-1} pode ser atribuída à presença do grupo -OH presentes na maioria nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos (BREWER, 2012). As regiões próximas a 2920 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} podem ser avaliadas como vibrações do radical C-H, já a região 1654 cm^{-1} e 1543 cm^{-1} pode ser associada a grupos de Amida I e Amida II respectivamente (YUN et al., 2001). As bandas para região 1458 cm^{-1} são associadas ao grupo C-N, indicando frações de proteínas. A banda de absorção que ocorre 1400 cm^{-1} é atribuída ao grupo C=O e COO- e, a de 1250 cm^{-1} e 1220 atribuídas aos grupos P=O (MCKAY, G. 1997;). A banda vibracional que ocorre no pico 1064 cm^{-1} são correspondentes ao grupo C-O.

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho do carvão obtido, foram compatíveis com aquelas encontradas na literatura, para carvão de diferentes origens (MCKAY, G. 1997; YOUSSET, A, 1975; VAN VLACK, L; 1979; CULLIT, B, 1978; GOODHEW, P, 1975). Na tabela 4.4 são apresentadas as principais bandas de adsorção do espectro obtido por FTIR, para amostras do carvão vegetal do bagaço de cana.

Tabela 4.4: Principais bandas de adsorção na região do infravermelho observadas nos espectros de carvão vegetal.

Número de onda cm ⁻¹	Atribuição
3400-3150	Estiramento OH de álcoois ou fenóis ou ácidos carboxílicos.
2911	Estiramento assimétrico de C-H de alifáticos
1707	Estiramento C=O de grupos carboxílicos e/ou carbonílicos.
1605	Estiramento C=C de anel aromático
1526	Estiramento C=C de anel aromático e estiramento C-N.
1335	Deformação O-H, deformação C-H, (-CH ₂ , -CH ₃) Estiramento simétrico N=O.
1247	Estiramento C-O e deformação OH de COOH, estiramento C-O de éteres de arilo.
500 -765	Deformações fora do plano CH de aromáticos. Impurezas de silicatos (Si-O-Al, Si-O-Si)

As unidades estruturais básicas dos CVf são anéis aromáticos e cadeias alquila que contêm uma ampla variedade de grupos funcionais (-COOH, -COH, etc.). Estes grupos podem ligar-se fortemente aos cátions metálicos e dar ao CVf uma alta capacidade de adsorção. A um pH mais elevado, a superfície do CVf começa a adquirir uma carga negativa, criando uma situação eletrostaticamente favorável para uma maior adsorção de cátions, por causa do aumento da concentração de íons hidroxilo. Quanto maior for o pH, maior será a dissociação dos grupos funcionais -COOH e -COH para -COO⁻ e -CO⁻ (ESTEVES, V.,1999).

Em concordância ao eficiente processo de purificação não são observadas as típicas bandas minerais, (3600- 3700, 1100 -1000 cm⁻¹) que, geralmente apresentam estiramento de alumino silicatos e vibrações assimétricas de quartzo. A presença de uma banda discreta em 765 cm⁻¹ pode ser atribuída a anéis de benzeno com 2 ou 3 H adjacentes e / ou um H isolado (TATZBER, M, 2007) e deformações de alumino silicatos e quartzo, o qual geralmente é observado em carvão vegetal obtidos a partir de biomassa (Contaminação do solo, Br, 2016).

4.1.1.3 Comportamentos térmico

Amostras de carvão foram caracterizadas termicamente, pelo análise TGA, numa taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 800 °C. A Figura 4.3 mostra a curva termogravimétrica da amostra de carvão.

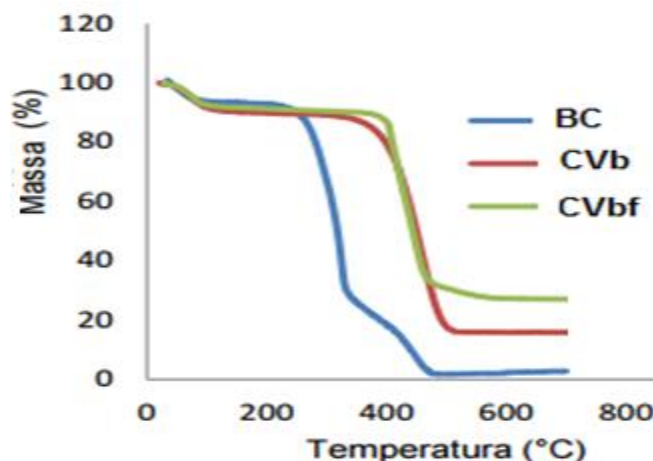


Figura 4.3: Comportamento termo degradativo do bagaço de cana (BC), carvão vegetal do bagaço (VCb) e carvão do bagaço funcionalizado (CVf)

Observa-se na Figura 4.3, que a degradação termo-oxidativa do bagaço e do carvão vegetal, procedeu em vários estágios, a partir do início da experiência. Inicialmente, todas as amostras apresentam um patamar a aproximadamente 100-120 °C que representa a redução inicial de massa relacionada principalmente à perda pela evaporação da água, correspondente cerca de 15%. Para o bagaço de cana-de-açúcar in natura temos um segundo estágio, entre 250 e 350 °C, relacionado à decomposição da matéria orgânica (principalmente celulose e hemicelulose) que será finalmente carbonizada entre 350 e 480 °C, valores que estão de acordo aos encontrados por Santos et al. (2011). Esses dois primeiros estágios representaram uma perda de massa de 98% em relação à massa inicial.

Para a amostra do CV e para àquela CVf funcionalizada com ácido nítrico temos apenas um patamar que representa a redução da massa de carbono na amostra. Percebe-se que na amostra funcionalizada, essa redução é maior se comparada àquela que foi somente calcinada, uma diferença correspondente a 15%, que é resultante da ação química pela qual o material é submetido.

A partir do momento em que toda a matéria orgânica é queimada restam apenas os compostos inorgânicos (estáveis a altas temperaturas), o que podemos perceber para todas amostras. A quantidade desses compostos para o bagaço de cana-de-açúcar in natura (BC), carvão vegetal (CV) e carvão vegetal funcionalizado (CVf) pela ação química são 2, 15 e 30%, respectivamente a massa diminuiu lentamente até cerca de 120 °C com uma perda de massa de 4,1 % que corresponde a perda de massa por umidade. Acima de 120 °C, a diminuição de massa acelera outra vez com duas temperaturas máximas de degradação a 250

° C com perda de massa 18,8%, e 380 ° C com perda de massa de 73,49 %. A partir de 450° C a massa tende a permanecer constante.

Esses resultados indicam que a proporção de estruturas alifáticas e de grupos funcionais que descompõem até 400 °C é inferior a proporção de estruturas aromáticas que descompõem em temperaturas superiores a 400° C. Francioso et al., (YILDIRIM ERBIL, H.,2006) evidenciaram similar comportamento para carvão vegetal de bagaço com perda de massa de 9,7 % no primeiro pico (308 °C) e 71% no segundo pico. (413°C). Além disso, sugeriram que, a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa e os compostos contendo N podem contribuir para reações térmicas acima de 450 °C (ESTEVES,1999; FRANCIOSO, 2005).

Esteves et al., (2005) investigaram o efeito da exposição térmica na estrutura química do carvão vegetal funcionalizado (extraído a partir de casca de coco) com ênfase nos grupos funcionais ácidos (carboxílicos e fenólicos), seus resultados mostraram que os grupos carboxílicos se descompõem na faixa de 200 - 400 °C. Por outro lado, a decomposição dos grupos fenólicos aconteceu a temperaturas muito mais elevadas (perto de 600 °C a mais) (HALEEM KHAN, M.)

• **Análise imediata**

O análise imediata das amostras do carvão consistiu na determinação do grau de umidade em percentagem e o teor de matéria volátil e cinzas de acordo com o procedimento ASTM D7582 e/o (ABNT NBR 1983-2011) se utilizo amostras de 1,0 g do CV. As perdas de massa em cada evento e resultados obtidos no análise imediato, como teor de cinzas assim como voláteis e umidades são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Características térmicas do carvão (análise imediata)

Material	Umidade %	Volateis %	Cinzas %
CV 550 C°	6,76	16,59	4,65
CVf 550 C°	6,98	18,64	4,91
carvao comercial	3,2	21,1	1,01

Os carvões contem elevada quantidade de material volátil, e menor recalcitrância, por isso a aplicação deste material implicaria em maior imobilização do nitrogênio. O carvão comercial, pode ter sido produzido a menor temperatura

que 550 °C, apresento teor semelhante ao de material volátil com reação ao de bagaço de cana obtido nesta temperatura. Teoricamente a relação C/N deve aumentar com o aumento da temperatura, aumento da temperatura causa volatilização dos compostos e acúmulos de minerais e cinzas (GLASER, LEHMANN,2002).

O emprego de HNO₃ concentrado durante a funcionalização do carvão degradou a maior parte do C alifático do material de origem, de acordo a esta afirmação é possível também afirmar que a alta proporção de estruturas voláteis, no carvão em estudo seja devido a utilização da solução de HNO₃ (40% v/v). (TROMPOWSKY, P. M, 2005

4.1.1.4 Micro morfologia determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Amostras do 0,1 gr de carvão vegetal, foram analisadas por MEV/EDS, para observar sua morfologia, e composição elementar semi qualitativa. As microfotografias do carvão vegetal realizadas com o MEV são apresentadas na Figura 4.4 e 4.5.

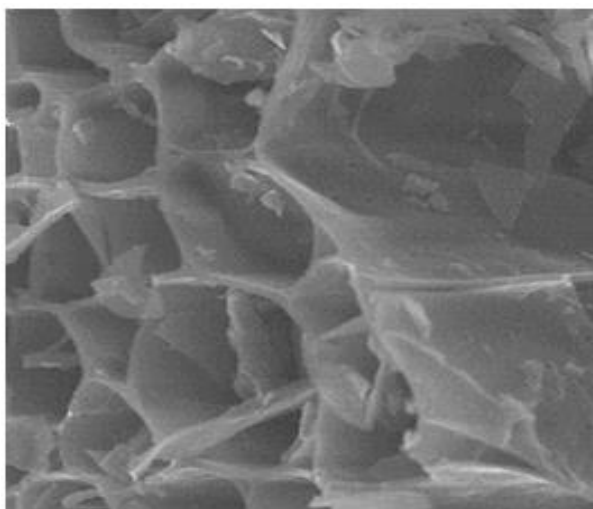


Figura 4.4: MEV do carvão vegetal do bagaço de cana (CV), (2000X)

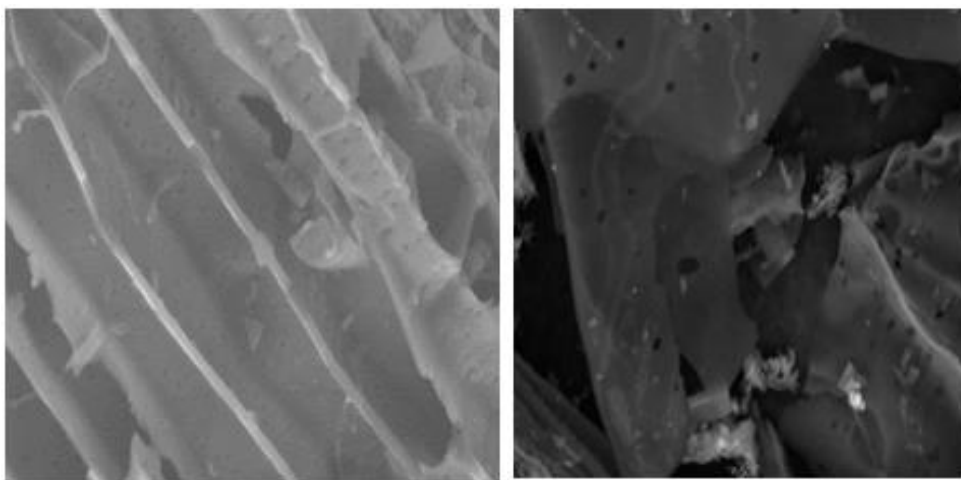


Figura 4.5: MEV do carvão vegetal funcionalizado CVf, (2000x).

De maneira geral as imagens de MEV das amostras do carvão revelaram a micro morfologia do material, o qual apresentam formas não uniformes, e desenvolvimento de poros em sua superfície, que são posteriormente aumentados por meio da etapa de funcionalização química, o carvão pode ser classificado com uma estrutura fibrosas, alargadas e irregulares (Creelman, 1996). As partículas fibrosas apresentam formas lineares e esqueléticas, observa se na sua superfície presença de buracos o que caracteriza um micro morfologia porosa.

O material está constituído principalmente por carbono como componente fundamental, assim como também a presença de cinzas (fosforo e cálcio) em mínimas quantidades, determinados pelo análise EDS (Dubinin, 1973). Na Tabela 4.6 constam os resultados de EDS dos principais elementos detectados nas micrografias eletrônicas.

