

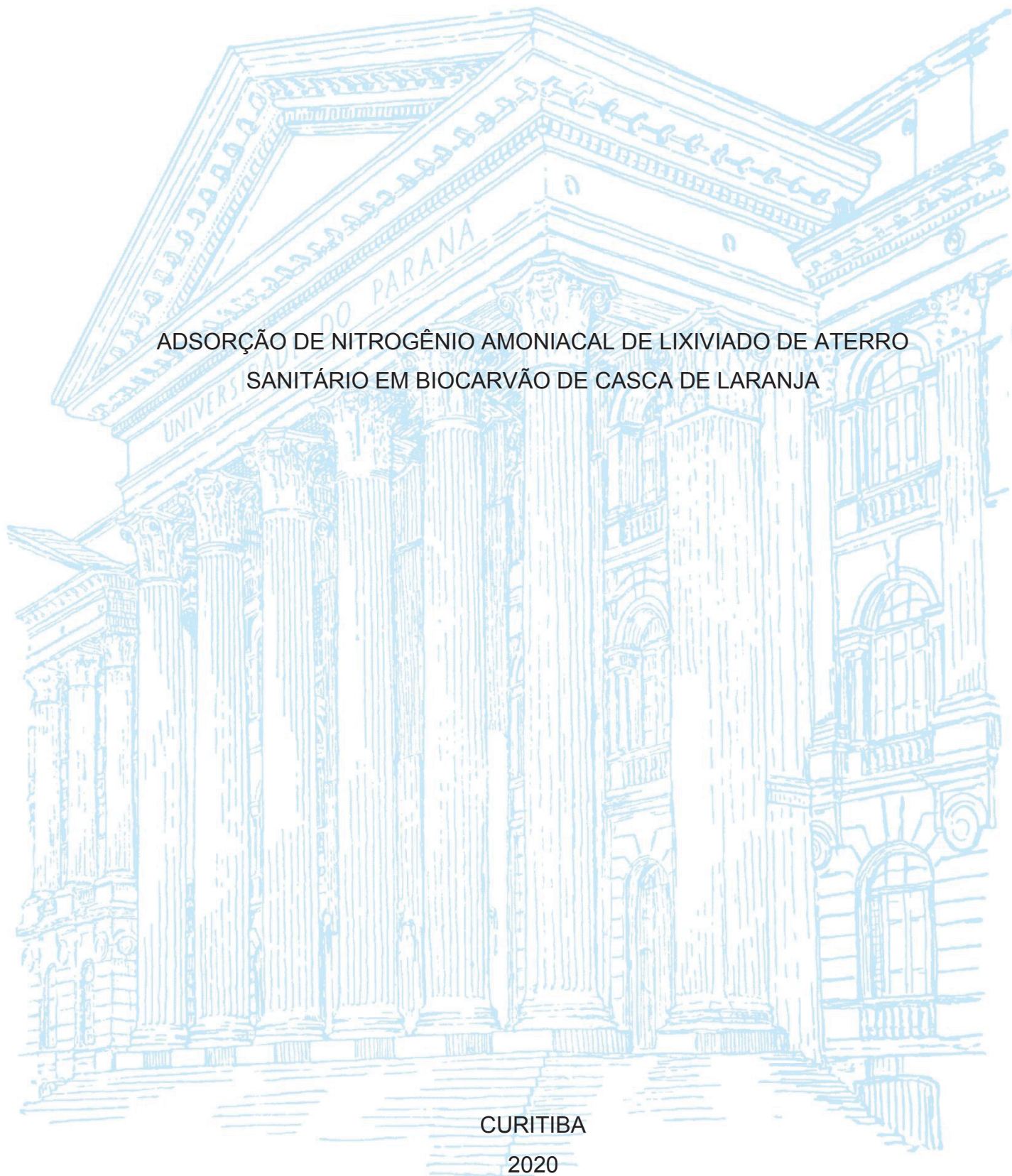
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA FIRMINO DE LIMA

ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA

CURITIBA

2020



LARISSA FIRMINO DE LIMA

ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Borba Braga

Coorientador: Dr. Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L732a Lima, Larissa Firmino de  
Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em biocarvão de casca de laranja [recurso eletrônico] / Larissa Firmino de Lima. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2020.

Orientadora: Maria Cristina Borba Braga.

Coorientador: Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha.

1. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). 2. Resíduos orgânicos. 3. Biocarvão. 4. Adsorção. I. Universidade Federal do Paraná. II. Braga, Maria Cristina Borba. III. Barquilha, Carlos Eduardo Rodrigues. IV. Título.

CDD: 543.57

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LARISSA FIRMINO DE LIMA** intitulada: **ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA**, sob orientação da Profa. Dra. MARIA CRISTINA BORBA BRAGA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 05 de Outubro de 2020.

Assinatura Eletrônica  
30/10/2020 18:07:44.0  
MARIA CRISTINA BORBA BRAGA  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
06/10/2020 12:11:33.0  
MIGUEL MANSUR AISSE  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
06/10/2020 19:01:42.0  
LUCIANA IGARASHI MAFRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ )

Assinatura Eletrônica  
06/10/2020 11:16:37.0  
VOLNEI PAULETTI  
Avaliador Externo (DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA  
AGRÍCOLA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico à minha mãe Vera Lúcia Firmino dos Santos, à minha irmã Laura Firmino de Lima e ao meu irmão Leonardo Firmino de Lima, pelo carinho, apoio e amor incondicional. Amo vocês.

## AGRADECIMENTOS

É um processo interessante revisitar o passado e pensar nas pessoas maravilhosas que, de alguma forma, me ajudaram a concluir essa difícil e enriquecedora jornada chamada mestrado. Certamente não conseguirei mencionar todas, mas guardo todas vocês em meu coração.

Serei eternamente grata à minha professora orientadora Maria Cristina Borba Braga por ter acreditado em meu potencial, por ter me incentivado, me apoiado e acompanhado meu crescimento e desenvolvimento. Me inspiro nessa mulher forte, que me apresentou um mundo de possibilidades. Aproveito e agradeço ao seu marido, professor Sérgio Braga, que com sua voz doce me acolheu e me acalmou.

Agradeço ao Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha, meu coorientador, por ter acompanhado de perto a minha trajetória no vasto mundo da adsorção. Você foi a peça chave para o desenvolvimento dessa dissertação. Expresso também meu agradecimento aos demais integrantes do grupo de pesquisa da prof. Cris.

Gostaria de agradecer à professora Luciana Igarashi Mafra e aos professores Miguel Mansur Aisse e Volnei Pauletti, membros da minha banca de defesa, pelas contribuições tão pertinentes, as quais possibilitaram que o meu trabalho evoluísse e chegasse em sua melhor versão.

Sou extremamente grata aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental (PPGERHA/UFPR), em especial ao professor Cristovão Scapulatempo Fernandes, à professora Heloise Garcia Knapik e, novamente, ao professor Miguel Mansur Aisse. Seus ensinamentos provocaram reflexões que vão muito além do mundo acadêmico. Agradeço também ao ex-secretário Celmar Mattos e à atual secretária da coordenação Thalita Neshimoto, por toda a atenção e assistência.

Gostaria de agradecer à técnica do Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto (LABEAM/UFPR), Luciana Prado, por toda a paciência que teve comigo no laboratório e por todo o conhecimento disponibilizado. Agradeço também às técnicas e aos técnicos do Laboratório de Materiais e Estruturas (LAME/UFPR), do Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR) e do Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UFPR) pelas análises realizadas. Expresso também meu

agradecimento às equipes de limpeza, segurança e manutenção, assim como aos funcionários do restaurante universitário do campus Centro Politécnico da UFPR.

Agradeço novamente ao professor Volnei Pauletti, por ter sido sempre tão atencioso comigo e me acolhido no campus Agrárias desde o primeiro momento. É incrível trabalhar com alguém que ama tanto o que faz. Aproveito e agradeço também aos alunos do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, João e Bruna, ao professor Antônio Motta e às técnicas Fabiana Gavelaki e Maria Aparecida Santos por toda a ajuda que recebi.

Gostaria de expressar meu carinho e meu agradecimento às amigas e aos amigos que fiz graças ao mestrado. Nanúbia Pereira Barreto, Patrícia Beatriz Baréa, Ellen Cristina Almeida, Carolina Ferreira de Souza, Sabrina Bittencourt Drummond, Jacqueline Carril Ferreira, Gabrielle Ramos de Araujo, Vinícius Granadier, Arthur Rocha Ferreira, Saymon Lima, obrigada pelas conversas reconfortantes, risadas, abraços e momentos de descontração. Vocês tornaram esses anos mais leves. Vocês tornaram esses últimos anos possíveis. Quero levar essas amizades para todo o sempre.

Agradeço aos amigos de fora do universo acadêmico, tanto os que já faziam parte de minha vida quanto os que surgiram durante os últimos anos, por terem compreendido minha ausência, por terem me apoiado e por continuarem me amando mesmo nos momentos mais difíceis. Em especial, agradeço ao Gustavo Henrique dos Santos, pelo cuidado, companheirismo, carinho e amor. Você é luz.

Agradeço, do fundo do meu coração, à minha mãe Vera Lúcia Firmino dos Santos, à minha irmã Laura Firmino de Lima e ao meu irmão Leonardo Firmino de Lima, por todo o amor e apoio que recebi. Vocês foram e são minha principal rede de apoio.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a mim mesma, por não ter desistido em meio a tantas dificuldades. Descobri em mim força, resiliência, perseverança e a capacidade de aprender sempre mais. Levo desses anos muito mais que conhecimento acadêmico.

Obrigada a todos que trilharam comigo. Amo vocês.

*“You cannot protect the environment unless you empower people, you inform them, and you help them understand that these resources are their own, that they must protect them.”*

Você não pode proteger o meio ambiente a menos que você empodere as pessoas, informe-as e ajude-as a entender que esses recursos são delas, que elas devem protegê-los.

Wangari Maathai

Mulher, queniana, acadêmica e ativista!



## RESUMO

A disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários resulta na geração de lixiviado, efluente com elevada concentração de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ). Uma alternativa para a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  é a adsorção em biocarvão derivado de resíduos agroindustriais, como as cascas de laranja. Este estudo objetivou avaliar a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  em biocarvão de casca de laranja e a possibilidade do uso desse material como fertilizante nitrogenado. A biomassa foi pirolisada a  $400^\circ\text{C}$  (BC400) e a  $600^\circ\text{C}$  (BC600), por 1h. Os biocarvões foram ativados com HCl e KOH (1M, 3M, 5M e 7M), tendo sido caracterizados mediante análises de pH,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman. Para o biocarvão com maior capacidade de adsorção, foram realizados estudos cinéticos, termodinâmicos e de efeito do pH da solução ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Os lixiviados foram caracterizados mediante determinação do pH e das concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$ , DQO e metais. Foi realizado delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC), utilizando o biocarvão após adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ , solo arenoso e mudas de rúcula (*Eruca sativa*). A aplicabilidade do biocarvão como fertilizante nitrogenado foi avaliada pela determinação de altura da planta, cor predominante, número de folhas, dimensões da maior folha e massa da planta. O BC400B\_3M ( $400^\circ\text{C}$ ; 3M KOH) foi aquele que apresentou a maior capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  ( $q = 8,49 \text{ mg g}^{-1}$ ) entre os biocarvões avaliados. Análises de EDS, Raman, FTIR e MEV indicaram que a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  e a ativação com KOH 3M resultaram na abertura de poros parcialmente bloqueados e maior exposição e preservação dos grupos funcionais existentes. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas em  $\text{pH}_{\text{SOLUÇÃO}} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$  (8,20). Os modelos de pseudo-segunda ordem, Vermeulen e de Langmuir foram os que melhor descreveram os dados experimentais, com  $q_{\text{max}}$  de  $9,19 \text{ mg g}^{-1}$ . Os parâmetros termodinâmicos indicaram adsorção endotérmica e espontânea, com afinidade entre o  $\text{N-NH}_4^+$  e o biocarvão. Os resultados de todas as análises realizadas permitem concluir que a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  no BC400B\_3M ocorre por meio de interações químicas (troca iônica, seguida por complexação). Os experimentos de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  de lixiviado no BC400B\_3M, resultaram em  $q_{\text{max}}$  de  $11,61 \text{ mg g}^{-1}$  (lixiviado de aterro novo) e de  $9,22 \text{ mg g}^{-1}$  (lixiviado de aterro velho). Os resultados sugerem forte influência do pH inicial da solução e das interações entre  $\text{N-NH}_4^+$  e os íons metálicos. A partir do experimento de retorno do biocarvão ao solo, foi possível concluir que a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  no BC400B\_3M resultou em material com nitrogênio assimilável por plantas. Dos resultados produzidos foi possível deduzir que o BC400B\_3M atua como fertilizante nitrogenado de liberação lenta. Assim, é possível concluir que o biocarvão de casca de laranja pode ser utilizado como adsorvente eficiente e de baixo custo para a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  de soluções aquosas, inclusive lixiviado de aterro sanitário. Adicionalmente, o reaproveitamento do biocarvão saturado como fertilizante nitrogenado de liberação lenta mostra-se como alternativa promissora para o retorno do nitrogênio ao solo, conforme os preceitos da economia circular.