Tabela 4.6: composição elementar (EDS) do carvão vegetal do bagaço de cana.

material	Composição elementar (EDS)			
	C	O	N	Mac e mic nutrientes (cinzas)
CV 550 C°	92,01	5,14	0,75	2,1
CVf 550 C°	81,79	13,2	2,66	2,35
carvao comercial	81,4	14,39	3,2	2,01

Observa se que o carvão ao passar pelo processo de funcionalização diminui seu teor de carbono, e aumenta o teor de oxigênio e nitrogênio, ao parecer o ácido nítrico é um canalizador de nutrientes, já que aumento observa

se um aumento mínimo em seu teor. A análise de EDS, mostra as bandas representativas dos elementos C, N e O, as quais, apresentam relação com os resultados da análise elementar. Embora a análise com EDS seja uma técnica semi-qualitativa de caracterização. A ausência de bandas representativas para íons metálicos, confirma a efetiva purificação do CV. (TROMPOWSKY, P. M.2007)

4.2 Retenção de alumínio em CVf

Ensaio de adsorção foram feitos, com amostras do carvão vegetal funcionalizado, misturadas em solução de alumínio. Os seguintes subcapítulos especificam as variáveis utilizadas na avaliação do comportamento adsorptivo de Al em CVf

4.2.1. Efeito do Tempo de Contato, Concentração da Biomassa e do pH

4.2.1.1

Efeito do Tempo de Contato

Experimentos de adsorção, foram realizados em triplicata, variando o tempo de contato e mantendo fixas a concentração inicial de biomassa CVf 1g/L, a Concentração de alumínio 10 mg/L e o pH 4, com o objetivo de verificar a influência do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção do Al no carvão vegetal do bagaço. A figura 4.6 ilustra a isoterma de adsorção que descreve a relação entre a quantidade de adsorvato removido pelo adsorvente Q_e , e o tempo onde o sistema pode ter atingido o equilíbrio. A quantidade adsorvida de alumínio foi determinada utilizando a equação (4.1).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m_s} \quad (\text{Eq: 4.1})$$

Na qual C_0 e C_e são as concentrações de alumínio em (mg/L) no início e no final do equilíbrio respectivamente, m_s representa a massa (g) do adsorvente CVf e V o volume (L) da solução tratada.

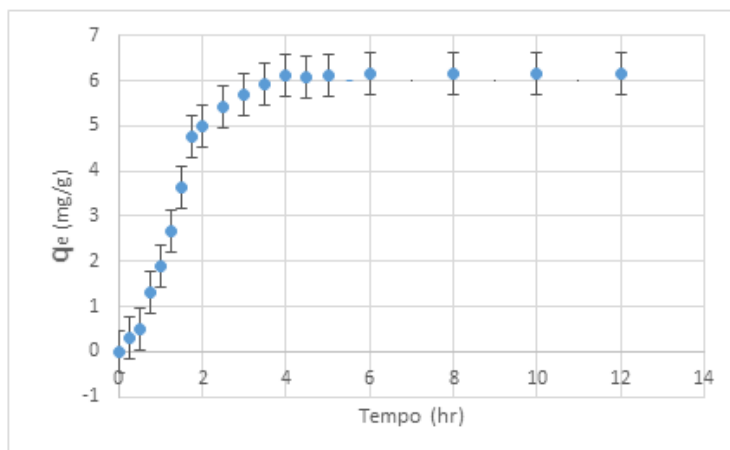


Figura 4.6: Curva de remoção de alumínio *versus* tempo. Com a concentração inicial de biomassa 1g/L. Concentração de alumínio 10 mg/L e pH 4.

Observando a Figura 4.8 pode-se considerar 6 h como o tempo em que a quantidade de alumínio adsorvido por grama de adsorvente entra em equilíbrio, porém ao analisarmos essa quantidade até as 12h vemos que ela adquire um leve aumento com o decorrer do ensaio, onde a percentagem de remoção de alumínio aumenta consideravelmente até 4h, logo após esse tempo não houve um aumento.

Nas primeiras 2 hr houve um grande acréscimo na remoção, este comportamento ocorre no início, pois há uma grande quantidade de sítios vazios para que ocorra a adsorção, com o decorrer do tempo, o número de sítios ativos diminui. Embora nos primeiros 4 hr ainda exista uma grande quantidade de sítios vazios, esse intervalo de tempo não foi suficiente para ocorrer uma boa remoção. Um comportamento parecido ocorre na sorção do Corante azul 5G (Blue 5G dye) no carvão de casca de coco (FIORENTIN et al., 2010). Por este motivo o tempo de 4 hr foi escolhido como o ótimo de equilíbrio em reação, para prosseguir com os outros experimentos.

4.2.1.2

Efeito da concentração da biomassa

Experimentos de adsorção, foram realizados em triplicata, variando a concentração de biomassa e mantendo fixas o tempo, a concentração de alumínio 10 mg/L e o pH 4, com o objetivo de verificar a influência da quantidade de biomassa adsorvente sobre a capacidade de adsorção do Al no carvão vegetal do bagaço. O efeito da concentração de sorvente CVf, na taxa inicial de captação do alumínio é mostrada na figura 4.7. De acordo com o anterior ensaio, o tempo de contato no processo adsorativo foi fixado em 4hr, e a concentração de biomassa foi

variada de 1 a 20 g.L⁻¹ para determinar o efeito da concentração da biomassa (CVf) na taxa inicial de adsorção.

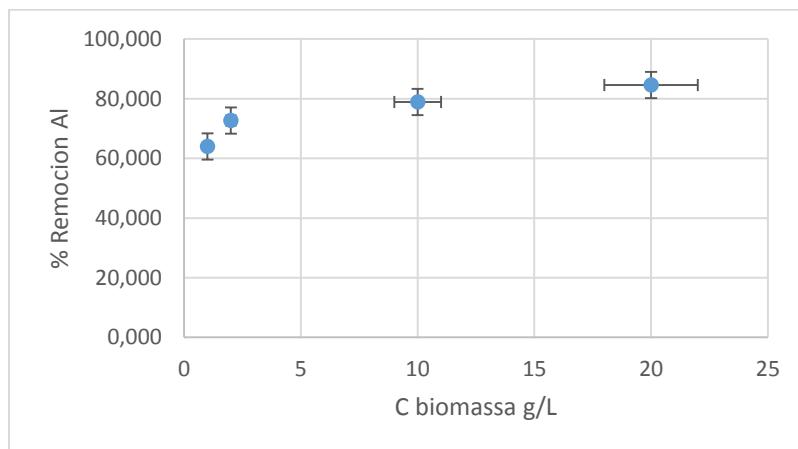


Figura 4.7: Efeito da concentração da biomassa. Concentração de alumínio 10 mg/L, tempo de contato 4hr e pH da solução 4.

Observa-se que houve um crescimento considerável ao longo da curva, e que com o aumento da concentração da biomassa a remoção foi maior, em torno de 80% para 10 g.L⁻¹, esse valor pode ser atribuído ao aumento da área superficial e o aumento de sítios livres. Sendo a área superficial uma das principais características que afeta a capacidade adsorptiva de um determinado adsorvente (SOARES, 2003). A figura 4.7 ainda mostra que existe um possível aumento na remoção de alumínio, já que não ocorreu o alcance do equilíbrio dentro da variação da biomassa estudada.

Em estudos realizados para avaliar a remoção de metais pelo carvão vegetal do bagaço de cana, observou-se que a maior remoção ocorreu com a concentração 1g.L⁻¹, em torno de 80%, logo após houve um decaimento da curva de remoção, demonstrando que para esses metais é necessária uma concentração menor de biomassa, ou seja, uma menor área superficial para atingir o mesmo grau de remoção (BUENO, 2003).

4.2.1.3

Efeito do pH

Experimentos de adsorção, foram realizados em triplicata, variando o pH da solução e mantendo fixas o tempo, a concentração inicial de biomassa CVf 1g/L, e a Concentração de alumínio 10 mg/L, com o objetivo de verificar a influência do Ph da solução sobre a capacidade de adsorção do Al no carvão vegetal do

bagaço. A Figura 4.8 apresentam as curvas de adsorção do Al^{3+} em CVf em função do pH, avaliados na faixa de 2 até 6.

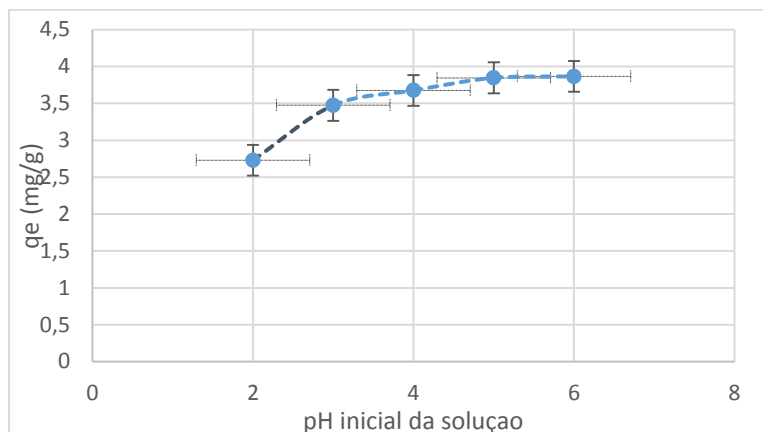


Figura 4.8: Efeito do pH na remoção de alumínio. Tempo de contato 4 hr, C biomassa 20 mg/L.

Observa-se que o pH influi muito na capacidade de adsorção do Al, no CVf, os resultados obtidos mostram um aumento considerável de adsorção de Al no rango de pH 2 até o pH 5, onde ainda se percebe a hidrólise do metal, e a partir de pH >5, apresentou estabilidade, onde se evidencia possível precipitação do Al, o que quer dizer que a maior pH, mais tende-se ao equilíbrio de adsorção. A precipitação da solução pode ter influenciado na estabilidade da adsorção do alumínio, já que o alumínio começa a mudar de fase, e os sítios vacantes no carvão já não tem como adsorver o cátion dissolvido.

Levando em consideração os dados apontados, uma vez que o pH não influencia o processo de adsorção (pH 5 - 6), e começa a acontecer a precipitação do cátion, pode-se levantar a possibilidade de realização de tratamento de um efluente ou solo contaminado contendo não só alumínio, como algum outro metal ou composto orgânico, através da utilização do carvão vegetal do bagaço. A determinação do pH utilizado para realização do processo se apoiaria nos parâmetros definidos para adsorção do metal, já que para adsorção do alumínio qualquer pH entre 4-6 utilizado acarretaria quase na mesma eficiência.

O pH demonstra ser um parâmetro muito importante no processo de adsorção, sua influência pode depender do tipo e das características da superfície do adsorvente, também do tipo e posição dos grupos funcionais, além disso do ponto de equilíbrio de adsorção de Alumínio, (MELLAH et al., 1997; BARROS, 2001). O pH pode afetar os locais de ligação da superfície do CVf como a química

dos íons metálicos na água (BARROS, 2001). A tabela 4.7 apresenta a variação do pH em solução de Al depois da adsorção com o CVf.

Tabela 4.7: variância de pH com respeito a solução de alumínio e CV

Faixa de pH avaliado 2 -6					
pH inicial	2	3	4	5	6
pH final + CV	1,85	2,8	3,7	4,56	5,51

Observa-se que em todos os ensaios, o pH da solução ao final da adsorção foi menor do que o pH no início do ensaio (Tabela 4.8). Esse resultado, na diminuição do pH, se deve provavelmente à forte interação ou ligações do cátion metálico (Al) aos complexos oxigenados da superfície do carvão com superfície ácida, ou seja, aos sítios que, todavia, não estavam desprotonados. Esse fato sugere, por tanto dentro do processo adsorptivo, ao ocorrer o aumento considerável de adsorção de alumínio, aumenta a liberação de prótons da superfície do carvão, tendo assim um deslocamento do H^+ , e outros cátions dos sítios adsorptivos para a solução, diminuindo o pH do meio.

Namasivayam e Kadirvelu (1997) explicam que os grupos oxigenados do carvão influem no mecanismo de adsorção de íons metálicos, onde o complexo de carbono-oxigênio na superfície do carvão funcionalizado (CV) que se liga ao íon metálico deslocando prótons H^+ , permitindo assim o processo de adsorção.

Segundo Baker e Khalili, (2012) o aumento da capacidade de adsorção com o aumento de pH é por causa de que a desprotonação dos grupos funcionais leva a um desdobramento e desenrolamento da molécula de CV, por causa da repulsão eletrostática entre as cargas negativas. A configuração mais aberta a maior pH permite a difusão mais rápida dos cátions, permitindo assim, uma rápida combinação com o metal em complexos, para um maior número de sítios de ligação negativos. (HERNANDEZ, J, G, 1982).

Algo similar ocorreu na remoção de metais realizada com carvão ativado, na influência do pH na remoção de cádmio e chumbo, uma maior remoção ocorreu no pH 5. Para valores de pH elevados as moléculas adsorventes podem apresentar cargas elétricas positivas e negativas respectivamente, e as moléculas em solução podem interagir com estas cargas, diminuindo a adsorção (Khalili ALMEIDA, 2004).