Palavras-chave: Reaproveitamento de resíduos. Resíduos orgânicos. Casca de frutas. Biofertilizante. Inovação.

## ABSTRACT

The disposal of household solid waste in landfills results in the production of leachate, wastewater that presents a high concentration of ammonia nitrogen ( $\text{N-NH}_4^+$ ). An alternative for its removal is the adsorption on biochar derived from agro-industrial residues, such as orange peels. The main goals of this study were the evaluation of  $\text{N-NH}_4^+$  adsorption onto orange peel biochar and the investigation of the use of the resulting biosolid as a fertilizer. The biochars were pyrolyzed for 1h at  $400^\circ\text{C}$  (BC400) and  $600^\circ\text{C}$  (BC600), activated with HCl or KOH (1M, 3M, 5M, 7M), and characterized by the analyses of pH,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier-transform-infrared spectroscopy (FTIR), and Raman spectroscopy. The biochar that presented the highest adsorption capacity underwent kinetics, thermodynamics, and effect of the pH of the standard solution ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) studies. The leachates were characterized through the determination of pH,  $\text{N-NH}_4^+$ , COD, and metal concentrations. A completely randomized experimental design (DIC) was carried out using the biochar after adsorption of  $\text{N-NH}_4^+$ , sandy soil, and rocket seedlings (*Eruca sativa*). The use of the biochar as a nitrogen fertilizer was evaluated by the determination of plant height, predominant color, number of leaves, dimensions of the largest leaf, and plant mass. The BC400B\_3M ( $400^\circ\text{C}$ ; 3M KOH) produced the highest  $\text{N-NH}_4^+$  uptake capacity ( $q = 8.49 \text{ mg g}^{-1}$ ) among the evaluated biochars. Analyses of EDS, Raman, FTIR, and MEV indicated that the temperature of  $400^\circ\text{C}$  and the activation with KOH 3M resulted in the opening of partially blocked pores and preservation of the existing functional groups. The highest adsorption capacities were obtained in  $\text{pH}_{\text{SOLUTION}} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  (8.20). The pseudo-second-order, Vermeulen, and Langmuir models were those that best described the experimental data ( $q_{\text{max}}$  of  $9.19 \text{ mg g}^{-1}$ ). Results produced by the thermodynamic characterization of the adsorption process indicated spontaneous and endothermic adsorption, and that there is an affinity between  $\text{N-NH}_4^+$  and the biochar. It is possible to point out that the adsorption of  $\text{N-NH}_4^+$  onto BC400B\_3M occurs through chemical interactions (cation exchange, followed by complexation). The adsorption experiments of  $\text{N-NH}_4^+$  onto BC400B\_3M resulted in a  $q_{\text{max}}$  of  $11.61 \text{ mg g}^{-1}$  (leachate from a new landfill) and  $9.22 \text{ mg g}^{-1}$  (leachate from an old landfill). The results suggested a strong influence of both the initial pH of the solution and the interactions between  $\text{N-NH}_4^+$  and metal ions. From the experimental application of biochar to soil, it is noteworthy that the adsorption of  $\text{N-NH}_4^+$  onto BC400B\_3M resulted in a biosolid with assimilable nitrogen by plants. The results produced by the application of  $\text{N-NH}_4^+$  on soil allow stressing that the BC400B\_3M acts as a slow-releasing nitrogen fertilizer. Thus, it is possible to conclude that the biochar from orange peel can be used as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of  $\text{N-NH}_4^+$  from wastewater, including landfill leachate. Moreover, the orange peel biochar proved to be a promising alternative for the returning of nitrogen to the soil, which complies with the precepts of the circular economy.

Keywords: Reuse of waste. Organic waste. Fruit peels. Biofertilizer. Innovation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FASES DA DIGESTÃO ANERÓBIA EM ATERROS SANITÁRIOS.....	27
FIGURA 2 - FORMAÇÃO DE LIXIVIADO EM ATERROS SANITÁRIOS .....	29
FIGURA 3 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL, DBO E DQO EM ATERROS SANITÁRIOS EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	30
FIGURA 4 - CICLO BIOGEOQUÍMICO DO NITROGÊNIO .....	31
FIGURA 5 - ESPECIAÇÃO DO NITROGÊNIO AMONÍACAL EM FUNÇÃO DO pH E DA TEMPERATURA .....	33
FIGURA 6 - ADSORÇÃO DO TIPO LÍQUIDO-SÓLIDO .....	37
FIGURA 7 - MECANISMOS DE ADSORÇÃO.....	39
FIGURA 8 - CURVAS CARACTERÍSTICAS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO.....	49
FIGURA 9 - PROCESSO DE PREPARO E SECAGEM DAS CASCAS DE LARANJA .....	70
FIGURA 10 - PREPARAÇÃO DAS CASCAS DE LARANJA SECAS PARA A PIRÓLISE.....	71
FIGURA 11 – ETAPAS DA PRODUÇÃO DOS BIOCÁRVÕES DE CASCA DE LARANJA.....	72
FIGURA 12 - BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS .....	72
FIGURA 13 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA .....	74
FIGURA 14 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DA RAZÃO DA SOLUÇÃO DE ATIVACÃO .....	75
FIGURA 15 – ATERROS SANITÁRIOS VELHO E NOVO .....	82
FIGURA 16 – LIXIVIADOS EM DIFERENTES DILUIÇÕES.....	83
FIGURA 17 – MUDAS DE RÚCULA ( <i>Eruca sativa</i> ) COM 18 DIAS APÓS A SEMEADURA .....	86
FIGURA 18 – REALIZAÇÃO DO TRANSPLANTIO DAS MUDAS .....	87
FIGURA 19 – DISTRIBUIÇÃO INICIAL DOS VASOS.....	88
FIGURA 20 – DETERMINAÇÃO DAS DIMENSÕES DA MAIOR FOLHA.....	89
FIGURA 21 – DETERMINAÇÃO DA MASSA FRESCA.....	90
FIGURA 22 – SECAGEM DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES EM ESTUFA PARA DETERMINAÇÃO DA MASSA SECA.....	90
FIGURA 23 - ADSORÇÃO EM BATELADA DE NITROGÊNIO AMONÍACAL.....	93

FIGURA 24 – EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE KOH SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL.....	95
FIGURA 25 – EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO DE IMPREGNAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL.....	96
FIGURA 26 – PONTO DE CARGA ZERO DOS BIOCARVÕES .....	98
FIGURA 27 – FOTOMICROGRAFIAS DE AMOSTRAS DE CASCA DE LARANJA (a, b, c), BC400 (d, e, f) E BC600 (g, h, i) NAS AMPLIAÇÕES DE 50x (a, d, g), 250x (b, e, h) E 1.000x (c, f, i).....	99
FIGURA 28 – FOTOMICROGRAFIAS DO BC400B_3M ANTES (a, b, c) E DEPOIS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO (d, e, f).....	100
FIGURA 29 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA CASCA DE LARANJA, DOS BIOCARVÕES BC400 E BC600 .....	101
FIGURA 30 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DO BIOCARVÃO ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL .....	102
FIGURA 31 – ESPECTROS RAMAN DOS BIOCARVÕES BC400 E BC600 .....	103
FIGURA 32 – FTIR DA CASCA DE LARANJA (1) E DOS BIOCARVÕES BC400 (2), BC400B_3M (3), BC400B_3M APÓS A ADSORÇÃO (4) E BC600 (5) .....	104
FIGURA 33 – EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL PELO BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA.....	106
FIGURA 34 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA .....	107
FIGURA 35 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA .....	109
FIGURA 36 – EQUAÇÃO DE VAN'T HOFF PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA .....	112
FIGURA 37 – ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E DE SOLUÇÃO DE NH <sub>4</sub> Cl EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA.....	116
FIGURA 38 – EFEITO DE DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADAS COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NA ALTURA DE PLANTAS DE RÚCULA	

AOS 10 E 38 (COLHEITA) DIAS APÓS O TRANSPLANTIO (DAT) DAS MUDAS.....	120
FIGURA 39 – ALTURA DAS PLANTAS AOS 10 E 38 DAT (COLHEITA) PARA OS SETE TRATAMENTOS.....	121
FIGURA 40 – EFEITO DAS DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADO COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NO NÚMERO DE FOLHAS MAIORES QUE 0,5 cm POR PLANTA.....	122
FIGURA 41 – NÚMERO DE FOLHAS POR PLANTA PARA OS SETE TRATAMENTOS .....	122
FIGURA 42 – EFEITO DAS DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADAS COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NAS DIMENSÕES DA MAIOR FOLHA POR PLANTA .....	123
FIGURA 43 – DIMENSÕES DA MAIOR FOLHA (COMPRIMENTO E LARGURA) DAS PLANTAS PARA OS SETE TRATAMENTOS .....	124
FIGURA 44 – EFEITO DAS DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADAS COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NA MASSA FRESCA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES POR PLANTA.....	125
FIGURA 45 – MASSA FRESCA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES DAS PLANTAS PARA OS SETE TRATAMENTOS.....	126
FIGURA 46 – EFEITO DAS DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADAS COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NA MASSA SECA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES POR PLANTA .....	126
FIGURA 47 – MASSA SECA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES DAS PLANTAS PARA OS SETE TRATAMENTOS.....	127
FIGURA 48 – EFEITO DOS SETE TRATAMENTOS NA COLORAÇÃO DAS PLANTAS.....	129
FIGURA 49 – COMPARAÇÃO VISUAL ENTRE OS TRATAMENTOS COM BIOCARVÃO NITROGENADO (E) E NÃO NITROGENADO (B).....	129

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM ATERROS SANITÁRIOS NO BRASIL .....	34
QUADRO 2 - EFEITO DO NITROGÊNIO AMONÍACAL NO TRATAMENTO ANAERÓBIO .....	35
QUADRO 3 - ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM DIFERENTES MATERIAIS ADSORVENTES .....	54
QUADRO 4 - ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM BIOCARVÃO .....	57
QUADRO 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA APROXIMADA DA CASCA DE LARANJA ( <i>Citrus Sinensis</i> L.) EM PORCENTAGEM DE MASSA SECA .....	60
QUADRO 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA CASCA DE LARANJA ( <i>Citrus Sinensis</i> L.) .....	60
QUADRO 7 - ADSORÇÃO EM BATELADA DE DIFERENTES ADSORVATOS EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA .....	62
QUADRO 8 - ADSORÇÃO EM BATELADA DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE LARANJA .....	63
QUADRO 9 - ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES .....	75
QUADRO 10 – CARACTERIZAÇÃO DO SOLO ANTES E APÓS O PROCESSO DE CALAGEM .....	85
QUADRO 11 – ADUBAÇÃO DO SOLO .....	85
QUADRO 12 – DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS UTILIZADOS .....	87
QUADRO 13 – DISPOSIÇÃO DOS VASOS .....	88
QUADRO 14 - NOMENCLATURA E DESCRIÇÃO DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS .....	92
QUADRO 15 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	97
QUADRO 16 – VALORES DE pH DAS CASCAS DE LARANJA E DOS BIOCARVÕES .....	97
QUADRO 17 – GRUPOS FUNCIONAIS IDENTIFICADOS NA SUPERFÍCIE DOS BIOCARVÕES POR FTIR .....	105
QUADRO 18 - PARÂMETROS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA .....	108

QUADRO 19 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA A CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCÁRVÃO DE CASCA DE LARANJA.....	108
QUADRO 20 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCÁRVÃO DE CASCA DE LARANJA.....	110
QUADRO 21 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCÁRVÃO DE CASCA DE LARANJA.....	110
QUADRO 22 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCÁRVÃO DE CASCA DE LARANJA.....	112
QUADRO 23 – CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCÁRVÃO DE CASCA DE LARANJA.....	112
QUADRO 24 – REPRESENTAÇÃO DOS MECANISMOS DE INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA E TROCA IÔNICA .....	113
QUADRO 25 – CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS .....	114
QUADRO 26 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS LIXIVIADOS ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	115
QUADRO 27 – PARÂMETROS DO MODELO DE LANGMUIR PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO E SOLUÇÃO SINTÉTICA EM BIOCÁRVÃO.....	117
QUADRO 28 – ADSORÇÃO EM BATELADA DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO EM MATERIAIS ADSORVENTES.....	118
QUADRO 29 – DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS UTILIZADOS (DOSES DE BIOCÁRVÃO E DE NITROGÊNIO EQUIVALENTES).....	119
QUADRO 30 – RESUMO DOS PARÂMETROS AVALIADOS EM PLANTAS DE RÚCULA DE ACORDO COM TRATAMENTOS COM BIOCÁRVÃO .....	119
QUADRO 31 – RESUMO DAS DOSES DE MÁXIMA EFICIÊNCIA TÉCNICA PARA OS PARÂMETROS AVALIADOS EM PLANTAS DE RÚCULA .....	128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3R	- Reduzir, reusar e reciclar
ABRELPE Especiais	- Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AIC	- Critério de informação de Akaike
AICc	- Critério de informação de Akaike corrigido
Al	- Alumínio
AM	- Amarelado
Anammox	- Anaerobic Ammonium Oxidation (oxidação anaeróbia da amônia)
ANOVA	- Análise de Variância
AP	- Antes da pirólise
APHA Pública)	- American Public Health Association (Associação Americana de Saúde Pública)
AS	- Açúcares solúveis
ASE	- Área superficial específica
B	- Boro
BC	- Biocarvão não ativado e não submetido à adsorção de nitrogênio
BC400	- Biocarvão granular pirolisado a 400°C
BC400A	- Biocarvão granular pirolisado a 400°C ativado com HCl
BC400B	- Biocarvão granular pirolisado a 400°C ativado com KOH
BC400B_3M	- Biocarvão granular pirolisado a 400°C ativado com 3M KOH
BC400D	- Biocarvão granular pirolisado a 400°C sem D-limoneno
BC400DP	- Biocarvão pulverizado pirolisado a 400°C sem D-limoneno
BC400P	- Biocarvão pulverizado pirolisado a 400°C
BC400PA	- Biocarvão pulverizado pirolisado a 400°C ativado com HCl
BC400PB	- Biocarvão pulverizado pirolisado a 400°C ativado com KOH
BC600	- Biocarvão granular pirolisado a 600°C
BC600A	- Biocarvão granular pirolisado a 600°C ativado com HCl
BC600B	- Biocarvão granular pirolisado a 600°C ativado com KOH
BC600P	- Biocarvão pulverizado pirolisado a 600°C
BC600PA	- Biocarvão pulverizado pirolisado a 600°C ativado com HCl
BC600PB	- Biocarvão pulverizado pirolisado a 600°C ativado com KOH
BC <sub>N</sub>	- Biocarvão após adsorção de nitrogênio amoniacal



BET	- Brunauer, Emmett e Teller (análise de área superficial específica)
BJH	- Barret, Joyner e Haland (análise de volume e diâmetro de poros)
C	- Carbono
Ca <sup>2+</sup>	- Cálcio
CaCl <sub>2</sub>	- Cloreto de cálcio
Cd <sup>2+</sup>	- Cádmiio
CH <sub>4</sub>	- Gás metano
Cl	- Cloreto
CME	- Centro de Microscopia Eletrônica
CMF	- Comprimento da maior folha
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	- Ureia
CO <sub>2</sub>	- Gás carbônico
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	- Carbonato
COD	- Carbono Orgânico Dissolvido
COT	- Carbono Orgânico Total
Cr <sup>3+</sup>	- Cromo
Cu <sup>2+</sup>	- Cobre
DAT	- Dias Após o Transplântio
DBO	- Demanda Bioquímica de Oxigênio
DHS	- Departamento de Hidráulica e Saneamento
DIC	- Delineamento experimental Inteiramente Casualizado
DMET	- Dose de Máxima Eficiência Técnica
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
DSEA	- Departamento de Solos e Engenharia Agrícola
EC	- Economia Circular
EDS	- Espectroscopia por dispersão de raios X
EM%	- Erro percentual médio absoluto
ETE	- Estação de Tratamento de Esgoto
Fe <sup>3+</sup>	- Ferro
FTIR	- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
H	- Hidrogênio
H/C	- Teor de hidrogênio em relação ao teor de carbono
H <sup>+</sup>	- Íon hidrogênio
H <sub>2</sub>	- Hidrogênio

H <sub>2</sub> O	- Água
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	- Ácido fosfórico
HCl	- Ácido clorídrico
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- Bicarbonato
HNO <sub>3</sub>	- Ácido nítrico
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBI	- International Biochar Initiative (Iniciativa Internacional de Biocarvão)
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	- Relação entre as intensidades das bandas D e G
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
K <sup>+</sup>	- Potássio
K <sub>C</sub>	- Constante de equilíbrio termodinâmica
K <sub>L</sub>	- Constante de Langmuir
KOH	- Hidróxido de potássio
LABEAM	- Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto
LAME	- Laboratórios de Materiais e Estruturas
LMF	- Largura da maior folha
M	- Concentração Molar (mol L <sup>-1</sup> )
M.S.	- Matéria seca
m/v	- Massa/Volume
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	- Massa fresca
MFPA	- Massa fresca da parte aérea
MFR	- Massa fresca das raízes
Mg <sup>2+</sup>	- Magnésio
Mn	- Manganês
MS	- Massa seca
MSPA	- Massa seca da parte aérea
MSR	- Massa seca das raízes
N	- Nitrogênio
N <sub>2</sub>	- Nitrogênio
N <sub>2</sub> O	- Óxido nitroso
Na <sup>+</sup>	- Sódio
Na <sub>2</sub> O	- Óxido de sódio

NaOH	- Hidróxido de sódio
NF	- Número de folhas
NH <sub>3</sub>	- Amônia molecular
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- Íon amônio
NH <sub>4</sub> Cl	- Cloreto de amônio
Ni	- Níquel
N-NH <sub>3</sub>	- Nitrogênio amoniacal
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- nitrogênio amoniacal
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- Nitrato
NTK	- Nitrogênio Total Kjeldahl
O	- Oxigênio
O/C	- Teor de oxigênio em relação ao teor de carbono
OH <sup>-</sup>	- Hidroxila
P	- Fósforo
Pb <sup>2+</sup>	- Chumbo
PCZ	- Ponto de Carga Zero
pH	- Potencial Hidrogeniônico
PNRS	- Política Nacional de Resíduos Sólidos
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	- Fosfato
PPGERHA	- Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental
PPGQ	- Programa de Pós-Graduação em Química
PPO	- Pseudo-primeira ordem
PSO	- Pseudo-segunda ordem
P <sub>T</sub>	- Fósforo total
Q <sub>max</sub>	- Capacidade máxima de adsorção
R <sup>2</sup>	- Coeficiente de determinação
RO	- Roxo
RSU	- Resíduos Sólidos Urbanos
S	- Enxofre
Si	- Silício
SiO <sub>2</sub>	- Dióxido de silício
SQE	- Soma de Quadrados do Erro
SST	- Sólidos Suspensos Totais

TPI	- Terra Preta de Índio
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
USDA	- United States Department of Agriculture (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos)
VC	- Verde claro
VE	- Verde escuro
VTP	- Volume Total de Pporos
Wt%	- Porcentagem mássica
$X^2$	- Qui-quadrado
$Zn^{2+}$	- Zinco
$\Delta G^\circ$	- Energia livre de Gibbs
$\Delta H^\circ$	- Variação de entalpia
$\Delta pH$	- Variação de pH
$\Delta S^\circ$	- Variação da entropia
$\pi$	- pi

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
1.1 OBJETIVOS .....	25
1.1.1 Objetivo geral .....	25
1.1.2 Objetivos específicos.....	25
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>26</b>
2.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	26
2.2 NITROGÊNIO AMONÍACAL.....	31
2.2.1 Nitrogênio amoniacal no meio ambiente .....	31
2.2.2 Nitrogênio amoniacal e o tratamento biológico de lixiviado .....	33
2.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL.....	35
2.4 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL .....	37
2.4.1 Mecanismos de adsorção.....	38
2.4.2 Fatores que influenciam na adsorção .....	42
2.4.3 Avaliação do potencial de adsorção de nitrogênio amoniacal .....	45
2.4.3.1 Estudo cinético .....	45
2.4.3.2 Estudo de equilíbrio – isoterma de adsorção.....	48
2.4.4 Materiais adsorventes .....	51
2.5 BIOCÁRVÃO .....	55
2.5.1 Biocárvão de casca de laranja .....	59
2.5.2 Biocárvão e a economia circular .....	63
2.5.2.1 Reutilização do biocárvão após adsorção como biofertilizante nitrogenado.....	64
2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE .....	67
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>70</b>
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	70
3.2 PREPARAÇÃO E PRODUÇÃO DO BIOCÁRVÃO.....	70
3.3 SOLUÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL .....	73
3.4 MÉTODO ANALÍTICO.....	73
3.5 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO EM BATELADA .....	73
3.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCÁRVÃO.....	75
3.6.1 Análise granulométrica.....	76
3.6.2 pH e ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	76

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	76
3.6.4 Espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	77
3.6.5 Espectroscopia Raman .....	77
3.7 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BATELADA .....	77
3.7.1 Efeito do pH da solução .....	77
3.7.2 Determinação da cinética de adsorção .....	78
3.7.3 Determinação da isoterma de adsorção.....	78
3.7.3.1 Determinação das características termodinâmicas .....	79
3.7.4 Parâmetros estatísticos .....	80
3.8 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	82
3.8.1 Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado em batelada.....	82
3.8.2 Caracterização do lixiviado.....	83
3.9 RETORNO DO BIOCÁRVÃO AO SOLO.....	84
3.9.1 Escolha e homogeneização do biocárvão .....	84
3.9.2 Solo e plantas.....	84
3.9.3 Delineamento experimental.....	86
3.9.4 Avaliação da resposta das plantas aos tratamentos .....	88
3.9.4.1 Altura da planta, cor predominante, número de folhas e dimensões da maior folha	88
3.9.4.2 Massa fresca e massa seca da parte aérea e das raízes.....	89
3.9.4.3 Análise estatística.....	90
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>92</b>
4.1 PREPARAÇÃO DO BIOCÁRVÃO .....	92
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	93
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCÁRVÃO.....	97
4.3.1 Análise granulométrica .....	97
4.3.2 pH das cascas de laranja e dos biocárvões .....	97
4.3.3 pH <sub>PCZ</sub> .....	98
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	98
4.3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS .....	100
4.3.6 Espectroscopia Raman .....	102
4.3.7 Espectroscopia no infravermelho – FTIR .....	103
4.4 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BATELADA .....	105

4.4.1 Efeito do pH da solução .....	105
4.4.2 Cinética de adsorção .....	106
4.4.3 Isotermas de adsorção .....	109
4.4.3.1 Características termodinâmicas do processo de adsorção .....	111
4.5 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	114
4.5.1 Caracterização dos lixiviados .....	114
4.5.2 Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado em batelada .....	115
4.6 RETORNO DO BIOCÁRVÃO AO SOLO .....	118
4.6.1 Biocarvões utilizados no experimento .....	118
4.6.2 Avaliação do biocarvão como fertilizante nitrogenado .....	119
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>131</b>
<b>6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>135</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>137</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O gerenciamento e a gestão dos resíduos sólidos urbanos (RSU) estão entre os grandes desafios para o desenvolvimento sustentável. Decorrente do aumento da população e de seu hábito de consumo imediatista e descartável, a crescente geração de resíduos é questão de preocupação global. Mais de dois bilhões de toneladas de resíduos são produzidos por ano mundialmente, e estima-se que este montante aumente consideravelmente até 2050, atingindo 3,4 bilhões de toneladas (KAZA et al., 2018). A geração de resíduos sólidos está relacionada a impactos ambientais e de saúde pública, contribuindo para o comprometimento dos recursos naturais disponíveis, emissão de gases poluentes, contaminação do solo e da água, assim como favorecimento da disseminação de vetores patogênicos (KJELDSEN et al., 2002; MARTINS et al., 2017; COSTA et al., 2019).