A partir dos resultados obtidos nos experimentos de adsorção de Al, com variação de pH, obteve-se que a pH ácido >4, a adsorção tende a tornar-se estável ou no ponto de equilíbrio, então por isso foi padronizado o pH em 5 para empregar os outros experimentos posteriores. Este nível de pH foi escolhido porque em pH 5,0 os grupos funcionais do CVf estão desprotonados e ainda permanece precipitado.

4.2.2 Isotermas de adsorção

Foi construída a isoterma de adsorção, descrita pela relação entre a quantidade de alumínio removido, por grama de carvão funcionalizado (Q_e), e a concentração de alumínio restante na solução, e a concentração de Alumínio restante utilizando-se os dados experimentais obtidos nas condições do sistema em equilíbrio, tendo em conta os resultados dos subcapítulos anteriores, onde se encontrou a maior eficiência na adsorção de alumínio, tendo assim, o tempo de contato de 4 h, pH de 5, e concentração de biomassa adsorvente de 10 a 20 g/L. A quantidade adsorvida de alumínio foi determinada utilizando a equação (4.2). Posteriormente foram empregados os modelos de Langmuir e Freundlich para representar os dados experimentais de equilíbrio.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_s} * V \quad \text{Eq: 4.2}$$

Na tabela 4.8 mostra-se as variáveis de interesse para obter a isoterma de adsorção do alumínio, na qual C_0 e C_e são as concentrações de alumínio em (mg/L) no início e no final do equilíbrio respectivamente, m_s representa a massa (g) do adsorvente CVf e V o volume (L) da solução tratada.

Tabela 4.8: variáveis de obtenção da isoterma de adsorção para alumínio

Biomassa g/L	C_0 mg/L	C_e mg/L	Q_e mg/g
10	0,1	0,0145	0,0855
10	0,5	0,1289	0,3710
10	1	0,4728	0,5272
10	5	2,707	2,293
10	10	6,1755	3,8245
10	25	18,6	6,4
10	50	41,085	8,915
10	75	63,2	11,8
10	100	85,78	14,22

A figura 4.9 apresenta a isoterma de adsorção do alumínio, que foi obtida a partir dos valores de C_e versus Q_e .

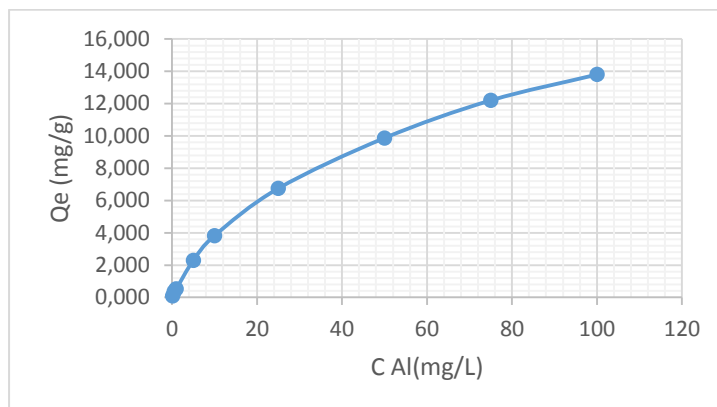


Figura 4.9: isoterma de adsorção do alumínio em carvão vegetal do bagaço de cana, pH: 5, C CVf: 10 g/l, tempo de contato 4 hr. concentração de Al: 0-100 mg/l.

Observa-se que a menor concentração de alumínio, o carvão logra conseguir uma maior adsorção, do que em concentrações altas de alumínio, além disso o CVf, ainda tem capacidade de adsorção, já que não encontra o equilíbrio de adsorção até concentrações de 100 mg/l. Dita isoterma dá para confirmar que o CVf tem boa capacidade de adsorção do cátion alumínio, e seria apto como um adsorvente para ser aplicado em diferentes efluentes e soluções contaminadas com todo metal.

De acordo com McCABE (1993) o comportamento favorável significa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída. Além disso classificaram as isotermas de uma forma mais detalhada baseado nas suas inclinações e curvas, o comportamento L descreve melhor a inclinação indicando que, quando os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, fica mais difícil para as espécies do adsorvato encontrarem um sítio vazio (OLIVEIRA, 2011).

4.2.2.1

Comportamento adsorativo do Al em CVf, acoplado os resultados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

Os resultados experimentais da adsorção do alumínio em carvão vegetal funcionalizado (CVf), foram analisados obtendo as linearizações da isoterma de adsorção do Al, pelos modelos empíricos de Langmuir (figura 4.10), e de Freundlich (figura 4.11).

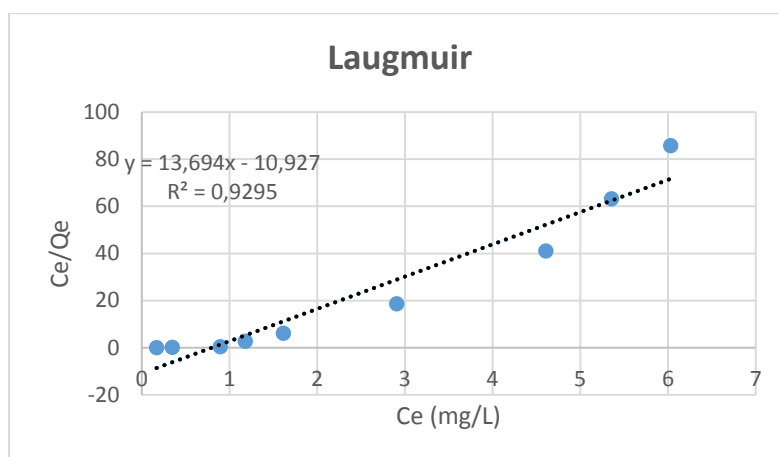


Figura 4.10: isoterma de Langmuir para a adsorção de alumínio em carvão vegetal do bagaço de cana funcionalizado.

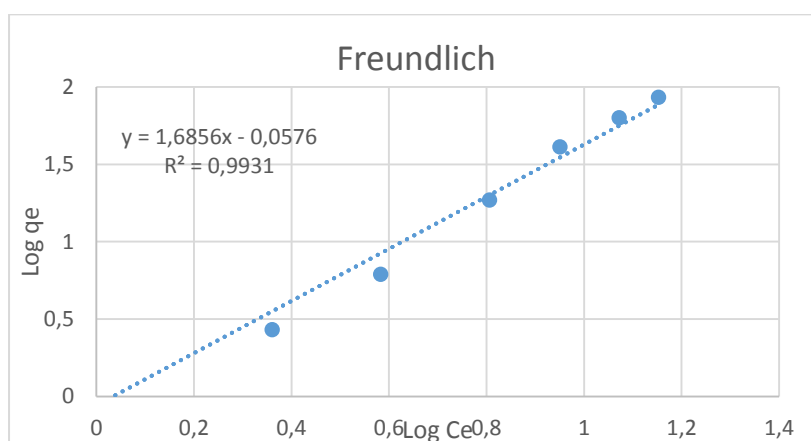


Figura 4.11: Linearização de isoterma de Freundlich para a adsorção de alumínio em carvão vegetal do bagaço funcionalizado.

A tabela 4.9 mostra os diferentes parâmetros obtidos para os dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 4.9: Coeficientes de modelos de isotermas de adsorção

Langmuir			Freundlich		
qmax (mg/kg)	Kads	R2	Kf	N	R2
1,07584	0,08506	0,9295	0,87579	0,5929	0,993

Na figura 4.10 observa-se o gráfico da isoterma de Langmuir com a aplicação dos dados experimentais. A isoterma de Langmuir apresenta uma característica essencial, que é o fato de poder ser expressa em uma constante adimensional, conhecido como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (RL), definido pela equação 4.3, onde será indicada a forma da isoterma e se o

processo de adsorção é favorável, desfavorável, linear ou irreversível (2010; OLIVEIRA, 2011).

$$R_L = \frac{1}{1 + k \cdot C_0} \quad (\text{Eq: 4.3})$$

Onde K é a constante de Langmuir e C0 é a concentração inicial do alumínio. Este parâmetro irá indicar a forma da isoterma segundo a tabela 4.10. (HO et al, 2003 apud ABBUD 2010).

Tabela 4.10: Valores do parâmetro de equilíbrio RL.

Valores de RL	Tipos de isotermas
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Irreversível

A tabela 4.11 mostra os valores do RL obtidos para a adsorção de Al no carvão vegetal funcionalizado, nas diferentes concentrações da solução de alumínio.

Tabela 4.11: Valores de RL na adsorção de alumínio em carvão vegetal.

Temperatura °C	Concentração inicial (ppm)
25	0,1- 0,5 - 1 - 5 - 10- 25- 50- 75 100
Valores de RL :	0,991- 0,959 - 0,921- 0,7015 - 0,54- 0,319 - 0,19 - 0,135 - 0,105

Observa-se na tabela 4.9 os parâmetros calculados para as duas isotermas, percebe-se que o modelo de Freundlich apresenta valor do coeficiente de correlação linear (R2) igual a 0,993, sendo este um pouco maior do que àquele encontrados no modelo de Langmuir. Os valores experimentais obtidos pelas isotermas não se ajustam de forma razoável a isoterma de Langmuir, como pode ser observado pelo valor do coeficiente de correlação R2, e se ajustam mais ao modelo de Freundlinch.

O valor da capacidade máxima da adsorção (qmáx) do AL, obtido da equação de Langmuir foi 1,07 mg kg-1, teoricamente essa é a quantidade máxima de Al que pode ser adsorvido na cobertura de uma monocamada das micropartículas do carvão, o qual foi relativamente baixo, no que de acordo com a

literatura indica pouca capacidade de adsorção. O valor da constante de Langmuir encontrado foi 0,085 mg L⁻¹. Como foi visto na tabela 4.11, os valores de RL das concentrações de alumínio encontra-se na faixa de menor a 1, confirmando assim uma adsorção de Al no carvão funcionalizado favorável.

Na tabela 4.9 observam-se os dados para os valores do modelo de Freundlich, que apresentou um valor razoável para o coeficiente de correlação R², porém um valor maior que para o modelo de Langmuir. O valor da constante N foi superior o valor da unidade, o que indica que o alumínio é adsorvido de forma favorável. O valor obtido para a constante K_f, da equação de Freundlich, foi 0,87 e o valor de n foi 0,59. Essas constantes indicam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção de Al no carvão funcionalizado, respectivamente.

Segundo Brinques (2005), que utilizou o leito de carvão ativado para realizar a adsorção de alumínio, a equação de Freundlich falha na representação de dados de equilíbrio a baixas concentrações, pois não incorpora a lei de Henry, que relaciona a solubilidade de gases em líquidos.

4.2.3 Caracterização por MEV/EDS do carvão depois da adsorção de alumínio.

A caracterização elementar do carvão funcionalizado após a adsorção de alumínio, foi feita pelo método de MEV/EDS. A figura 4.12 ilustra, a morfologia, estrutura, e composição semi qualitativa, do carvão funcionalizado após a adsorção alumínio.

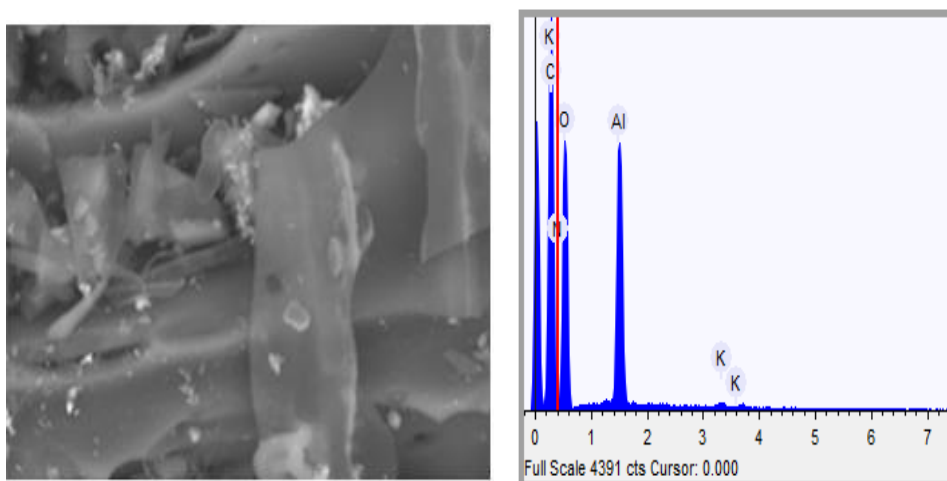


Figura 4.12: MEV do carvão vegetal funcionalizado depois da adsorção do alumínio livre e composição do mesmo (2000X).

A figura 4.12 ilustra que houve uma mudança na morfologia da superfície do carvão, depois de interagir com a solução de alumínio, pode se observar acúmulos e precipitados de cor claro, na superfície do carvão, e sua superfície passa de ter uma estrutura rugosa, o que pode ser os poros enchidos dos precipitados e o espectro do EDS confirma a adsorção de Al na superfície do carvão, e está fazendo parte de sua composição elementar. Corroborando que o carvão do bagaço de cana é um bom material para adsorção de este carion metálico na sua forma livre. A tabela 4.12 indica a composição elementar semiquantitativa dada pelo análise EDS.

Tabela 4.12: composição elementar dos carvões usados na adsorção de alumínio.

Material	Composição elementar (EDS)			
	C	O	N	Al
CVb	85,1	5,94	0,75	8,23
CVf	87,79	3,2	0,67	10,51

Da para observar que a composição do CV, mudou, e comprovar-se que o alumínio foi adsorvido, pela superfície do CV, na tabela 4.10, amostra o que pode ser o alumínio nas suas diferentes formas seja iônica ou precipitada, e observa se que o carvão vegetal funcionalizado, praticamente consegue adsorver mais Al, do que o carvão sem funcionalizar, e tem maior efetividade com respeito ao carvão comercial.

4.3 CVf no condicionamento do solo

Os experimentos foram conduzidos em erlenmeyers de 250 ml, utilizando se como substrato o solo misturado com CVf. Quatro doses diferentes de CVf foram adicionadas ao substrato: 0% (T1), 1% (T2), 5% (T3), 10% (T4), relativo ao peso do solo. Para a mistura das proporções de carvão com o substrato, o peso final da mistura foi fixado em 10 gr para os ensaios de adsorção e 100 gramas para ensaios de lixiviação.

O carvão CVf utilizado tinha granulometria < 2,0 mm, e o substrato, solo, foi passado em peneira com malha de 4 mm.

4.3.1 Adsorção de alumínio em CVf/ Enxaguamento com o solo

Já que o solo in natura dados os resultados tem uma concentração de alumínio muito baixa, de 3 mg/l em solução do solo. Foi feito um substrato CVf : solo com proporção de 1:10 m/m, sendo a massa total 10 gramas, em uma solução

de 50 ml de água. Se construiu Curva de remoção de alumínio *versus* tempo para o substrato, em solução aquosa. O resultado mostrasse na figura 4.13.

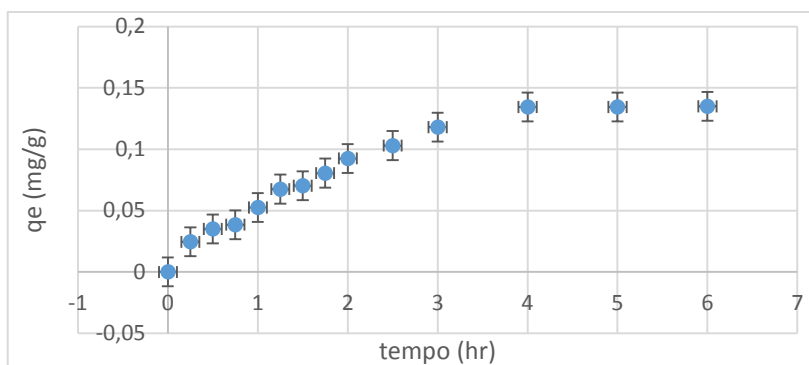


Figura 4.13: Cinética do tempo de adsorção do solo in natura+CV

Observasse que a interação do solo e CVf, altera a concentração de alumínio na solução do solo, e que o CVf atua como um meio adsorvente do alumínio, diminuindo a concentração dele em mais do 75%, num tempo de 3 hr.

Além disso se realizou um estudo de adsorção em solução do substrato solo: CVf, contaminado sinteticamente com alumínio com substrato mais em uma, para identificar como é de efetivo o CVf, em uma lixiviação de uma solução contaminante jogada no solo. Então sabendo a que o CVf é um bom adsorvente de alumínio de acordo com anteriores experimentos, se fez ensaios de adsorção com diferentes proporções do carvão em um substrato (mistura solo: CVf) de massa total de 10 gr. As proporções de carvão foram as seguintes 0%,1%,5% e 10% de CVf para T1, T2, T3, T4 respectivamente.

Efeitos do CVf na solução do solo:

Solo T1: solo natural sem alteração (0% CVf)

Solo T2: solo contaminado sinteticamente com Al (1%CVf)

Solo T3: solo contaminado sinteticamente com Al (5%CVf)

Solo T4: solo contaminado sinteticamente com Al (10%CVf)

A figura 4.14 apresenta a variação de concentração do alumínio adsorvido dado nos diferentes tratamentos referentes as proporções de CVf, com relação ao peso do substrato.

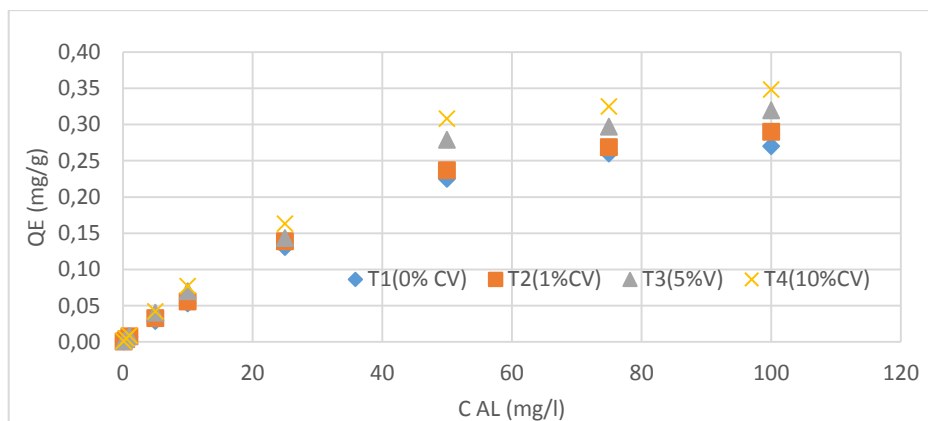


Figura 4.14: isothermas de adsorção no substrato solo: diferença de eficiência na adsorção de Al nos diferentes tratamentos com % CVf.

A figura 4.12 indica que a maior proporção de CVf jogado no solo, tem maior capacidade de adsorção do alumínio no substrato, comparado com o branco T1, os outros tratamentos se comportam de forma exponencial, sendo o melhor tratamento o T4, que tem uma efetividade de adsorção de Al perto a 75 %. Já que tendo em conta que o alumínio ao lixiviar-se pode entrar a poluir ou as águas subterrâneas ou principalmente as raízes das plantas, comprova-se que todos os ensaios de adsorção são efetivos e demonstram que é possível lograr um condicionamento do solo com o CVf.

Sendo observado que a maior proporção do CV tem maior efetividade na adsorção de Al, foram feitos ensaios de comparação com outros adsorventes carbonosos sendo um o carvão vegetal comercial de naturaliza eucalipto funcionalizado com HNO_3 , e o outro o mesmo carvão vegetal do bagaço sem funcionalizar, com as mesmas condições do T4. A figura 4.15 indica a diferença adsorviva do alumínio em substrato solo: CV para os diferentes carvões.

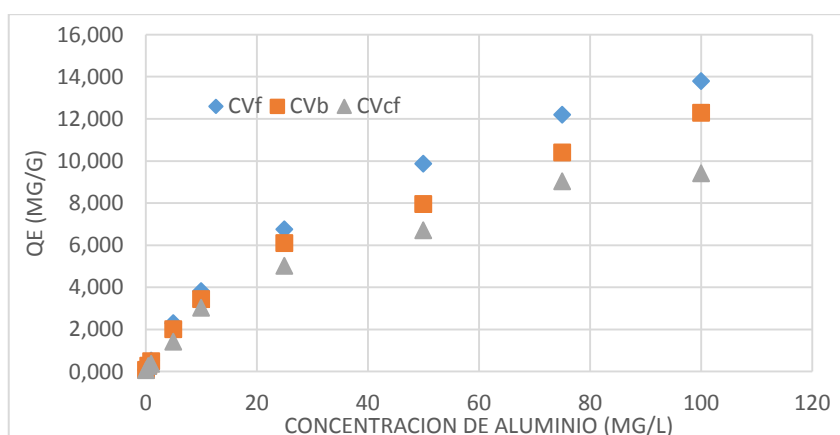


Figura 4.15: comparação de efetividade dos carvões na adsorção de Al no solo com o T4

A figura indica que sendo que os outros carvões demonstram ser efetivos na adsorção do alumínio no substrato do solo, o CVf segue sendo o que tem maior eficiência na adsorção.

Estes resultados corroboram os encontrados por Cullity - Wesley et al. (2014) esses autores verificaram que a concentração do cátion metálico na solução do substrato solo: CV, diminui um 80% nas concentrações de (0,1 a 5 mg L⁻¹), com aplicação de 10% de CV. Mais apesar da diminuição de Al na solução do solo, as concentrações de Al do presente experimento ainda seguem sendo consideradas elevadas, de acordo Moreno Jiménez et al. (2011).

Analisando a quantidade de Al na solução do solo, calculou-se que, em média em todos os tratamentos no solo a maior parte do Al presente na solução estava na forma livre, como íon Al³⁺, apoiando a formação do Al na sua forma de hidróxido (Al₂(OH)₃).

Essa diminuição foi, provavelmente, devido à retenção de metal na superfície do CVf, uma vez que o pH do solo se manteve no geral constante entre os tratamentos. Estas diminuições corresponderam a 82% remoção de Al para o solo T4, e 70 % no solo T1, dando a entender que o melhor tratamento é o T4 o qual possui a maior quantidade em percentagem do carvão vegetal funcionalizado.

O carvão vegetal funcionalizado age na fração biodisponível de metal no solo, além de diminuir sua lixiviação (PAZ, 2014). A imobilização por adsorção de metais em superfícies do CVf é devido à abundância de grupos funcionais e da densidade de carga superficial. A presença de sítios de troca no CVf desempenha importante papel na retenção de elementos e diminuição de sua biodisponibilidade (GOMEZ, 2013).

Beesley e Marmiroli (2011) relataram a retenção de Al e Zn na superfície do CV. Provaram que estes metais são adsorvidos na superfície de CV e que o processo não é imediatamente reversível. A capacidade de sorção elevada do CVf pode ser resultado de três razões: (i) interações eletrostáticas entre os cátions metálicos e do carbono de superfície carregada negativamente; (ii) troca iônica entre prótons ionizáveis na superfície de carbono e cátions metálicos e (iii) sorção envolvendo elétrons do carbono.

4.3.1.1

Comportamento adsorptivo do carvão no melhor tratamento (T4), segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

Os dados obtidos pela adsorção no T4, foram analisados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, as linearizações das isotermas de adsorção do alumínio na presença de carvão vegetal foram realizadas para o modelo de Langmuir (figura 4.16), o modelo de Freundlich (figura 4.17)

Tabela 4.13: coeficientes de modelos de isotermas de adsorção

Langmuir			Freundlich		
q _{max} (mg/kg)	K _{ads}	R ²	K _f	N	R ²
1,025	0,03506	0,904	0,75576	0,49291	0,992

- **Langmuir**

Observa-se na tabela 4.13 os valores obtidos pela isoterma do modelo de Langmuir, os dados experimentais ajustam-se de forma razoável a isoterma de Langmuir, como pode ser observado pelo valor do coeficiente de correlação R². O valor Q_{max} obtido foi relativamente baixo, o que de acordo com a literatura indica pouca capacidade de adsorção. Na figura 4.16 observa-se o gráfico da isoterma de Langmuir com a aplicação dos dados experimentais.

A isoterma de Langmuir apresenta uma constante adimensional, conhecido como parâmetro de equilíbrio (RL), definido pela equação 4.3, onde será indicada a forma da isoterma e se o processo de sorção é favorável, desfavorável, linear ou irreversível.

Tabela 4.14: Valores de RL na adsorção de alumínio em carvão vegetal.

Temperatura °C	Concentração inicial (ppm)
25	0,1- 0,5 – 1- 5- 10- 25- 50- 75 100
Valores de RL:	0,981- 0,949- 0,911- 0,7115- 0,53- 0,349- 0,19– 0,123 – 0,101
Valor de 1/n	0,35

Como foi visto na tabela 4.14 os valores de RL entre 0 e 1 sugerem uma adsorção

favorável. Os valores de RL das concentrações de alumínio encontra-se na faixa de 0 até 1, sendo assim uma adsorção favorável.

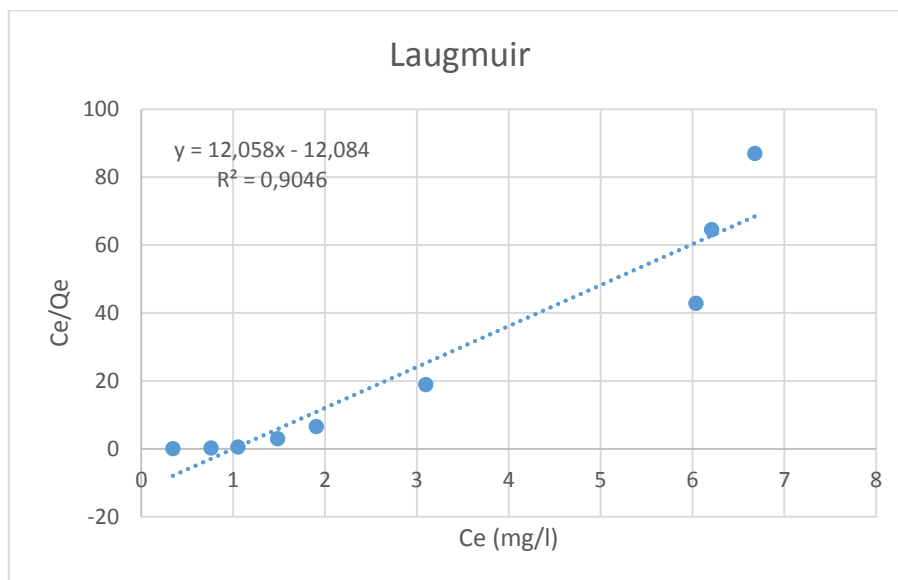


Figura 4.16: isoterma de langmuir para a adsorção de alumínio em carvão vegetal do bagaço.