No Brasil, aproximadamente 215 mil toneladas de RSU são geradas diariamente e equivalem a 1,035 kg por habitante por dia (ABRELPE, 2017). Os aterros sanitários representam a principal destinação desses resíduos, com um índice de 59,1%. Entretanto, 80 mil toneladas por dia (40,9%) ainda são dispostas inadequadamente em lixões e aterros controlados (ABRELPE, 2017). Quando a disposição final dos resíduos ocorre em um aterro sanitário, o lixiviado gerado pode ser coletado e tratado. O lixiviado é o líquido formado a partir da decomposição dos resíduos sólidos associada principalmente à percolação de águas pluviais. Este líquido gerado é composto por uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas, e possui o nitrogênio amoniacal como um de seus principais constituintes.

O nitrogênio amoniacal, apesar de fazer parte do ciclo do nitrogênio e em pequenas concentrações ser fundamental para o desenvolvimento dos seres vivos, em concentrações elevadas é considerado como um contaminante e pode ser altamente prejudicial ao meio ambiente. Desta forma, o lixiviado de aterro sanitário, o qual possui altas concentrações de nitrogênio amoniacal, precisa ser tratado antes de ser desaguado nos corpos hídricos. No Brasil, o tratamento de lixiviado ocorre majoritariamente por meio de processos biológicos (COSTA et al., 2019). Entretanto, em tratamentos biológicos anaeróbios, a presença de concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal pode acarretar no comprometimento do sistema, devido ao caráter tóxico da amônia molecular ( $\text{NH}_3$ ) em relação aos microrganismos (McCARTY, 1964). Assim, em muitas ocasiões, é necessária a remoção de nitrogênio amoniacal



previamente ao tratamento biológico. Entre as diversas tecnologias de remoção existentes, a adsorção tem se apresentado como alternativa eficiente.

Há mais de uma década, o tratamento de efluentes é uma das principais áreas de concentração do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, da Universidade Federal do Paraná (PPGERHA/UFPR). De forma que, desde 2009, o grupo liderado pela Professora Maria Cristina Borba Braga produz conhecimento científico acerca da remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção. Entre as produções científicas destacam-se os trabalhos que utilizaram vermiculita expandida, zeólitas naturais e biocarvão de lodo de esgoto (DIAS, 2013; STEINER-FERREIRA, 2014; PRADO, 2018). Os resultados promissores obtidos motivam a continuação dos estudos, além da busca por novos materiais adsorventes e novas matérias-primas, no caso do biocarvão.

O biocarvão é produzido a partir de matriz carbonácea por meio de um processo denominado de pirólise, que consiste na decomposição de biomassa em temperatura controlada e em ambiente com baixa ou nenhuma concentração de oxigênio (PIMENTA et al., 2019). O material produzido pode apresentar elevada área superficial específica, além da presença de compostos aromáticos e grupos funcionais na sua superfície. Entre os diversos resíduos que podem ser utilizados para a produção de biocarvão, destacam-se os resíduos agroindustriais produzidos em elevadas quantidades, como as cascas de laranja. Tendo em vista que o Brasil é o maior produtor de laranjas do mundo (IBGE, 2017), esse material apresenta-se como abundante e de baixo custo. Além disso, a produção de biocarvão pode ser vista como uma alternativa de agregar valor ao resíduo e possibilitar a sua reinserção na cadeia produtiva, de acordo com os preceitos da economia circular.

É válido mencionar que tanto a escolha da biomassa quanto as condições de produção podem afetar as propriedades físicas e químicas do biocarvão, e por consequência, a capacidade de adsorção de contaminantes específicos, como o nitrogênio amoniacal. Adicionalmente, tendo em vista que adsorção é um processo de transferência de massa, faz-se necessária a correta gestão do material saturado. Ao trabalhar com a adsorção de nitrogênio amoniacal, a destinação mais adequada pode estar relacionada ao reaproveitamento desse adsorvato como nutriente na agricultura, buscando o fechamento de ciclos. Assim, este trabalho almeja avaliar a efetividade da adsorção de íons amônio em biocarvão de casca de laranja e a posterior utilização

desse material adsorvente como biofertilizante nitrogenado, buscando a máxima valorização desse resíduo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em biocarvão produzido a partir de cascas de laranja e seu potencial uso como fertilizante nitrogenado.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- produzir biocarvão a partir de cascas de laranja e avaliar a influência de diferentes temperaturas de pirólise e condições de ativação na capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal;
- caracterizar química e fisicamente o biocarvão produzido;
- explorar o comportamento da adsorção de nitrogênio amoniacal de solução padrão em biocarvão de casca de laranja por meio de estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos;
- avaliar a capacidade do biocarvão em remover nitrogênio amoniacal de lixiviados em diferentes estágios de maturação por meio de experimentos em batelada;
- avaliar a possibilidade de uso do biocarvão produzido como fertilizante nitrogenado.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

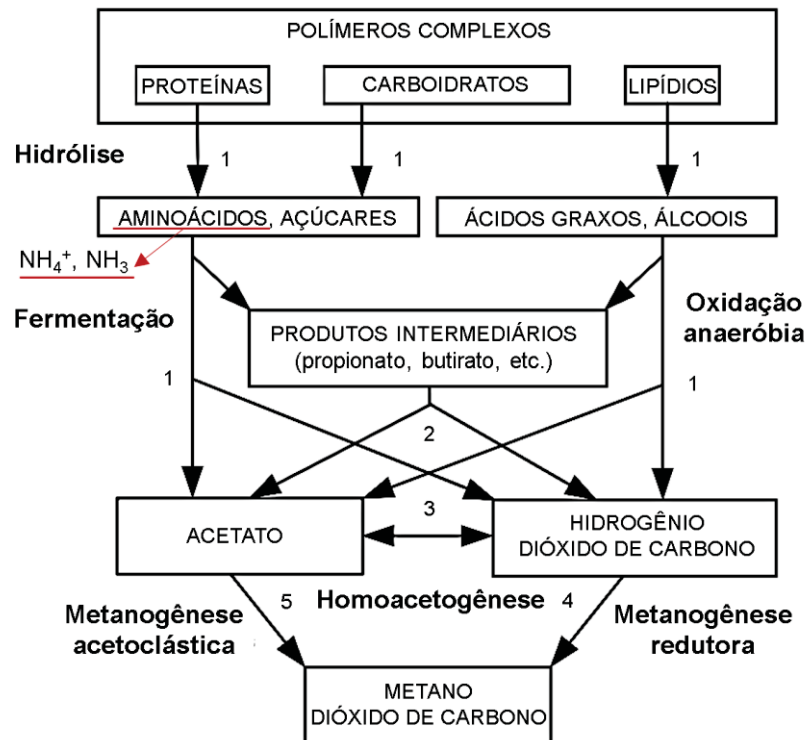
Aterro sanitário é uma instalação de engenharia projetada e operada para minimizar impactos ambientais e reduzir riscos associados à saúde pública (FARQUHAR, 1989). De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, Lei Federal nº 12305/10 (BRASIL, 2010), os aterros devem ser utilizados para a disposição final ambientalmente adequada e, principalmente, visando à distribuição ordenada dos rejeitos. As operações de disposição de resíduos sólidos em aterros devem ser realizadas mediante o cumprimento de normas operacionais específicas, para evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança operacional e, também, para minimizar os impactos ambientais adversos. De acordo com a PNRS, os resíduos sólidos urbanos (RSU) são subdivididos em i) resíduos domiciliares, ou aqueles originários de atividades domésticas em residências urbanas; e ii) resíduos de limpeza urbana, ou aqueles originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas, entre outros serviços de limpeza urbana.

A fração orgânica biodegradável presente nos resíduos sólidos domiciliares promove condições que favorecem a atividade microbiana e, devido à compactação das células, os aterros sanitários comportam-se como reatores anaeróbios de larga escala (KJELDSEN et al., 2002; KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2008). A sobreposição de diversas camadas de resíduos ao decorrer dos anos, faz com que diferentes partes do aterro estejam em estágios de decomposição distintos, resultando em lixiviados com diferentes idades de maturação (KJELDSEN et al., 2002). Assim, a decomposição de RSU em aterro sanitário pode ser dividida em pelo menos quatro etapas: (i) etapa aeróbica (hidrólise); (ii) etapa anaeróbica ácida (acidogênese); (iii) etapa metanogênica inicial (acetogênese e metanogênese); e (iv) etapa metanogênica final, conforme apresentado na Figura 1.

#### i. Hidrólise

Devido à quantidade limitada de oxigênio presente no aterro sanitário, o processo de decomposição aeróbica (hidrólise) predomina apenas nas primeiras semanas (KJELDSEN et al., 2002). Nesta primeira fase de decomposição, as bactérias aeróbias convertem os compostos orgânicos complexos, tais como carboidratos, proteínas e lipídios, em compostos orgânicos mais simples (McCARTY, 1964; SEGHEZZO, 2004; JOSHI e PANT, 2018).

FIGURA 1 - FASES DA DIGESTÃO ANERÓBIA EM ATERROS SANITÁRIOS



Nota: 1 – bactérias fermentativas; 2 – bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio; 3 – bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio; 4 – arqueas metanogênicas redutoras de dióxido de carbono; 5 – arqueas metanogênicas acetoclásticas

FONTE: adaptado de Seghezzeo (2004)

## ii. Acidogênese (fermentação e oxidação anaeróbica)

Conforme o oxigênio é consumido pelos microrganismos, a condição de decomposição anaeróbica inicia até que toda a matéria orgânica biodegradável seja estabilizada (KJELDSEN et al., 2002). Na etapa acidogênica, as bactérias fermentativas consomem açúcares e aminoácidos. Além disso, ocorre a oxidação anaeróbica dos ácidos graxos de cadeia longa e de álcoois, com a conversão desses compostos em ácidos orgânicos de cadeia curta, como propiônico e butírico (SEGHEZZO, 2004). Dessa forma, o pH do meio torna-se naturalmente ácido (McCARTY, 1964; JOSHI e PANT, 2018). Adicionalmente, é nesta etapa que ocorre a metabolização dos compostos nitrogenados pelas bactérias anaeróbicas, resultando na formação de nitrogênio amoniacal (KJELDSEN et al., 2002).