Esta isoterma está caracterizada por um decréscimo na inclinação da curva, referente à medida que o número de sítios disponíveis para a adsorção diminui, isto ocorre devido ao recobrimento da superfície absorvedora, o que quer dizer que observa-se que a superfície do adsorvente possui alta afinidade com o soluto.

- **Freundlich**

Na tabela 4.14 observam-se os dados para os valores do modelo de Freundlich, que apresentou também um valor razoável para o coeficiente de correlação R², porém um valor maior que para o modelo de Langmuir. O valor da constante N foi superior o valor da unidade, o que indica que o alumínio é adsorvido de forma favorável.

Na seguinte figura (fig.4.17) observa-se o gráfico da isoterma linearizada de Freundlich com a aplicação dos dados experimentais.

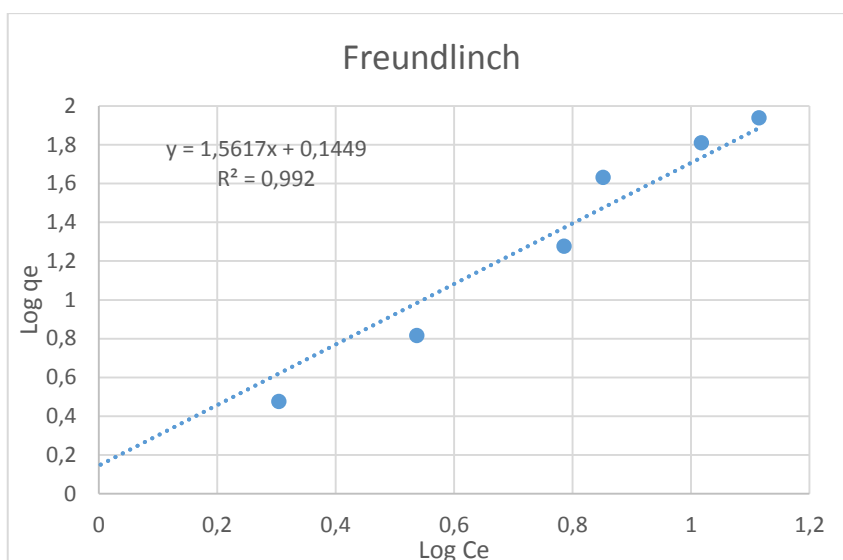


Figura 4.17: linearização de isoterma de freundlich para a adsorção de alumínio em carvão vegetal do bagaço.

Segundo Brinques (2005), que utilizou o leito de carvão ativado para realizar a adsorção de alumínio, a equação de Freundlich tem a melhor representação de dados de equilíbrio a baixas concentrações, pois não incorpora a lei de Henry, que relaciona a solubilidade de gases em líquidos.

4.3.1.2 Caracterização do substrato solo: CVf

Pela análise de físico do solo pode-se verificar que as amostras de solo são ácidas ($\text{pH} < 6$) e possuem capacidade de retenção de água e umidade de 60%, com constituição majoritariamente inorgânica. Além disso, as amostras possuem elevado poder tampão, conforme medido pelo pH, devido ao teor de argila e silte. O Al encontra-se na composição dele pelo baixo pH, assim, foi detectado Al trocável nestas amostras, o principal elemento com potencial contaminante do solo e as plantas. A tabela 4.15 apresenta os resultados de composição granulométrica do solo e suas características físicas.

Tabela 4.15 Caracterização física do solo do solo

Composicao granulométrica	
Argila	32%
Silte	43%
Areia fina	16%
Areia media	7%
Areia grossa	2%
Características físicas	
pH	5
Retencao de agua	60 %
Umedade	60%
Densidade	2,6 g/ml

A tabela apresenta as características físicas para o solo estudado, os resultados evidenciam a presença e predominância de argila, e silte, e areia numa menor proporção. Possuindo uma textura argilo arenosa e tendo como composição (argila: 320 g kg⁻¹, silte: 430 g kg⁻¹; areia: 250 g kg⁻¹), o solo foi classificado como Tecossolo, franco argiloso, segundo a União Internacional das Sociedades de Ciência do Solo (UISS). A figura 4.17 e tabela 4.17 representam análise elementar feito por MEV/EDS.

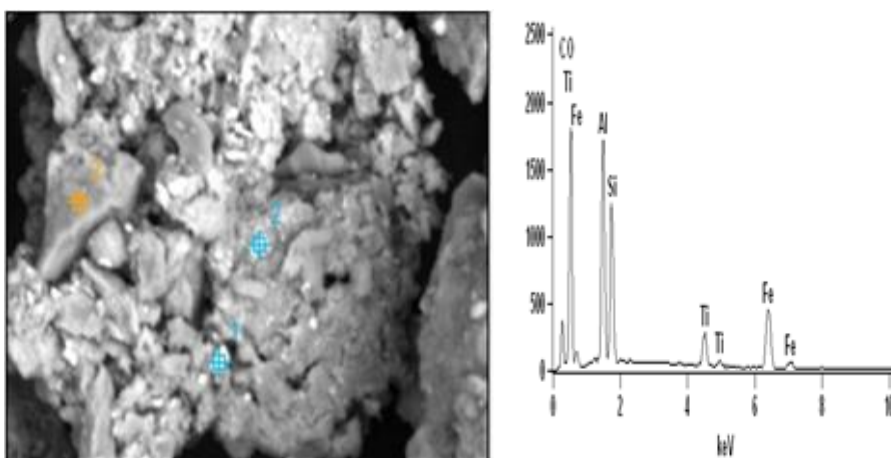


Figura 4.18: Análise MEV do solo

Tabela 4.16: Análise EDS do solo

Pto	C	O	Al	Si	P	Ti	Fe
1	13.80	42.49	8.36	6.77	0.33	0.89	27.35
2	14.28	40.10	10.24	8.17	0,01	5.31	21.91
3	16.17	49.07	4.53	26.25	0,23	0.34	3.63

Na figura 4.17 e tabela 4.16 observa-se o solo, como uma estrutura sólida, com superfície plana, e ao parecer possui textura muito porosa, dentro de sua composição estão vários minerais e cátions metálicos especialmente o ferro e alumínio em maior quantidade.

Além do efeito nos metais, o CV também proporcionou alterações nas condições de pH e CTC e proporção de nutrientes do solo. Com a aplicação das doses de CV, houve diminuição das concentrações de Al nos solos T1 até T4 e aumento de N, P, K, pH e CTC. Já que teoricamente o Al inibe a interação dos macro nutrientes com o solo, a diminuição dele, ajudou a que o solo tivesse um aumento considerável dos macronutrientes. A seguinte tabela mostra os dados das mudanças de pH, CTC e concentração de alumínio na solução do solo. As tabelas 4.17 e 4.18 indicam a diferença do pH, CTC e conteúdo de Al no solo, natural e com os tratamentos de carvão funcionalizado em diferentes quantidades.

Tabela 4.17: variáveis de favorecimento no solo

Solo	CV %	pH	Al+3 (mg/L)
T1	0	5,01	3,0
T2	1	5,43	1,46
T3	5	5,71	0,18
T4	10	5,97	0,07

Tabela 4.18 CTC do carvão, o solo e o substrato solo: CV, nos diferentes Tratamentos com diferentes proporções de C.v.

CTC meg/100g=cmolc/dm ³ =cmolc/L				
substrato	CVf (T1) 0 %	(T2) CVf 1%	(T3)CVf 5%	(T4)CVf 10%
Solo	8,92	8,92	8,92	8,92
Carvão veg do bagaço	51,33	51,33	51,33	51,33
Carvão Veg do bagaço func.	66,91	66,91	66,91	66,91
solo+CV	8,92	11,79	12,57	12,83
Solo + Al 1ppm	8,49	8,49	8,49	8,49
Solo + Al 100ppm	7,18	7,18	7,18	7,18
Solo+ Al 1 ppm+ CVb func	8,49	17,95	20,24	23,81
Solo+ Al 100 ppm+ CVb func	6,38	12,23	18,52	22,63

Zhao et al. (2014) observaram aumentos das concentrações de P, K, Ca e Mg extraídos por Mehlich III após a aplicação do CV no solo. Este efeito de liberação de nutrientes é muito importante quando o CV atua como remediador, pois além de diminuir as concentrações dos poluentes, fornecer nutrientes, auxiliando na recuperação de áreas contaminadas. Recentemente, o CVf tem chamado atenção devido, principalmente, à sua capacidade de sorver metais, reduzindo os efeitos fitotóxicos, que é uma barreira para a vegetação inicial dos solos (BEESLEY, 2011; GOMEZ EYLES, 2013).

A concentração de Al na solução do solo T3 só foi possível de ser determinada na 1ª e 2ª coleta, pois, na 3ª os valores encontravam-se abaixo do limite de detecção do equipamento de AA (1,0 µg L⁻¹). Pode ter ocorrido maior adsorção deste elemento nas partículas de CV ao longo do tempo, e também pela baixa concentração desse elemento na solução.

No solo T4 a aplicação de CV afetou a concentração de Al na solução do solo, a maior influência ocorreu no aumento da proporção de CV usadas, sendo os tratamentos com concentrações de 5 e 10 % os mais efetivos na redução do alumínio na solução do solo.

Contudo, nos solos houveram diminuições das concentrações desse elemento com o aumento das doses de CVf. De maneira geral houve aumento do pH, e CTC do solo com aplicação de CVf nos dois solos (T3 e T4).

4.3.2 Ensaios de condicionamento do solo/ Lixiviação de Al em coluna com substrato solo: CVf

Foram realizados 4 ensaios de lixiviação em coluna por cada amostra, conforme os procedimentos descritos pela ASTM 4870. O tempo de cura das amostras foi de 6 hr, foram escolhidos 4 diferentes tipos de amostras, uma amostra natural sem contaminação foi submetida ao ensaio para obtenção de uma amostra branca, uma amostra natural misturada com CVf, outra amostra contaminada com solução sintética de alumínio, e outra misturada com o carvão vegetal funcionalizado. Sendo coletadas em total 20 amostras do lixiviado. A tabela 4.18 indica as características físicas do solo, e quantidade de Al lixiviado, quando o solo foi exposto a diferentes tratamentos e quantidades de C.v.

Tabela 4.19 Características do solo depois dos tratamentos

Solo	CV %	PH	CTC (meq/100)	Al+3 (mg/L)
T1	0	5,01	8,92	4.0
T2	1	5,43	12,57	1,46
T3	5	5,71	12,73	0,18
T4	10	5,97	13,23	0,07

A concentração de alumínio foi fortemente influenciada pelas doses de carvão aplicada ao solo, demonstrando que nos solos onde ocorreu a adição de altas doses de carvão, a forma de alumínio livre mudou para se precipitar em sua forma de hidróxido.

O elevado volume por unidade de massa do bagaço e carvão resultaria em uma maior área de contato com solo CVf. Fator que pode ter maior participação no aumento da eficiência da adubação aplicando CVf.

O solo apresentou um pH quase neutro depois dos tratamentos. Isto pode implicar uma maior remoção da concentração de hidrogênio e alumínio no solo, elemento fitotóxico, que pode ocupar a CTC do solo, e ajuda a biodisponibilidade de cátions importantes para as plantas, como: cálcio, magnésio e potássio (KIEHL, 1979; FRANCHINI et al., 2001; ZIGLIO et al., 1999). Em condições de alta acidez devido à alta lixiviação do cátion alumínio, acaba sendo adsorvido pelas frações coloidais do solo, o que pode provocar um efeito fitotóxico nas plantas, principalmente as raízes, onde vários trabalhos demonstram que tem seu crescimento restrito, ficando grossas e curtas (BOHNEN, 2000).

Pode se observar alterações das características e propriedades físico químicas provocadas pela adição de CVf, quanto maior a doses de carvão menor a quantidade de água que estaria sujeita a ação de gravidade, o que iria diminuir a percolação desta água no solo, podendo diminuir a lixiviação de nutrientes, e alumínio, aumentando lá biodisponibilidade de (N,P,K) no solo, como relatam vários autores as perdas de minerais por lixiviação são bastante acentuadas pela ação do carvão (Reisenauer, 1978; Vale et al., 1998), trabalhos tem demonstrado que alterações nas propriedades físicas, podem levar a mudanças de outras propriedades químicas do solo, concordando com (Lair et al., 2010), que trabalhando com efeito do carvão na redução da lixiviação de metais em solos agrícolas, e obtiveram efeitos positivos do carvão para as características físico hídricas do solo.