## iii. Acetogênese e metanogênese

A acetogênese (ou homoacetogênese) e a metanogênese (acetoclástica e redutora) levam aproximadamente de 3 a 4 meses para se estabelecerem e ocorrem em simbiose, de forma que as arqueas metanogênicas consomem os metabólitos produzidos pelas bactérias acetogênicas (McCARTY, 1964; SEGHEZZO, 2004;

JOSHI e PANT, 2018). As bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio convertem os produtos intermediários em gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), enquanto as bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio consomem CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e produzem acetato. Por sua vez, as arqueas metanogênicas acetoclásticas convertem acetato em gás metano (CH<sub>4</sub>) e CO<sub>2</sub>, enquanto as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (ou redutoras de dióxido de carbono) convertem H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub> (SEGHEZZO, 2004). A produção de metano varia conforme a biodegradabilidade do material orgânico, a temperatura, o pH e a idade do resíduo (KJELDSEN et al., 2002). De acordo com (JOSHI e PANT, 2018), as interações neste estágio ocorrem conforme Reações 1 a 3:



#### iv. Etapa metanogênica final

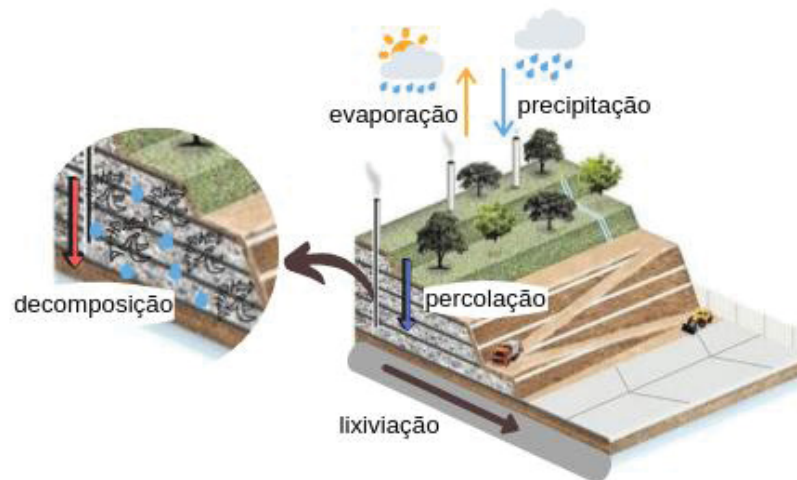
Nesta fase, a fração biodegradável no aterro é tão baixa que os ácidos carboxílicos gerados a partir da hidrólise de celulose e hemicelulose são consumidos tão rapidamente quanto são produzidos (KJELDSEN et al., 2002). Consequentemente, predominando a matéria orgânica refratária.

Durante o processo de decomposição é gerado um resíduo líquido que apresenta elevado potencial poluidor denominado “lixiviado de aterro sanitário. O lixiviado pode ser definido como um líquido originado a partir da decomposição de resíduos sólidos em aterro sanitário, englobando processos químicos e bioquímicos e a água intrínseca aos próprios resíduos, acrescido da infiltração de água de chuva através das células do aterro (RENOU et al., 2008). O lixiviado apresenta composição bastante complexa, com elevadas concentrações de matéria orgânica (biodegradável e não biodegradável), sendo as substâncias húmicas um grupo relevante; componentes inorgânicos, como o nitrogênio amoniacal; metais; e compostos xenobióticos, como pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos (KJELDSEN et al., 2002; COSTA, 2019). O processo de formação do lixiviado é apresentado esquematicamente na Figura 2.

Assim, as características do lixiviado são, geralmente, avaliadas por meio da determinação de parâmetros como pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), sólidos

suspensos totais (SST), nitrogênio total (NTK) e amoniacal (RENOU et al., 2008). Entretanto, a composição e o volume de lixiviado podem variar em função de diversos fatores, como o clima da região, o volume de precipitação, a taxa de evaporação, os costumes da população local, a presença de inibidores e a idade do aterro, sendo este último um dos fatores mais determinantes (MIAO, 2019; PENG et al., 2008).

FIGURA 2 - FORMAÇÃO DE LIXIVIADO EM ATERROS SANITÁRIOS



FONTE: a autora (2020)

De acordo com Foo e Hameed (2009), o lixiviado de aterro sanitário pode ser classificado de acordo com a idade de maturação, subdividindo-o em: novo (menos que 5 anos), intermediário (entre 5 e 10 anos) e maduro ou estabilizado (mais que 10 anos).

Lixiviados novos, ainda com forte presença da fase acidogênica, apresentam, comumente, elevada biodegradabilidade (DBO/DQO entre 0,4 e 0,7), valores baixos de pH (<6,5, em torno de 4,0) e predominância de ácidos graxos voláteis (CHRISTENSEN et al., 2001). No estágio ácido, o lixiviado torna-se quimicamente mais agressivo e com maior solubilidade de diversos compostos (KJELDSEN et al., 2002).

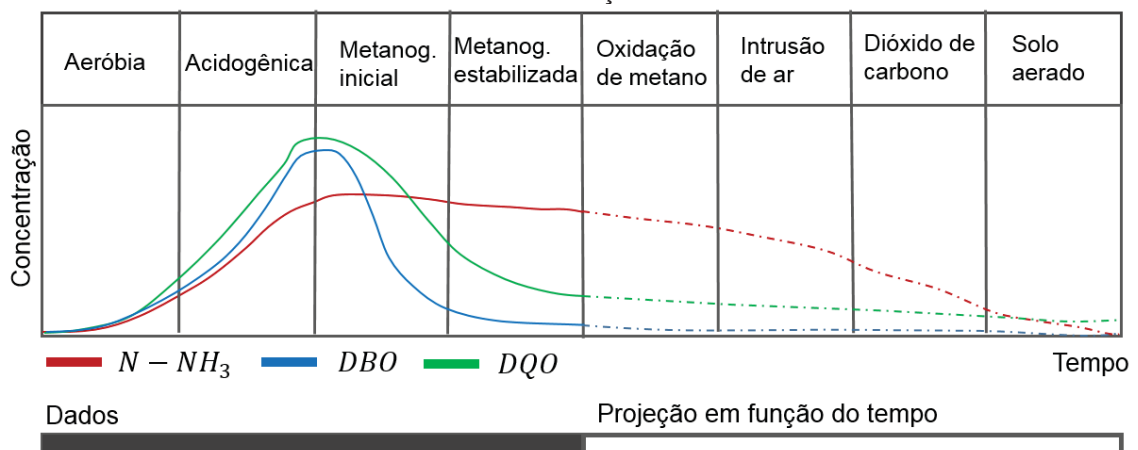
Lixiviados com idade intermediária, em fase metanogênica inicial, tendem a pH neutros e ao aumento da taxa de produção de metano. Há diminuição da biodegradabilidade, representada pela diminuição da relação DBO/DQO para valores entre 0,1 e 0,5, associado à presença de compostos refratários, como os ácidos húmicos e fúlvicos (KJELDSEN et al., 2002; FOO e HAMEED, 2009).

Na fase metanogênica em estabilização, característica de lixiviados maduros, a produção de metano atinge a maior taxa de geração, seguida de diminuição,

conforme os substratos orgânicos são estabilizados. Nesta fase ocorre a elevação do pH (geralmente >7,5) e predominância de compostos refratários com elevado peso molecular. A relação DBO/DQO do lixiviado pode chegar a valores inferiores a 0,1, o que dificulta seu tratamento por processos biológicos (KJELDSEN et al., 2002; FOO e HAMEED, 2009).

O lixiviado continuará a ser gerado mesmo após a desativação do aterro sanitário, pois os resíduos ainda existentes continuarão a ser decompostos até sua completa estabilização. A composição da matéria orgânica do efluente torna-se majoritariamente constituída por ácidos fúlvicos e húmicos. Além disso, não há uma tendência abrupta de diminuição da concentração de componentes inorgânicos, como o nitrogênio amoniacal. O decréscimo da concentração de amônia ocorreria somente devido a sua lixiviação, uma vez que não há mecanismos para sua degradação em condições anaeróbias (KJELDSEN et al., 2002). Krumpelbeck e Ehrig (1999) realizaram um estudo em 50 aterros, na Alemanha, e concluíram que não há diminuição significativa da concentração de nitrogênio amoniacal após um período maior do que 30 anos após o encerramento dos aterros. Entretanto, após longos períodos após o encerramento, é possível que haja difusão de oxigênio atmosférico nas células do aterro, retornando à fase aeróbia, o que poderá diminuir a concentração de amônia devido à nitrificação (KJELDSEN e CHRISTOPHERSEN, 2001). Kjeldsen e colaboradores (2002) apresentaram uma descrição da evolução da concentração de nitrogênio amoniacal em um aterro sanitário em função do tempo, considerando uma eventual reaeração natural das células do aterro por meio da difusão de ar atmosférico, conforme apresentado na Figura 3.

FIGURA 3 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL, DBO E DQO EM ATERROS SANITÁRIOS EM FUNÇÃO DO TEMPO



FONTE: adaptado de Kjeldsen et al. (2002)

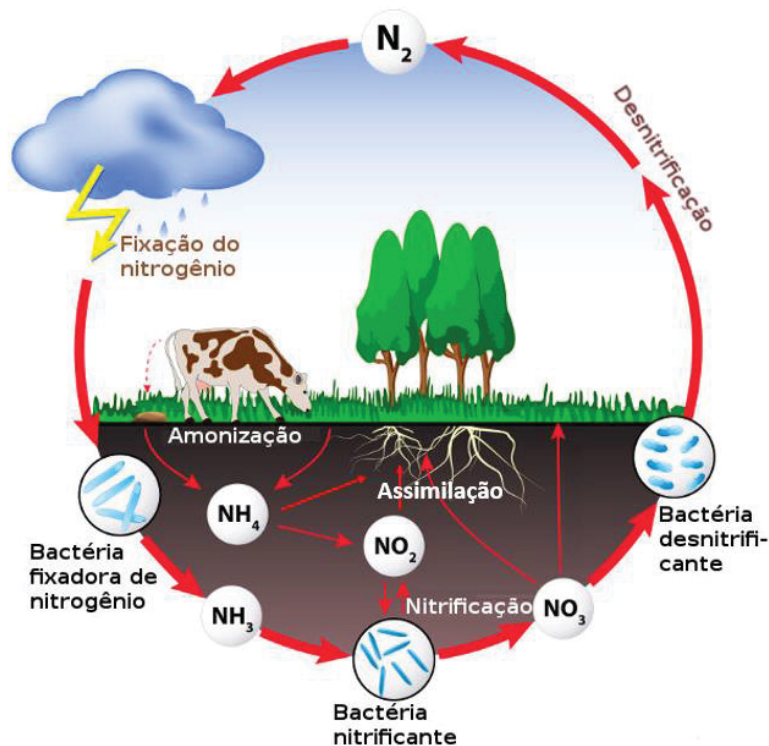
Independentemente do grau de maturação, ao ser desaguado, caso não receba o tratamento adequado, o lixiviado de aterro sanitário está associado a impactos ambientais significativos ao solo e aos corpos hídricos (KJELDSEN et al., 2002). Sendo que o nitrogênio amoniacal, decorrente do processo de decomposição de proteínas, é o contaminante com maior potencial tóxico de longo prazo, não apenas para os microrganismos dos sistemas biológicos, mas também à biota aquática (ERNST et al., 1994; KJELDSEN et al., 2002; FOO e HAMEED, 2009).

## 2.2 NITROGÊNIO AMONIACAL

### 2.2.1 Nitrogênio amoniacal no meio ambiente

O nitrogênio amoniacal compreende uma parte importante do ciclo do nitrogênio, uma vez que é a forma primária de fixação do nitrogênio no solo, seja por meio da conversão de nitrogênio atmosférico ou da decomposição de matéria orgânica nitrogenada, conforme apresentado na Figura 4. O complexo ciclo bioquímico do nitrogênio é um processo em que suas variadas formas são transformadas por meio de fixação, decomposição, assimilação, nitrificação e desnitrificação.

FIGURA 4 - CICLO BIOGEOQUÍMICO DO NITROGÊNIO



FONTE: adaptado de Santos (s.d.)

A fixação biológica de  $N_2$  atmosférico é a principal fonte de nitrogênio na biosfera. Este é um processo realizado por bactérias (gêneros *Rhizobium* e



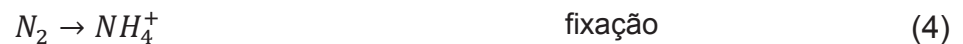
*Azotobacter*) e cianobactérias, que demanda elevada quantidade de energia, tendo em vista o gasto energético associado à quebra da tripla ligação molecular de  $N_2$  ( $N \equiv N$ ) para sua conversão em moléculas de nitrogênio amoniacal (ODUM e BARRETT, 2014).