O pH do CV indica reação alcalina do material, o que pode aumentar o pH do solo e imobilizar metais, especialmente em solos ácidos, onde eles são geralmente mais solúveis (NOVAK et al., 2009). Além disso, o CV apresenta teor relativamente baixo de macro nutrientes (1%), o que explica o baixo teor de cinzas encontrado e, por sua vez, pode indicar em curto prazo, um efeito corretivo de acidez. Com o aumento da temperatura de pirólise, há perda de grupos funcionais oxigenados (MELO et al. 2013), o que explica a CTC baixa deste CV, em comparação com a do solo.

É possível verificar a mudança do pH do lixiviado, nos diferentes tratamentos, como os níveis de referência utilizaram se os teores obtidos a partir do lixiviado da amostra representativa do solo natural, chamada o branco, este nível foi utilizado como balizadores para a interpretação dos dados obtidos. Conjuntamente comparam se os alcores de intervenção para algumas águas e solos estabelecidas pela normatividade ambiental brasileira. (IBAMA, CETESB, CONSEMA, Minas). Observando as concentrações obtidas das análises químicas realizadas para o lixiviado do alumínio, da amostra do solo branco, percebe se que os parâmetros estão abaixo dos limites de intervenção estabelecidos pela normatividade ambiental (CONAMA) (CONSEMA).

O teor de Al foi influenciado pelos tratamentos aplicados. Comparando-se o efeito da adição de contaminante Al, verificou-se a influência da acidificação do solo, e que sem a adição de VC, a adição do CV provocou menor concentração de Al, lixiviando uma solução de alumínio numa concentração de 10 mg/l. a tabela 4.19 mostra a quantidade de Al lixiviado com ajuda de um tratamento de carvão

funcionalizado em quantidade de 10 %, se um tipo de solo fosse contaminado com várias concentrações de alumínio livre.

Tabela 4.19: comparação de efetividade do CVf, na adsorção do Al, para não gerar lixiviado contaminante.

Tratamento	Lixiviação	Concentração do Al+3 inicial (mg/l)	Concentração do lixiviado do Al+3 (mg/l)	% Remoção do Al
T4(10%CV)	Sem CVf	1	0,456	54,4
	Com CVf	1	0,049	95,1
T4(10%CV)	Sem CV	10	7,9	21
	Com CVf	10	1,82	81,8
T4(10%CV)	Sem CV	100	70,37	29,63
	Com CV	100	19,01	80,9

A aplicação de CV teve menor influência na concentração de Al somente quando as amostras do solo com tratamento (1 e 2) as que foram expostas ao CVf, sendo observadas menores concentrações até a última lixiviação nos solos com tratamento 3 e 4, respectivamente.

Esses resultados indicam que, embora o pH do solo seja ácido e aumente com a mobilidade de Al, a presença de CV diminui este efeito. A mobilidade do Al é muito dependente do pH e do teor de matéria orgânica do solo (MOS) (MARTINELLI; VICENT, 2014), pois a acidificação e o baixo teor de MOS podem aumentar a mobilidade dos metais pesados (YANG et al., 2010). O Al tem mobilidade elevada na faixa de pH de 3,5 a 5,5 e pode precipitar em solo. Embora alguns autores relatem que tanto a MOS quanto o pH têm grande influência na mobilidade de Al no solo, no presente trabalho o efeito do pH sobrepõe, conforme pode ser visto na comparação pelo teste de Dunnett entre os tratamentos (sem ou com CVf).

As concentrações de Al foram menores no tratamento que foi contaminado com Al (com ou sem adição de CVf) comparado ao tratamento com pH original e nos tratamentos com pH original não houveram diferenças em todos os tratamentos dos solos. Comparando as flutuações de pH dos lixiviados verificou-se o efeito direto deste na lixiviação de Al, conforme discutido anteriormente. Nos tratamentos em que o pH não foi alterado, os valores de pH foram similares e se mantiveram acima de 5,5, em ambos os solos. Observou-se que quando se aplicou CV houve diferença de pelo menos uma unidade de pH do lixiviado até a

3ª lixiviação (de 5,1 para 5,7), possivelmente interferindo na mobilidade dos metais pesados, assim como no solo C, no qual os valores de pH passaram de 5,1 (sem CV) para 6,1 (com CVf).

4.3.2.1

Caracterização dos Materiais após das lixiviações e diferentes tratamentos, do solo com Al

Na figura 4.19 e tabela 4.20 se mostra a morfologia e composição elemental semi qualitativa do carvão após de interagir com o solo, na adsorção do alumínio, além disso se indica também na figura 4.20 e tabela 4.21 a composição se mi qualitativa do solo, após do tratamento com o CV.

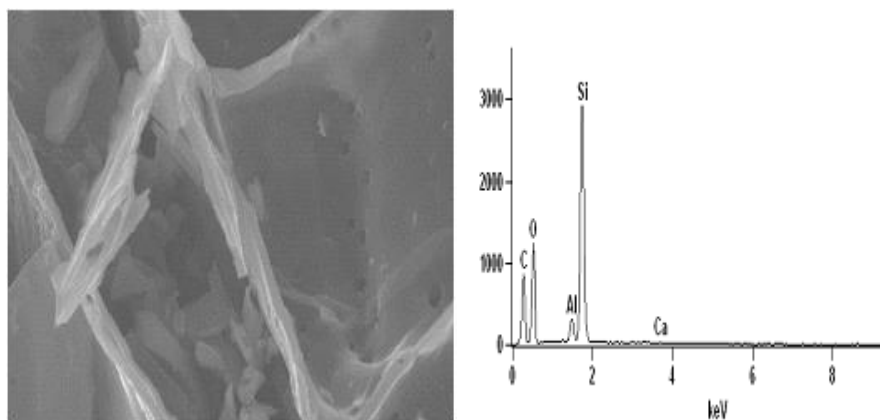


Figura 4.19: MEV do CV após da interação com o solo

Tabela 4.20: composição elemental EDS do solo após interagir com Al

Pto	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca
1	77.08	6.80	0,01	1.35	0,001	2.28	9.41	4.07
2	90.23	6,01	0.44	1.08	0.26	0.33	1.79	0.88
3	84.92	4,02	0,01	1.33	0,01		7.88	2.87

Figura 4.20: MEV do Solo após interação com CV

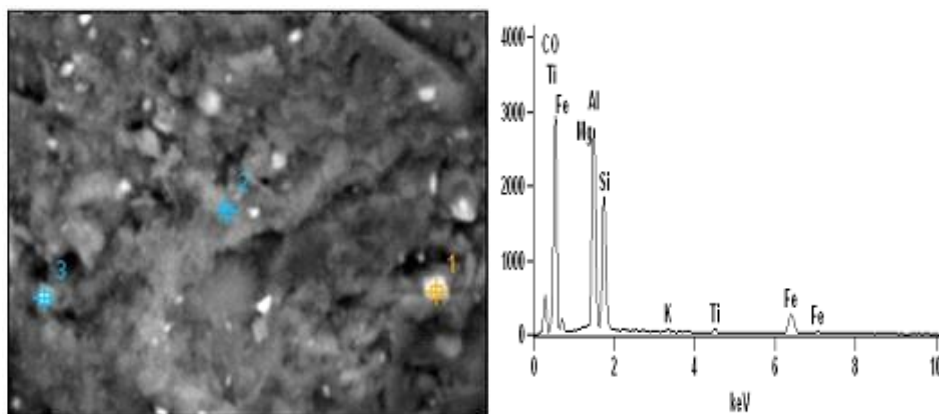


Tabela 4.21: Composição elementar EDS do solo após interagir com o CV

<i>Pto</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>P</i>
1	13.59	47.38	2,2	4.35	5.19	0.20	19.21	7.29	0,20
2	17.79	46.48	6.1	6.15	10.47	0.14	1.60	10.12	1.15
3	17.01	49.07	6.15	7.14	9.52	0.20	0.56	9.25	1,10

O solo apresenta uma estrutura superficial lisa e porosa, o CVf apresenta estrutura porosa, como observado nas imagens feitas por MEV. Tal resultado de porosidade é devido à presença de estruturas tubulares formados pelas células das plantas que deram origem ao CVf. Embora a estrutura seja micro porosa. Observa se que a composica do solo mudou, e da para ver que o carvão tem efetividade na adsorção e contribuição para favorecer ao solo. O solo depois dos tratamentos com CVf além de apresenta um maior pH, aumento da CTC, neste caso ajudo a manter a biodisponibilidade dos cátions como Mg e Ti que sao componentes importantes do solo, e P e K são os nutrientes que ajudam a fertilidade das plantas. Pode se observar que o CVf pode ser um bom condicionador do solo, para beneficiar ao solo, de condições de toxicidade de Aluminio livre, já que nos lixiviados disminuo a quantidade quase ao 80%.

5. CONCLUSÕES

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar a retenção de alumínio de soluções aquosas através do processo de adsorção utilizando carvão vegetal do bagaco de cana como adsorvente. O composto Alumínio foi escolhido devido a sua alta toxicidade, para as águas sub superficiais e principalmente para as o crescimento das plantas e fertilidade do solo. E su alta perigosidade à saúde humana e ao meio ambiente, além de sua presença em diversos efluentes industriais, o que justifica uma busca de meios alternativos mais eficientes para o tratamento de águas em que este se encontre presente.

A caracterização elementar, espectroscópica e termogravimétrica do CV obtido apresentou valores semelhantes àqueles encontrados na literatura. A presença das bandas em 1526 cm⁻¹ e 1335 cm⁻¹ confirmaram a incorporação de grupos COOH e NO₂ durante o processo de funcionalização com solução de HNO₃.

O estudo do tempo do processo de adsorção apontou que com 4 hr de contato há alta taxa de remoção de alumínio. Verificou-se também que a interação entre a biomassa e o alumínio é consideravelmente rápida nos primeiros minutos, começando uma estabilização após 150 minutos de contato, a partir deste momento os sítios livres do carvão começam a ficar mais escassos e a estabilização se inicia.

O aumento na concentração da biomassa repercute em um aumento da taxa de captação do Alumínio através da adsorção, o que pode ser atribuído ao aumento da área superficial e o aumento de sítios livres.

A capacidade de retenção do alumínio é muito influenciada pelo pH do meio, sendo o pH ótimo de retenção no rango de 5-6 como os testes do referido parâmetro mostraram. Isto possibilitaria seu uso eficiente no processo de adsorção de uma outra substância de forma simultânea.

Os dados obtidos experimentalmente foram aplicados aos modelos das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich , correlacionando melhor com a isoterma de Freundlich. O parâmetro n indicou um processo de adsorção favorável para a faixa de concentração utilizada nos ensaios.

Os resultados obtidos apontaram o carvão vegetal como um promissor adsorvente para a remoção de alumínio, em meio aquoso, e principalmente para concentrações baixas, onde removeu 85,99 % e 87,69% das respectivas

concentrações de estudo. E corrobora sua possível aplicabilidade num estudo do solo para seu condicionamento físico.

O CVf produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar tem grande potencial como ferramenta para o condicionamento e possível remediação de solos contaminados por Alumínio.

O CVf diminuiu a disponibilidade de alumínio, o que teoricamente pode permitir a germinação e crescimento das plantas com mais facilidade, e pode melhorar a distribuição das raízes.

O CVf aumentou as concentrações de alguns macronutrientes (P e K) no solo. Esse efeito é teoricamente importante no manejo e estabelecimento de plantas em áreas contaminadas.

O biocarvão diminuiu as concentrações de Al na solução do solo nas coletas realizadas no solo A e no solo B. O CVf não afetou as estruturas dos solos.

Recomendações

São necessários mais estudos para avaliar a durabilidade em longo prazo de imobilização e em aplicação in situ, bem como o estudo de outras biomassas disponíveis.

O biocarvão reduziu a disponibilidade do metal (Al) nos solos estudados (A e B) e proporcionou melhores condições de pH e CTC no solo, pode ser recomendado para possíveis estudos da absorção de metais e de translocação para as plantas.

Para trabalhos futuros, o carvão vegetal funcionalizado poderia ser um bom adsorvente para o tratamento de efluentes industriais que possuam alumínio.

Referências bibliográficas

ACCIOLY, A.M.A. & SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p.299- 352.

Agricultural Blog; Grab n`grow; **Understanding Basic Soil Chemistry**, disponível em: <http://grabngrowsoil.com/gardening-how-to/understanding-basic-soil-chemistry/>. Acesso em: 28 Julho 2016

ALMEIDA NETO, A. F.; MUNHOZ, L. F.; KLEINUBING, S. J.; SILVA, M. G. C. **Adsorção de cátions de cobre sobre a mistura de bentonitas**. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 7, 2008, Campina Grande, Anais... Campina Grande: UFCG, 2008. p.176.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. **Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico**. R. Bras. Ci. Solo, 21:9-16, 1997

ANTAL Jr., M.J., Biomass pyrolysis: A review of the literature- part 1: **Carbohydrate pyrolysis Advances in solar Energy**, American Solar Energy, v.1, p. 175-255, 1983

ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. **ABNT NBR 8112**: carvão vegetal – análise imediata Rio de janeiro, 1983. 5p

ASING, J.; WONG, N. C.; LAU, S. Optimization of extraction method and characterization of humic acid derived from coals and composts. **Journal of Tropical Agriculture and Food Science acid derived from coals and composts**, v. 37, n. 2, p. 211– 223, 2009.