Além disso, o nitrogênio amoniacal pode ser gerado por bactérias heterotróficas como o principal produto da decomposição de proteínas ou, então, de outros compostos orgânicos nitrogenados (ODUM e BARRETT, 2014).

A nitrificação é um processo de oxidação realizado por bactérias dos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Portanto, as condições do meio precisam ser aeróbias. Além disso, em baixos valores de pH (<5) o processo é desacelerado (WETZEL, 1983).

Por outro lado, a desnitrificação é um processo de redução bioquímica dos ânions nitrito e nitrato em  $N_2$ . Portanto, caso o nitrato não seja assimilado pelas plantas, o nitrogênio poderá ser perdido para a atmosfera. A desnitrificação pode ocorrer em condições aeróbias, mas ocorre intensamente em ambientes anaeróbios (WETZEL, 1983).

As equações químicas de fixação, nitrificação e desnitrificação são apresentadas nas Reações 4 a 6.

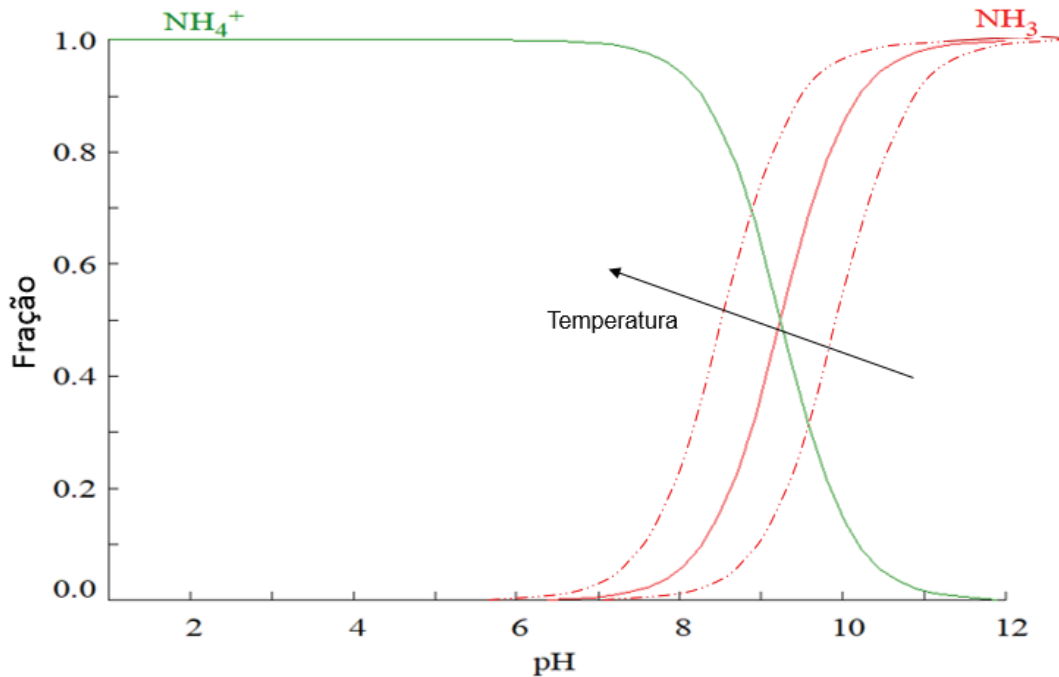


As formas amônia e nitrato podem ser utilizadas como fonte de nitrogênio pelas plantas. Entretanto, a assimilação de nitrogênio amoniacal demanda menor quantidade de energia do que o nitrato que, por sua vez, requer menor gasto energético do que o nitrogênio molecular. Portanto, o nitrogênio amoniacal pode ser considerado como a fonte de nitrogênio mais eficiente para as plantas (ODUM e BARRETT, 2014).

O nitrogênio amoniacal pode ser encontrado na natureza em sua forma ionizada ( $NH_4^+$ ) e não ionizada ( $NH_3$ ). O íon amônio e a amônia, solúveis em água, existem em equilíbrio e a concentração relativa de cada um depende do pH e da temperatura do meio (PURWONO et al., 2017). Conforme apresentado na Figura 5, valores elevados de pH resultam em diminuição na concentração de íon amônio e, conseqüentemente, aumentam a concentração na forma não ionizada. Na Figura 5,

também é possível observar que o aumento da temperatura proporciona um deslocamento da curva de especiação do nitrogênio amoniacal para a esquerda, isto é, temperaturas mais elevadas favorecem a formação de amônia molecular ou livre.

FIGURA 5 - ESPECIAÇÃO DO NITROGÊNIO AMONIAICAL EM FUNÇÃO DO pH E DA TEMPERATURA



FONTE: Software Hydra/Medusa adaptado pela autora (2020)

O nitrogênio, juntamente com o carbono, hidrogênio e fósforo, é um dos principais constituintes do material celular dos organismos. De forma que, o nitrogênio é um nutriente de extrema importância, além de afetar diretamente a produtividade dos corpos hídricos (WETZEL, 1983). Entretanto, o aumento da disponibilidade de nitrogênio, oriundo de ações antrópicas como o uso de fertilizantes sintéticos, lançamento de esgotos municipais e de lixiviados de aterro sanitário, além do enriquecimento via poluentes atmosféricos, propiciam a proliferação de espécies oportunistas habituadas a elevados teores de nutrientes, resultando no processo denominado eutrofização (ODUM e BARRETT, 2014).

### 2.2.2 Nitrogênio amoniacal e o tratamento biológico de lixiviado

Lixiviados de aterros sanitários apresentam composições altamente heterogêneas e variáveis. De modo geral, os lixiviados de aterros sanitários possuem elevada concentração de matéria orgânica e inorgânica. No que diz respeito ao material inorgânico, o nitrogênio amoniacal é o composto predominante (COSTA et

al., 2019), atingindo elevados valores de concentração em diversos lixiviados brasileiros, conforme apresentado no Quadro 1.

QUADRO 1 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE NITROGÊNIO AMONIAICAL EM ATERROS SANITÁRIOS NO BRASIL

Localidade	Concentração de N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Idade do aterro (anos)	Referência
Bandeirantes - SP	2.183	8,1	30	Queiroz et al. (2011)
Belo Horizonte - MG	1.055	8,3	9	Moravia et al. (2011)
Curitiba - PR	2.612	8,1	8	Baettker (2019)
Curitiba - PR	2.210	8,3	24	Dias (2013)
Florianópolis - SC	2.009	8,3	11	Córdova et al. (2019)
João Pessoa - PB	2.177	7,9	-	Leite et al. (2018)
São Carlos - SP	2.292	8,3	15	Martins et al. (2017)
São Paulo - SP	2.178	8,1	18	Cano et al. (2019)
Seropédica - RJ	2.185	7,8	5	Costa (2016)
Vitória - ES	1.639	8,3	10	Couto et al. (2013)

FONTE: a autora (2020)

Portanto, em função das características químicas do lixiviado, o tratamento é necessário e visa atender às especificações vigentes, assim como a preservação do meio ambiente. Em geral, processos físico-químicos e biológicos são os mais utilizados para o tratamento de lixiviado (RENOU et al., 2008). Processos físico-químicos frequentemente demandam elevado investimento inicial, além de estarem associados a despesas com energia e produtos químicos. Desta forma, processos biológicos, empregados em tecnologias já consagradas, apresentam as melhores relações custo-benefício (JOKELA et al., 2002; DE MORAIS e ZAMORA, 2005; WISZNIOWSKI et al., 2006).

Em processos biológicos anaeróbios, o nitrogênio amoniacal presente em baixas concentrações é considerado benéfico e importante para o crescimento microbiano, atuando como fonte de nitrogênio. Entretanto, em elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e pH superior a 7,4, o sistema pode adquirir caráter tóxico (McCARTY, 1964). O nitrogênio amoniacal, em sua forma livre (NH<sub>3</sub>), possui a capacidade de penetrar a membrana celular e desestabilizar o equilíbrio intracelular entre prótons e potássio, tornando-se o principal inibidor da metanogênese (FERNANDES et al., 2012; RAJAGOPAL et al., 2013). A inibição da etapa metanogênica desencadeará o acúmulo de ácidos graxos voláteis e diminuição de pH, o que pode acarretar colapso do tratamento biológico (KAYHANIAN, 1999). As concentrações de nitrogênio amoniacal e suas respectivas consequências nos processos anaeróbios são apresentadas no Quadro 2.

QUADRO 2 - EFEITO DO NITROGÊNIO AMONICAL NO TRATAMENTO ANAERÓBIO

Concentração de nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	Efeito no tratamento anaeróbio
50 a 200	Benéfico
200 a 1000	Sem efeito adverso
1500 a 3000	Inibidor em pH elevado
Maior que 3000	Tóxico independente do pH

FONTE: McCarty (1964)

Adicionalmente, no Brasil, a Resolução CONAMA nº 430/11 especifica padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores. Assim, de acordo com esta resolução, os efluentes provenientes de aterros sanitários devem atender, entre outros parâmetros, à concentração máxima de nitrogênio amoniacal total de 20,0 mg L<sup>-1</sup> N (CONAMA, 2011). Dessa forma, além de ser necessária a redução da concentração de nitrogênio amoniacal anteriormente ao tratamento biológico, é preciso que o efluente tratado atenda às especificações da normativa vigente.

### 2.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL

Além da instabilidade e toxicidade para a digestão anaeróbia, o problema associado à elevada concentração de nitrogênio amoniacal no lixiviado de aterro sanitário é de grande relevância (MUMME et al., 2014). Conseqüentemente, muitas técnicas visando à redução das concentrações de nitrogênio amoniacal têm sido estudadas, incluindo remoções por processos biológicos aerados (nitrificação e desnitrificação) e anóxicos (*anammox*), além de processos físico-químicos como *air-stripping*, precipitação química e adsorção.

Os processos de nitrificação e de desnitrificação convencionais são amplamente utilizados e consistem na conversão do íon amônio em gás nitrogênio por meio do metabolismo de bactérias aeróbias autotróficas (gênero *Nitrosomonas*) e de bactérias anaeróbias heterotróficas (gênero *Nitrobacter*). Entretanto, esse método tende a ser mais eficiente para efluentes com baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, tendo em vista que concentrações de amônia livre entre 10 e 150 mg L<sup>-1</sup> N e entre 0,1 e 1,0 mg L<sup>-1</sup> N iniciam o processo de inibição das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, respectivamente (WISZNIOWSKI et al., 2006). Além disso, o metabolismo desses microrganismos tende a não responder bem a descargas com picos de concentração, comuns em diversos efluentes (UĞURLU e KARAOĞLU, 2011). Adicionalmente, o processo de nitrificação depende da aeração do meio, o que acarreta gasto energético e pode resultar em posterior redução de aproveitamento energético (biogás) (GHYSELBRECHT et al., 2018; HUANG et al., 2018).

O processo Anammox, do inglês *Anaerobic Ammonium Oxidation*, baseia-se na oxidação anaeróbia de amônia por meio de bactérias específicas, como *Brocadia*, *Kuenenia* e *Scalindua* (do filo *Planctomycete*). Estes microrganismos, com elevada capacidade de oxidação, transformam o nitrogênio amoniacal em gás nitrogênio, utilizando o íon amônio como doador de elétron e o nitrito como receptor. Entretanto, as bactérias com atividade Anammox possuem baixa taxa de crescimento, fazendo-se necessário o uso de reatores específicos que reduzam o arraste de biomassa, como os reatores de batelada sequencial, assim como o controle do pH (entre 7,7 e 8,3) e da temperatura (ideal em 40°C). Além disso, a presença de baixas concentrações de oxigênio dissolvido (0,2 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>) ocasiona a inibição completa do processo. Adicionalmente, até mesmo certas concentrações de íon amônio (>700 mg L<sup>-1</sup>) e nitrito (100 a 350 mg L<sup>-1</sup>) podem ocasionar o comprometimento do metabolismo de bactérias Anammox (LIANG e LIU, 2008).

O processo de *air-stripping* baseia-se no princípio da transferência de massa e depende diretamente do pH e da temperatura da solução, fatores que influenciam a conversão de íon amônio em amônia livre volátil. Em meio extremamente básico, é realizada aeração para separar o nitrogênio gasoso do meio líquido. O gás gerado é liberado na atmosfera ou recuperado para a produção de fertilizante. Quando a recuperação da amônia é economicamente atrativa, o gás pode ser colocado em contato com uma solução ácida, como ácido sulfúrico e ácido nítrico, formando (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, respectivamente. Para tal, é necessário o investimento em equipamentos como torres de *stripping*, difusores de bolhas, aeradores de superfície e agitadores de alta intensidade, aliados a critérios de dimensionamento eficientes e a um elevado consumo de energia (CAPODAGLIO et al., 2015; GHYSELBRECHT et al., 2018; KINIDI et al., 2018).

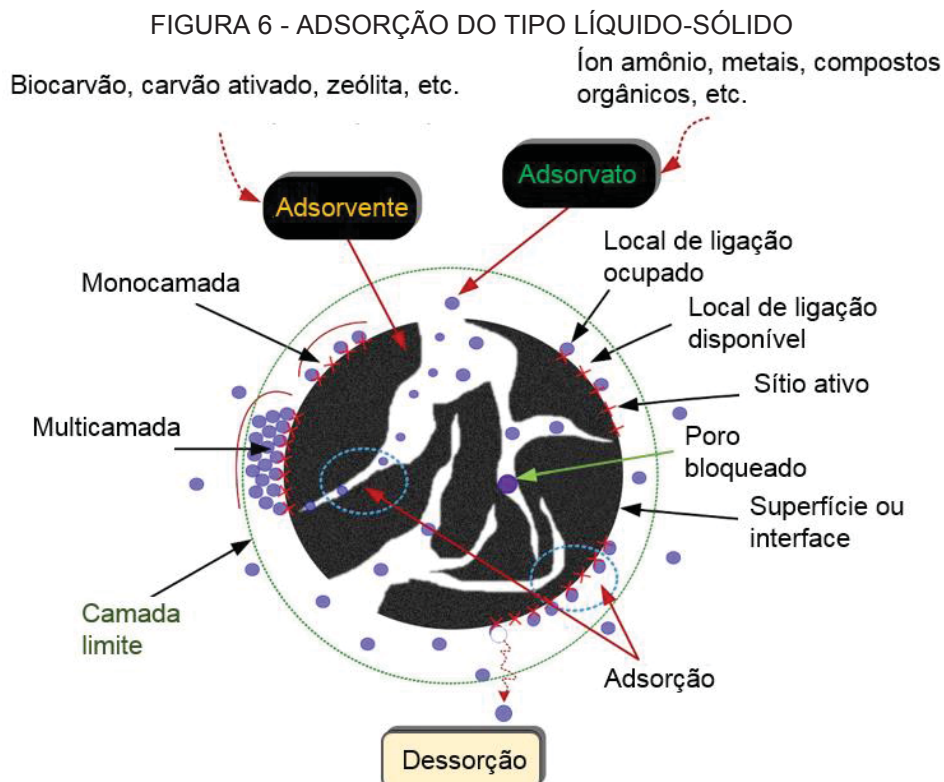
A remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação química baseia-se na formação da estruvita (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O), formada a partir da adição de magnésio (Mg<sup>2+</sup>) e fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), que pode ser utilizada na produção de fertilizantes de liberação lenta. Fatores interferentes são o controle preciso do pH da solução; a presença de impurezas, como o cálcio e outros íons; e a proporção molar entre os íons, comumente utilizada na razão de 1:1:1, o que resulta em gasto significativo com reagentes químicos (LI et al., 2012; PRATER, 2014).

Por outro lado, a adsorção pode ser considerada como um processo econômico e eficiente para a remoção de nitrogênio amoniacal em efluentes, tendo

em vista a flexibilidade de design, a facilidade de operação, aplicação para uma ampla variedade de poluentes e a possibilidade de seletividade do contaminante de interesse. Entretanto, uma elevada eficiência de adsorção depende, entre outros fatores, do tipo de material utilizado e pode requerer grande volume de material adsorvente. Além disso, é necessário fornecer tratamento e disposição final adequada aos materiais carregados com contaminantes. Assim, são requeridos estudos sobre a possibilidade de recuperação e reutilização do adsorvente por meio de processos de dessorção, bem como a viabilidade de aplicação no solo dependendo do tipo de material adsorvente e do contaminante (GAUTAM et al., 2014; DIAS et al., 2015; GUPTA et al., 2015; CUI et al., 2016; DE GISI et al., 2016; PRADO, 2018).

#### 2.4 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL

A adsorção, em sistema líquido-sólido, é um processo de transferência de massa, na qual uma substância (adsorvato) presente em uma solução adere à superfície de um sólido (adsorvente), conforme apresentado na Figura 6.



Os processos de adsorção podem ser bastante complexos e dependem das características do adsorvente e do adsorvato. Assim, podem apresentar mais de um mecanismo de remoção, os quais incluem interações de natureza física e química (DE

GISI et al., 2016). A adsorção física é um processo não específico, no qual as forças de atração das moléculas para a superfície dos sólidos são relativamente fracas (menor do que  $1 \text{ kcal g}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Assim, a capacidade de adsorção em interações físicas tende a diminuir conforme a temperatura é aumentada, sugerindo um processo exotérmico. Por outro lado, a adsorção química é específica, frequentemente associada a processos endotérmicos e envolve forças muito mais expressivas do que a fisissorção, uma vez que as moléculas adsorvidas são mantidas na superfície por forças com valência iguais às que ocorrem entre átomos em moléculas (NAJA e VOLESKY, 2011).

Conseqüentemente, a adsorção pode ser afetada por diversos fatores que dependem das características e propriedades dos adsorventes e dos adsorvatos, bem como das condições de operação. Portanto, é necessário que os experimentos de adsorção sejam realizados inicialmente em batelada, por meio de estudos cinéticos e de equilíbrio, análise termodinâmica e avaliação dos efeitos das condições de operação, sendo também necessária a caracterização do adsorvente antes e/ou após a adsorção.

#### 2.4.1 Mecanismos de adsorção

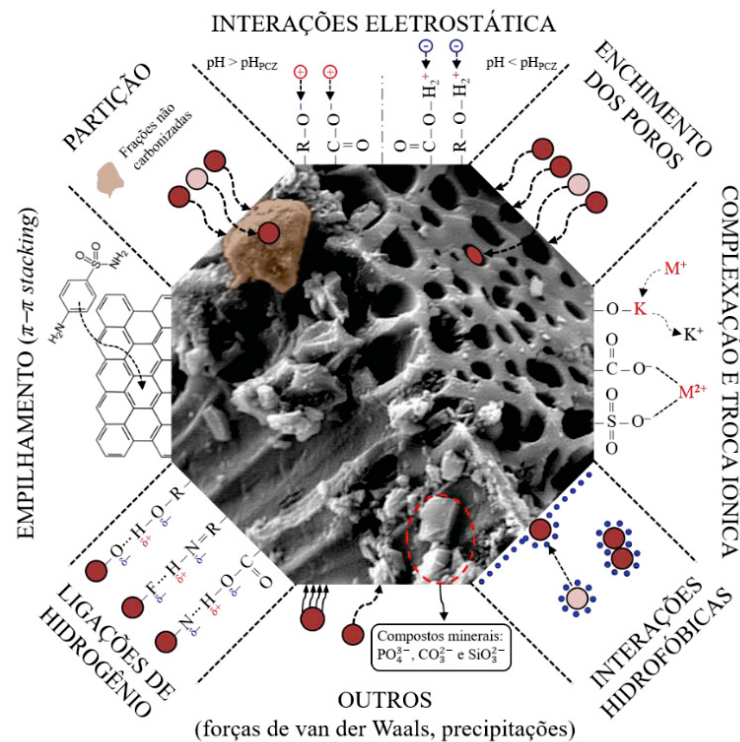
Diferentes mecanismos de remoção de natureza física ou química podem estar simultaneamente presentes em processos de adsorção. A adsorção física (ou fisissorção) ocorre, principalmente, devido à força de van der Waals (incluindo ligações de hidrogênio), empilhamento ( $\pi$ - $\pi$  *stacking*), atração eletrostática, interações hidrofóbicas, partição em frações não carbonizadas e enchimento de poros (SOPHIA e LIMA, 2018). Por outro lado, os processos de adsorção química (quimissorção) envolvem o desenvolvimento de uma ligação química por meio de transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (TAN e HAMEED, 2017). Na Figura 7 são apresentados os diferentes mecanismos de adsorção, os quais serão brevemente descritos.

##### i. Forças de van der Waals (incluindo ligações de hidrogênio)

As forças de van der Waals são uma das mais importantes forças na adesão de partículas em qualquer substrato. Essas interações são relativamente fracas, na faixa de  $0,5$  a  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , e têm origem devido às interações intermoleculares dipolo-dipolo. Moléculas neutras, contendo átomos eletronegativos, como flúor, oxigênio, cloro e nitrogênio, apresentam uma tendência de atrair uma nuvem de elétrons para

si por meio de ligação covalente com um átomo menos eletronegativo (ROY et al., 2015). As forças de van der Waals dependem da composição da partícula, do substrato e do meio em interação, da distância de separação entre eles, além da rugosidade e geometria da superfície da partícula e do substrato (KUMAR e BEAUDOIN, 2006).

FIGURA 7 - MECANISMOS DE ADSORÇÃO



FONTE: Barquilha (n/p)

Ligações ou pontes de hidrogênio, um tipo de interação dipolo-dipolo, são formadas entre um átomo eletronegativo e um átomo de hidrogênio ligado a um segundo átomo eletronegativo (por exemplo,  $O-H \cdots O-H$ ). A força das ligações de hidrogênio depende da eletronegatividade dos átomos (MACLEOD e ROSEI, 2011).

## ii. Interações eletrostáticas

Interações eletrostáticas são um dos principais mecanismos em processos de adsorção. O pH da solução pode influenciar tanto a carga superficial de um adsorvente quanto o grau de ionização e conformação de um adsorvato (LI et al., 2019). Portanto, em soluções com pH inferior ao ponto de carga zero, o adsorvente estaria protonado e sua superfície carregada positivamente. Por outro lado, em soluções com pH superior ao ponto de carga zero, o adsorvente estaria desprotonado e sua superfície



carregada negativamente (BARQUILHA et al., 2019). Tais condições podem promover efeitos de atração ou repulsão eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato.

### iii. Complexação superficial

A remoção de substâncias ionizadas em solução pode acontecer por meio da formação de complexos, resultantes de interações na superfície do material adsorvente entre essas substâncias e os grupos funcionais. Assim, o mecanismo de complexação pode ser definido como o resultado entre ligações químicas entre cátions e um ou mais ânions (ARTIOLI, 2008). Reações de complexação em adsorção de cátions geralmente envolvem a liberação de prótons e são afetadas pelo pH da solução (MATHUR e DZOMBAK, 2006). A presença de um grande número de grupos funcionais na superfície de certos materiais adsorventes, como o biocarvão, tem sido apontada como o principal mecanismo de remoção de espécies catiônicas, especialmente íons metálicos.

### iv. Troca iônica

A troca iônica é um dos mecanismos mais utilizados no tratamento de água e efluentes, bem como em diversos outros processos de separação. Esta interação pode ser interpretada como uma reação química reversível, na qual um átomo ou uma molécula ionizada é trocado por um íon com carga similar aderido a um sólido em solução (DAHMAN et al., 2017).

### v. Interações hidrofóbicas

As interações hidrofóbicas são forças não covalentes em que espécies apolares tendem a se agrupar em solução aquosa para diminuir a área interfacial total entre as espécies hidrofóbicas e a água. A formação da interação hidrofóbica é favorecida e acompanhada da variação da entropia do sistema, a qual está associada ao grau de liberdade e à aleatoriedade das interações na interface sólido-líquido. Em repouso, as moléculas de água permanecem de maneira ordenada caracterizada pela entropia reduzida do sistema. Com a adição de espécies apolares, uma restrição é aplicada sobre as moléculas de água limitando a sua orientação livre. Essa interação, não favorável, é superada pela redução do contato entre moléculas de água e as interfaces apolares, o que leva à agregação das espécies apolares em meio aquoso (ROY et al., 2015).