BAKER, H.; KHALILI, F. **Effects of pH and Temperature on the Interaction of Pb(II) with Azraq Humic Acid Studied with Schubert's Ion Exchange Method**. Annals of Environmental Science, v. 1, p. 35-44, January 2007.

BAKER, H.; KHALILI, F. A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium (II) and zinc (II) by Schubert's ionexchange method. **Analytica Chimica Acta**, v. 542, p. May, 2012.

BANERJEE, R.; PANDEY. Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: a technological perspective. **International Sugar Journal, Glamorgan**, v.104, n.1328, 2002

BARROS, L.; RUMJANECK, V.; ALTOÉ, M.; VELLOSO, C. X.; PASQUALOTO, L. **Caracterização química e espectroscópica de Ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada Superficial de latossolos brasileiros**. Brasileira de Ciência do Solo, Brasil, v. 33, p. 51-63, 2009.

BEESLEY, L.; MARMIROLI, M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. **Environmental Pollution**, v.159, p.474-480, 2011.

BOHNEN, H. Acidez e calagem. In: GIANELLO, C., BISSANI, C.A., TEDESCO, M.J. (eds.) **Princípios de fertilidade de solo**. Porto Alegre: Dep. de Solos. Fac. de Agronomia. UFRGS, 1995. p.51-76.

BREWER, C.E.; SCHMIDT-ROHR, K.; SATRIO, J.A.; BROWN, R.C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy, Hoboken**, v. 28, n. 3, p. 386-396, Oct. 2009.

BORBA, T. R. **Estudo de Aplicação de biossorvente no tratamento de rejeitos radioativos líquidos contendo Amerício-241**. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Ipen, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Área Tecnologia Nuclear, 2010.

BRINQUES, G. B. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

BRINQUES Graziela brusch, **adsorção de tolueno de solução aquosa, em leito de carvão ativado, em planta piloto**. Dissertação de mestrado, Porto Alegre. 2005.

BRITO, J.O, **Correlação entre as características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal** – perspectivas de melhoramento – IPEF- Boletim Informativo, v. 5, n.14, p.19-48, 1978.

BUENO, C.I.C.; Carvalho, W.A. 2007. Remoção de Chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Quim. Nova**.30(08): 1911-1918.

CAMARGO, J. R. et al. **An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates**. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2005. v. 27. p. 243-247.

CAMARGO A.C. MONIZ J. A. JORGE J. M. A. S. VALADARES, Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas, **INSTITUTO AGRONÔMICO Campinas** (SP) Novembro de 2009.

CESNIK, R.; MIOCQUE, J., 2004. Melhoramento da cana-de-açúcar. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília-DF, 307p. COSTA, M.B.B., 1985. **Adubação orgânica: nova síntese e novo caminho para a agricultura**. Editora Ícone, São Paulo-SP, 100p

CLEMENTE, R.; & BERNAL, M.P. Uptake of heavy metals and As by Brassica juncea grown in a contaminated soil in Aznalcollar (Spain): The effect of soil amendments. **Environ. Poll.**, 138:46-58, 2005.

CLEMENTE, R.; WALKER, D.J.; ROIG, A. & BERNAL, M.P. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcollar (Spain). **Biodegradation**, 14:199-205, 2003.

CLEMENTE, R.; BERNAL, M. P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. **Chemosphere** v.64, p.1264–1273, 2006.

COCHRANE, T.T. **Understanding and managing acid soils of tropical South America**. In: RICE PRODUCTION ON ACID SOILS OF THE TROPICS, 1991, Kandy, Sri Lanka. Proceedings. Kandy: Institute of Fundamental Studies, 1991. p.113-122.

CREELMAN, R.A.; GUPTA, R.P. **Ash fusion temperatures and the transformations of coal ash particles to slag**. Fuel Processing Technology, v. 56, n.1-2, p. 33–43, July 1998.

CULLITY, B.D. **Introduction to magnetic materials**. New York, N.Y.: Addison-Wesley Publishing Company, p. 181-190, 1972.

DAF: Department of agricultural and food, Australia; Effects of soil acidity; Disponível em: <https://www.agric.wa.gov.au/soil-acidity/effects-soil-acidity>. Acesso em 18 de novembro de 2016.

DE CAPITANI, E.; PAOLIELLO, M. M. B.; COSTA DE LMEIDA, G. R. Lead sources of human exposure in Brazil. **Medicina (Ribeirão Preto)**, v. 42, n. 3, p. 311-318, 2009.

DE LUCA, T.HI.; MACKENZIE, M.D.; GUNDALE, M.J. Biochar effects on soil nutrient transformations. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009. chap. 14, p. 251–270.

DELHAIZE, E., RYAN P.R. Aluminum toxicity and tolerance in plants. **Plant Physiology**, Minneapolis, v.107, p.315-321, 1995.

DORNELLES, A.L.C., CARVALHO, F.I.F., FEDERIZZI, L.C., *et al.* Avaliação simultânea para tolerância ao alumínio e sensibilidade ao ácido giberélico em trigo hexaplóide. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.32, p.893-896, 1997.

DORNELLAS DE BARROS, M.A.; et al.; **Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes**, Revista Tecnológica, Ed especial, p.65-72, 2000.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. Química Nova: 2011. p. 1-7.

DROGUETT, S. **Elementos de Catalisis Heterogenea, Serie de Química**. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía No 26 1983.

ERDOGAN, S.; BAYSAL, A.; AKBA, O.; HAMAMCI, C. Interaction of Metals with Humic Acid Isolated from Oxidized Coal. **Polish Journal of Environmental Studies, Turkey**, v. 16, n. 5, p. 671-675, April 2007.

ERNESTO, V. A. R. T. **Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético**. 2009. 115. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

ESTEVES, V. I.; DUARTE, A. C. **Thermogravimetric properties of aquatic humic substances**. Marine Chemistry, v. 63, p. 225–233, 1999.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. New York: Macmillian Publishing Company, 1993. 458p

FILHO, N. C.; Winkler –Hechenleither, A. A.; Gomes-Pineda, E. A.; **Copper (II) adsorption onto sugar cane bagasse**: international journal of polymeric Materials v 34n 3-4 1996, p 211-218.

FIORENTIN, L. D., TRIGUEROS, D. E. G., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., PEREIRA, N. C., BARROS, S. T. D., SANTOS, O. A. A., **Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system**: Kinetic and equilibrium modeling, Chemical Engineering Journal 163 (2010) 68 – 77.

FRANCIOSO, O.; MONTECCHIO, D.; GIOACCHINI, P.; CIAVATTA, C. MONTECCHIO, D.; GIOACCHINI, P.; CIAVATTA, C. **Thermal analysis (TG-DTA) and isotropic characterization (¹³C-¹⁵N) of humic acids from different origins**. Applied Geochemistry, v. 20, p. 537-544, 2005.

FRANCHINI, J. C.; GONZALEZ-VILA, F. J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M. A. **Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol**. Plant Soil, 231:55-63, 2001.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **"Adubos Orgânicos e Inorgânicos"**; Brasil Escola. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/adubos-organicos-inorganicos.htm>>. Acesso em 17 de novembro de 2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems**. Chemical Engineering Journal, v. 156, p. 2–10, 2010.

FOY, C.D., CHANEL, R.L., WRITE, M.C. The physiology of metal toxicity in plants. **Annual Review Plant Physiology**, Bethesda, v.29, p.511-566, 1978.

GOMEZ, P, A., and Oliveira, J,B., **"Teoria da carbonização da madeira"**. In: CETEC. Uso da madeira para fins energéticos. Serie de publicações Técnicas/SOT-001, Belo Horizonte, p.1-158, 1980

GOODHEW, P, J, **Electron microscopy and analysis**, Wykeham publications, Londres, 1975

GROSSMAN JM, O'Neill BE, Tsai SM, Liang B, Neves E, Lehmann J, Thies JE. **Amazonian anthrosols support similar microbial communities that differ distinctly from those extant in adjacent, unmodified soils of the same mineralogy**. Microb Ecol. 2010; 60:192–05.

HALEEM KHAN, M. **Influence of humic acid on sorption of cadmium on montmorillonite: Adsorptive/ Desorptive Interaction Mechanism of Cadmium, Humic acid and Clay in Binary and Ternary System**. Germany: VDM Verlag Dr. Müller & Co. KG, 2010.

HALIM, M.; CONTE, P.; PICCOLO, A. **Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances**. Chemosphere v. 52, p. 265–275, 2003.

HANG, A. Molecular aspects of aluminum toxicity. **CRC Critical Reviews in Plant Sciences**, Boca Raton, v.1, p.345-373, 1984.

HERNANDEZ, J, G, Calderon, I, H., Luengo, C, A, and Tsu, Raphael
“Microscopic structure and electrical proprieties of treated coals and eucaliptus charcoal” *Carbon*, v,20,n.3,p201-205, 1982.

HO, Y.-S.; OFAMAJA, A. E. **Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution.** *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3455–3461, November 2005.

HUAMÁN, G. **Adsorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde** (Cocos nucifera). Dissertação de mestrado. Puc Rio. 2005.

HUE, N.V., CRADDOCK, G.R., ADAMS, F. **Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils.** *Soil Science of America Journal*, Madison, v.50, p.28-34, 1986.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Diretoria de Proteção Ambiental – **DIPRO, Coordenação Geral de Emergências Ambientais** – CGEMA, Laudo Técnico Preliminar, Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais, 2015

IBA, indústria brasileira de arvores, Brazilian tree industry, 2016. Desempenho industrial, Carvão vegetal. Disponível em: http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf. Fevereiro 2016.

INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W.; ZIMMERMAN, A.R. **Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse.** *Bioresource Technology*, Oxford, v. 101, p. 8868–8872, 2010

JANOS, P. CEZÍKOVA´, J.; KOZLER, J.; MADRONOVA´, L.; NOVÁK, J.; **Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field II: Metal-binding capacity under static conditions.** *Reactive & Functional Polymers*, Czech Republic, v. 47, p. 111–118, 2001.

JARAMILLO, J.; RODRÍGUEZ, E. M. **Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol.** *Wat. Res.*, 38, p. 2155- 2165, 2004.

JONES, U.S. **Fertilizers & soil fertility**. Reston : Reston. 1979. 368p.

JONES, D.L., KOCHIAN, L.V. Aluminum inhibition of the 1,4,5-triphosphate signal transduction pathway in wheat roots: a role in aluminum toxicity? **Plant Cell**, Baltimore, v.7, p.1913-1922, 1995.

JONES, M. N.; BRYAN, N. D. **Colloidal properties of humic substances**. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 78, p. 1- 48, 1998.

KINRAIDE, T.B. Identity of the rhizotoxic aluminum species. **Plant and Soil**, Netherlands, v.134, p.167-178, 1991.

KLOSS, S.; ZEHETNER, F.; DELLANTONIO, A.; HAMID, R.; OTTNER, F.; LIEDTKE, V.; SCHWANNINGER, M.; GERZABEK, M. H.; SOJA, G. **Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties**. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 41, n. 4, p. 990-1000, July 2012.

KOMNITSAS. Efficiency of Limestone and Red Mud Barriers: Laboratory Column Studies - **Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece**. Laboratory of Metallurgy, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens. Athens, Greece. 2004.

KRISHNAN, K. A.; SHEELA, A.; ANIRUDHAN, T. **Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons**. *Chemical Technology and Biotechnology*, v. 78, p. 642-653, 2003.

KURKOVÁ, M.; KLIKA, Z.; KLIKOVÁ, C.; HAVEL, J. **Humic acids from oxidized coals I: Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy**. *Chemosphere*, v. 54, p. 1237–1245, 2004.

LAIR, G. J.; GERZABEK, M. H.; HABERHAUER, G. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. *Environmental Chemistry Letters*, v.5, n.1, p.23–27, 2007.

LAMMIRATO, C.; MILTNER, A.; KAESTNER, M. Effects of wood char and activated carbon on the hydrolysis of cellobiose by β -glucosidase from

Aspergillus niger. Soil Biology & Biochemistry, Oxford, v. 43, p. 1936-1942, 2011.

LAZOF, D.B., GOLDSMITH, J.G., RUFTY, T.M., **et al.** Rapid uptake of aluminum into cells of intact soybean root tips. A microanalytical study using secondary ion mass spectrometry. **Plant Physiology**, Minneapolis, v.106, p.1107-1114, 1994.

LEHMANN J, Joseph S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. 1st ed. Routledge; 2009. pp. 1- 12.

LIANG B, Lehmann J, Solomon D, Kinyangi J, Grossman J, O'Neill B, Skjemstad JO, Thies J, Luiz FJ, Petersen J, Neves EG. **Black carbon increases cation exchange capacity in soils**. Soil Sci Soc Am J. 2006;70:1719–30.

LINHARES, L. A. et al. **Application of Langmuir and Freundlich models of the adsorption of cadmium and lead in different classes of Brazilian soils**. Revista Tecnológica, Brasil, v. 17, p. 49-60, 2008.

LIU, Y. **Some considerations on the Langmuir isotherm equation**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. v. 274, p. 34-36

MADRONOVÁ, L. (Ed.). **Humic Acids from Raw Materials of the Czech Republic** (Chemistry Research and Applications). New York: Nova Science Pub Inc, 2009.

MARTINELLI, A.C.; VICENT, R. Avaliação da lixiviação do cádmio e níquel provenientes da degradação de baterias níquel-cádmio em uma coluna de solo. **Química Nova**, v.37, p.465-472, 2014.

MARTIN, R.B. Bioinorganic chemistry of aluminum. In: SIGEL, H., SIGEL, A. (eds.). **Metal ions in biological systems**, v.24, **Aluminum and its role in biology**. New York : Marcel Dekker, 1988. p.1-57.

MAIA, Claudia Maria, B F; **BIOCHAR: UMA NOVA FERRAMENTA NO MANEJO DE SOLOS**, *Embrapa Florestas*. 2005

MATSUMOTO, H., HIRASAWA, F., TORIKAI, H., *et al.* Localization of absorbed aluminium in pea root and its binding to nucleic acid. **Plant Cell Physiology**, Kyoto, v.17, p.627-631, 1976.

MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S. **The Removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite**. Centre de Developpement des Materiaux, Lab. The Trait. Des. Minerais, 1997. p.621-629

MELO, VF, Dionísio JÁ, Oliveira EB, Caron L, Kummer L, Azevedo JCR, Souza, LCP (2010) **Indicadores de qualidade de solos em área de mineração e metalurgia de chumbo**. I – microrganismos. Revista Brasileira de Ciência do Solo 34: 1397-1411

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill International Editions, 1993. 1130p

MCKAY, G.; El-Geudini, M.; Nassar, M, M **Equilibrium studies for adsorption of dyes on bagasse pith**, Adsorption Science and technology v 15 n 4 1997. P 251-270

MILLER, F.P. **Soil Science**: A scope broader than its identity. Soil Sci. Soc. Am. J., 57:299 e 564, 1993

MORALES, R, C, Godoy, P, H Shinohara, A, H Suzuki, C, K, Kokorevics, A, Zanderons, J, Gravitis, J **Efeito da temperatura de pirólise do carvão vegetal preparado a partir do bagaço de cana de açúcar**, 13º CBECIMAT, Curitiba 1998

MORENO-JIMÉNEZ, E.; CLEMENTE, R.; LEPP, N.; DICKINSON, N. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 155-160, 2010.

MORIMURA, S., TAKAHASHI, E., MATSUMOTO, H. Association of aluminium with nucleic acid and inhibition of cell division in onion (*Allium cepa*) roots. **Zeitschrift für Pflanzenphysiologie**, Stuttgart, v.88, p.395-401, 1978.

MYERS, **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. Second. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999

NAMASIVAYAM, C; KADIRVELU, K. Agricultural solid waste for the removal of 50 heavy metals: adsorption of Cu(II) by coirpith carbon. *Chemosphere*, v. 34, p.377– 399, 1997.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. **Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenol from Aqueous Solution by Low-Cost Carbon from an Agricultural Solid Waste: Coconut Coir Pith**. *Separation Science and Technology*, v. 39, n. 6, p. 1407-1425, 2005.

NASIR, S.; TAHIRA B.; VERHEYEN, T. VINCENT; CHAFFEE, A.L. Structural elucidation of humic acids extracted from Pakistani lignite using spectroscopic and thermal degradative techniques. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 983–991, 2011

NASSER, A.; EL-HENDAWY, A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. **Carbon**, v.41, n. 4, p. 713-722, 2003.

NOVAK, E; Plantas nativas do Cerrado e possibilidade de fitorremediação. **Revista de Ciências Ambientais** 7: 67-77. 2013

NOVOTNY, E.; LÁZARO, E.; KER, J. BENITES, V.; MENDOÇA, E.; SCHAEFER, C.; **Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil**. *Geoderma*, v. 127, n. 1-2, p. 104-113, Julio 2005.

OBERLIN, A, **Carbonization and graphitization**, **Carbon**, Vol 22, n 6, p. 521-541, 1984

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de Metais Pesados em Zeólitas Para Fins de Uso em Barreira Reativa**. Dissertação (Mestrado). Pós Graduação em Engenharia Civil, COPPE, URFJ, 2011.

PANSHIN, A.J. and Zeeuw, C, **Textbook of wood technology**: structure, identification, Properties and uses of the comercial woods of the United Estates and Canada – Cap 14 – McGraw Hill Book Company – 1980.

PATURAU, J. M. **By products of the cane sugar industry**, Elsevier Publishing Company- 1969- Amsterdam

PAZ, Edilon ; SOUZA Laercio; Ralph Bruno França Brito; **A utilização do carvão vegetal como condicionador de solos** Estudante de Agronomia da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; 2Pesquisador da Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010.

PENA, Rodolfo F. Alves. "**Solo**"; Brasil Escola. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/geografia/o-solo.htm>>. Acesso em 17 de novembro de 2016.

PENNSTATE; Environmental soil chemistry laboratory (**ESCL**), disponível em: .
<http://www.personal.psu.edu/users/e/a/eab204/Eng418_website1/research.html>. Acesso em: 23 julho 2016

PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A. & ÓRFÃO, J.J.M. **Modification of the surface chemistry of activated carbons**. Carbon, 37:1379- 1389, 1999.

PICCOLO, A.; CELANO, G. & CONTE, P. **Adsorption of glyphosate by humic substances**. J. Agric. Food Chem., 44:2442-2446, 1996.

PICCOLO, A. **Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances**. Soil Biology & Biochemistry, v. 34, p. 1839-1851, 2002.

PIETRZAK, W. S., Ali, S. N., Chitturi, D., Jacob, M., & Woodell-May, J. E. (2009). **BMP depletion occurs during prolonged acid demineralization of bone: characterization and implications for graft preparation**. Cell and Tissue Banking, 12(2), 81-88.

PINTO, P. C. R.; COSTA, C. E.; RODRIGUES, A. E. **Oxidation of lignin from eucalyptus globulus pulping liquors to produce syringaldehyde and vanillin**. Industrial & Engineering Chemistry Research, Washington, v. 52, n. 12, p. 4421-4428, Feb. 2013.

Economia e emprego; Portal Brasil, **Safra cana de açúcar**, 2016/2017); disponível em: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/08/safra-de-cana-de-acucar-crescera-2-9-em-2017>.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A **Useful Adsorption Isotherm**. Physical Chemistry, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, June 1959.

REISENAUER, H.M. A.A. TABIKH & P.R. STOUT- **Molybdenum reactions with soils and the hydrous oxides of iron aluminum and titanium**. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23-27. 1962

REISENAUER, H.M. Em: **Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties**. Editado por American Society of Agronomy. Inc., Publisher Madison. Wisconsin USA. pp. 1050-1057. 1965

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. **Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina**. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 472-476, July/August 2000.

SANTOS, G. C. G. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. Dissertação. (Mestrado). **Solos e Nutrição de Plantas**, Universidade de São Paulo. 2005.

SANTOS, A; DA SILVA, J; MARIA DOS ANJOS, R; DE MELO BENITES, V; OLIVEIRA, S. **Caracterização de ácidos húmicos produzidos a partir de carvão vegetal de duas espécies florestais do semi-árido: JUREMA PRETA (Mimosa tenuiflora) E PEREIRO (Aspidosperma pyrifolium)**. REVISTA VERDE. 2009

SBCS, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; EMBRAPA, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **“Manual de descrição e coleta de solo no campo”**. 2016.

SHENG, G. D. et al. **Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by asprepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes**. Journal of Hazardous Materials, 2010. v. 178, n 1-3, p. 505-516

SHIM, J. W.; PARK, S. J.; RYU, S. K. **Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers.** Carbon, v. 39, n. 11, p. 1635-1642, September 2001.

SILBER, A.; DAVID, D. R.; TSECHANSKY, L.; BORENSHTEIN, M.; ELAD, Y. **Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media.** Plant and Soil, v. 337, p. 481-496, 2010.

SIONG, S.; SENG, L.; CHONG, W.; ASING, J.; FAIZAL, M.; SATIRAWATY, A. **Characterization of the Coal Derived Humic Acids from Mukah, Sarawak as Soil Conditioner.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, n. 3, p. 582-587, 2006.

SOARES, J. L. **Desenvolvimento de Novos Adsorventes e Processos Híbridos em Reforma Catalítica por Vapor de Água.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Santa Catarina, Fevereiro. 2003.

SOBRAL, A.F.; GUIMARÃES, V.O.S. 1992 **Relação entre a toxidez do alumínio e a produção de cana-de-açúcar** (Saccharum spp). Pesquisa Agropecuária Brasileira. Brasília, v.27, n.2, p.287- 292, fev.

SOILS COLLOIDS AND CATIONS EXCHANGE CAPACITY; PowerPoint Presentation (PPT); Disponível em: <http://www.slideserve.com/tam/soil-colloids-and-cation-exchange-capacity>, Acesso em 17 de novembro de 2016.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry.** New York: Academic;. 267 p. 1995.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions.** 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications.** Analytical Techniques in the Sciences. Chichester: John Wiley & Sons. 2004.

TATZBER, M. STEMMER, M.; SPIEGEL, H.; KATZLBERGER, C.; HABERHAUER, G.; MENTLER, A.; GERZABEK, M. H. FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced

NaOH, Na₄P₂O₇, and Na₂CO₃ extraction procedures. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 170, p. 522–529, 2007.

TIP; **Terras Pretas: Propiedades y Fertilidad (Biochar o Agrichar)**.

Disponível em:

<<http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2008/05/11/91490>>. Acesso

em: 4 mar. 2016.

TROMPOWSKY, P.; BENITES, V.; EMOKE, B.; SANTOS, A.; HOCKADAY, W.; HATCHER, P. **Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal**. ISSN ISBN. Organic Geochemistry, n. 36, p. 1480-1489, 2005.

TROMPOWSKY, P. M. **Synthesis and characterization of humic acid-like substances from eucalypt charcoal, and its interaction with diclorofenol, calcium, manganese and aluminium**. Universidade Federal de Viçosa. Brazil. 2005.

US - EPA. **Environmental Quality Guidelines for Industrial/Facility Effluents**. Disponível em:

<http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/submissions/Submis_GOV_GHA.pdf>. Acesso em: 23 January 2015.

VALIX, M.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. **Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption**. Chemosphere, v. 56, p. 493–501, 2000.

VAN VLACK, L., H. **Principios de ciencia e tecnología dos materiais**, Ed Campus, 4ª edição, ISBN 8570011660, 1979.

VOLESKY, J. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203–216, 2001.

WANG, Y.; XIAO, H.; WANG, F. **Adsorption kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of adsorption of pollutant from aqueous solutions onto humic acid**. Sciences in Cold and Arid Regions, China, v. 1, n. 4, p. 372-379, February 2009.

WELLS, O. C. **Scanning Electron Microscopy**, Cap. ImII e V. 1974.

WESLEY e Van Vlack, I, H, **Principios de ciencia e tecnologia dos materiais cap, 3**, 5ª ASSUMPÇÃO, R,T, - **Caracterização de defeitos em semicondutores através de microscopia eletrônica de varredura**, Faculdade de Engenharia Mecânica ; Unicamp, Tese Doutorado, 1988

WRIGHT, R.J., BALIGAR, V.C., MURRAMANN, R.P. (eds.) **Plant-soil interactions at low pH**. Dordrecht : The Netherlands: Kluwer, 1991. p.733-739. (HORST, Z.J., ASHER, C.J., CARMAK, L., *et al.* Short-term responses of soybean roots to aluminum.)

YANG, C.S., SCHAEDELE, M. Effect of aluminum on growth of root tips of honey locust and loblolly pine. **Environmental and Experimental Botany**, Elmsford, v.29, p.165-173, 1989.

YILDIRIM ERBIL, H. **Solid Surface. In: Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces**. India: Blackwell Publishing, v. 1, 2006. Cap. 3, p. 295-302.

YOUSSET, A, M, **characteristics of Carbon**, v. 13, n, 1, 1975

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

ZANDERSON, A, J., Kokorevics, A, J, Gravitiis, **Studies of bagasse charcoal briquetting reduction of ash content in charcoal, and preeliminary material and energy estimation for a design of a pilot plant of bagasse charcoal**. Scientific report of the LSIWC (Latvian state institute of wood chemistry-RIGA); published for UNU/IAS-Working paper n° 58,1999.

ZHANG, G., TAYLOR, G.J. Effects of biological inhibitors on kinetics of aluminum uptake by excised roots and purified cell wall material of aluminum-tolerant and aluminum-sensitive cultivars of *Triticum aestivum* L. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v.138, p.533-539, 1991.

ZHAO, G.; WU, X.; TAN, X.; WANG, X. **Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review.** The Open Colloid Science, China, v. 4, p. 19-31, 2011.

ZIGLIO, C.M.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. **Formas orgânicas e inorgânicas de mobilização do cálcio no solo.** Braz. Arch. Biol. Technol., 42:257-262, 1999.