#### vi. Empilhamento ( $\pi$ - $\pi$ stacking)

As interações de empilhamento referem-se a um tipo especial de força de atração não covalente, que ocorre entre compostos que possuem insaturação, isto é, elétrons  $\pi$  ( $\pi$ ). Embora o conhecimento do mecanismo exato do empilhamento seja incompleto, estudos têm revelado que os orbitais  $\pi$  de duas moléculas não se sobrepõem como aqueles de uma ligação covalente convencional. Portanto, duas moléculas orgânicas planares, sendo uma preferencialmente aromática e contendo elétrons  $\pi$ , formam um complexo ou empilham-se envolvendo forças de ligação não covalentes (ROY et al., 2015).

#### vii. Precipitação

A precipitação ocorre quando há uma condição não estequiométrica, em que a solubilidade de um soluto atinge seu limite. Esse mecanismo é, geralmente, originado pela variação do pH da solução ou ainda pela presença de elementos na composição do material adsorvente, os quais, ao interagir com o adsorvato, podem resultar na formação de compostos insolúveis (coprecipitação) (NAJA e VOLESKY, 2011). De acordo com Xu et al. (2013), a coprecipitação com minerais, como  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , presentes em biocarvão de esterco bovino foi o principal mecanismo de remoção de íons metálicos. Entretanto, em processos de adsorção, é importante que os limites de solubilidade não sejam excedidos, pois oportuniza que o adsorvato não seja removido da solução por adsorção, mas sim por precipitação. Além disso, é importante considerar também a possibilidade de volatilização de certas substâncias, como o nitrogênio amoniacal.

#### viii. Partição

O mecanismo de partição em processos de adsorção é similar ao mecanismo que ocorre em processos de extração por solvente entre dois líquidos imiscíveis, ou seja, a dissolução de substâncias químicas apolares, especialmente contaminantes orgânicos, em frações não carbonizadas do material adsorvente (ZHANG e LU, 2015).

#### ix. Enchimento de poros

Certos materiais adsorventes, como carvão ativado e biocarvão, podem apresentar elevada área superficial específica atribuída à presença de um grande volume de micro e mesoporos (WEBER e QUICKER, 2018). Aliada aos mecanismos descritos anteriormente, a presença de micro e mesoporos pode contribuir significativamente com a capacidade de adsorção desses materiais. Entretanto, é

importante conhecer a dimensão molecular dos contaminantes em solução (hidratados) e o tamanho dos poros no material adsorvente, uma vez que moléculas maiores podem ser bloqueadas em poros menores e, conseqüentemente, apresentar uma área superficial específica não útil. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1976), os macroporos caracterizam-se por apresentarem diâmetro superior a 50 nm, enquanto os microporos apresentam diâmetro inferior a 2 nm. Por sua vez, os mesoporos são aqueles com diâmetro intermediários, isto é, entre 2 e 50 nm.

#### 2.4.2 Fatores que influenciam na adsorção

O comportamento da adsorção, em geral, é dependente de fatores como pH, temperatura, quantidade de adsorvente, concentração inicial de adsorvato, presença de outros cátions, tamanho de partícula, tempo de contato e velocidade de agitação.

O pH da solução é, provavelmente, o fator mais significativo em processos de adsorção, influenciando o processo em, pelo menos, três diferentes maneiras: (i) química da solução; (ii) atividade da superfície do material adsorvente; e (iii) presença de íons  $H^+$  ou  $OH^-$ . A química da solução está relacionada à especiação e ao grau de ionização das espécies em solução (LI et al., 2019). O nitrogênio amoniacal, por exemplo, pode estar presente na forma de íon amônio e amônia molecular. O pH da solução afeta também a carga superficial e a disponibilidade dos grupos funcionais presentes no material adsorvente, alterando sua atividade no processo de adsorção (OMRI et al., 2016). Além disso, em valores extremos de pH, a elevada concentração dos íons  $H^+$  ou  $OH^-$ , respectivamente, promove a competição entre espécies catiônicas ou aniônicas nos processos de adsorção (JING et al., 2017).

Shang e colaboradores (2018) e Vu e colaboradores (2017) analisaram o efeito do pH na adsorção de nitrogênio amoniacal em biocarvão. Em uma escala de 3 a 11, observaram que a maior capacidade de adsorção ocorreu nos valores de pH 8 e 9. Em valores elevados de pH, os autores atribuíram a diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal na solução à especiação do nitrogênio amoniacal e conseqüente volatilização. Por outro lado, em valores baixos de pH, a baixa capacidade de adsorção de  $NH_4^+$  foi atribuída à competição com os íons  $H^+$  e repulsão eletrostática devido à protonação dos grupos funcionais superficiais.

O efeito da temperatura sobre a adsorção depende da predominância da condição termodinâmica de reação exotérmica ou endotérmica. Liu e colaboradores

(2016) e Zhang e colaboradores (2014) analisaram o efeito da temperatura e a termodinâmica do processo de adsorção de nitrogênio amoniacal em biocarvão. Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção aumentou com a diminuição da temperatura do processo, sugerindo característica de reação exotérmica. Por outro lado, Dias e colaboradores (2015) e Shaban e colaboradores (2017) estudaram a adsorção de nitrogênio amoniacal em argila do tipo Vermiculita e em zeólitas, respectivamente, e observaram que o aumento da temperatura favoreceu o processo de adsorção, caracterizando reação endotérmica. Os autores atribuíram o resultado à maior atividade e difusão dos íons amônio, o que pode ter favorecido a colisão entre esses íons e a superfície do adsorvente. Além disso, é importante ressaltar que a elevação da temperatura da solução contribui para o aumento da concentração do nitrogênio amoniacal em sua forma não ionizada, sendo necessário o controle do pH para evitar perdas por volatilização (FIGURA 5).

O efeito da concentração inicial de adsorvato e de adsorvente apresenta relação direta com a capacidade de adsorção e com a eficiência de remoção do contaminante. Aumentar a concentração de adsorvato na solução tende a resultar em maior capacidade de adsorção do material adsorvente (HUANG et al., 2018; TANG et al., 2019), que pode ser atribuída ao aumento da transferência de massa e da força motriz devido ao gradiente de concentração (BULUT e KARAER, 2015). Entretanto, de acordo com resultados obtidos por Maranón e colaboradores (2006) e Tang e colaboradores (2019), o aumento da concentração inicial de nitrogênio amoniacal resultou em diminuição da eficiência de adsorção, devido a saturação do adsorvente.

De maneira antagônica, o aumento na quantidade de adsorvente aumenta a porcentagem de remoção do adsorvato, decorrente do aumento global da superfície de contato e da disponibilidade de sítios ativos, até que seja atingida a condição de saturação (SHABAN et al., 2017). Contudo, a capacidade de adsorção por unidade de massa de adsorvente tende a decrescer com o aumento da dosagem de material adsorvente. Essa menor capacidade pode ser atribuída à sobreposição dos sítios ativos, que impossibilita a saturação completa do adsorvente, reduz a área superficial e aumenta a competição dos íons pelos locais de ligação disponíveis. Portanto, quando os resultados são expressos em eficiência de remoção (%), é importante considerar a razão sólido-líquido, tendo em vista que elevadas razões sólido-líquido são associadas ao aumento de custos. Assim, experimentos de adsorção, com diferentes quantidades de material adsorvente, podem ser conduzidos para

determinar a dosagem de adsorvente visando à mais adequada relação custo-benefício (DEVECI e KAR, 2013).

Adicionalmente, o tamanho das partículas do material adsorvente também pode influir na capacidade de remoção do adsorvato. A redução no diâmetro da partícula, por exemplo, pode resultar em aumento da capacidade de adsorção, devido à maior área superficial e ao acesso mais fácil aos sítios ativos (YIN et al., 2007; HUANG et al., 2018). Entretanto, Matsui e colaboradores (2015) avaliaram o efeito do tamanho de partícula sobre a adsorção de compostos orgânicos (geosmina e 2-metilisoborneol) em diversos carvões ativados e observaram que a relevância do tamanho de partícula depende das características do adsorvente e do adsorvato. Além disso, o efeito do tamanho de partícula tende a ser menos significativo à medida que o diâmetro da partícula diminui.

A interação entre o adsorvente e o adsorvato de interesse também pode ser afetada pela coexistência de íons e outras substâncias em solução, tendo em vista o possível aumento da competição entre as espécies pelos sítios ativos presentes na superfície do material adsorvente (VOCCIANTE et al., 2018). Shang e colaboradores (2018) observaram que a presença de outros cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) em solução contribuiu para a diminuição da capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) em biocarvão de serragem de abeto. Além disso, devido à maior força de atração eletrostática, os autores observaram que a presença de cátions divalentes foi mais impactante na redução da adsorção do íon amônio do que a presença de monovalentes.

Outros fatores determinantes nos processos de adsorção e de troca iônica são o tempo de contato e a velocidade de agitação. O efeito do tempo de contato na adsorção pode ser dividido em duas etapas. Inicialmente, a taxa de remoção do adsorvato é elevada devido ao maior número de sítios ativos disponíveis e, conforme os sítios ativos são ocupados, a taxa de adsorção diminui gradualmente até que o equilíbrio seja atingido (MARTINS et al., 2017; HUANG et al., 2018). Por sua vez, o aumento da velocidade de agitação pode beneficiar a distribuição do adsorvato na solução e reduzir a camada limite ao redor do adsorvente, possibilitando o aumento da transferência de massa e a redução do tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção (TRAN et al., 2017). Contudo, na adsorção de nitrogênio amoniacal, é importante inibir a entrada de ar atmosférico, além de controlar

parâmetros como temperatura e pH, a fim de evitar condições semelhantes àsquelas do processo de *air-stripping*, em que a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  ocorre por volatilização.

#### 2.4.3 Avaliação do potencial de adsorção de nitrogênio amoniacal

De modo geral, a avaliação dos processos de adsorção do tipo sólido-líquido baseia-se em estudos cinéticos e de equilíbrio, os quais são realizados em batelada.

##### 2.4.3.1 Estudo cinético

Os estudos cinéticos são realizados para investigar o comportamento da adsorção, assim como as etapas que controlam o processo, possibilitando a otimização das condições do processo de remoção, por exemplo, do nitrogênio amoniacal (DIAS et al., 2015; BASU et al., 2018; PRADO, 2018). O desempenho cinético depende das características físicas e químicas do adsorvente, assim como do processo de transferência de massa (UĞURLU e KARAOĞLU, 2011). A cinética de adsorção é obtida experimentalmente a partir do acompanhamento da quantidade adsorvida ao longo do tempo, em temperatura constante (TAN e HAMEED, 2017).

A cinética de adsorção de cátions, como o íon amônio é, geralmente, caracterizada por um início rápido que desacelera à medida que os sítios ativos são ocupados (TRAN et al., 2017). A velocidade da reação, isto é, a cinética de adsorção, está fortemente associada à eficiência e à implementação comercial de adsorventes, tendo em vista que cinéticas rápidas resultam em diminuição do tempo de residência e, conseqüentemente, das dimensões do reator (ALSHAMERI et al., 2018).

As principais etapas envolvidas no processo de adsorção são: (i) o transporte de massa na solução; (ii) a difusão através da camada limite que envolve as partículas de material adsorvente até sua superfície; (iii) a difusão intrapartícula, isto é, a difusão da superfície do adsorvente para o interior dos poros e (iv) a aderência do adsorvato aos sítios ativos do material adsorvente (TRAN et al., 2017).

Em geral, as etapas (i) e (iv), ocorrem rapidamente e não costumam ser consideradas como limitantes da taxa de adsorção, diferentemente das etapas (ii) e (iii). A etapa de difusão através da camada limite tende a ser mais lenta, contudo, pode ser solucionada pela agitação do meio. Em sistemas de adsorção agitados, esta etapa tende a exercer controle do processo apenas nos primeiros minutos. Entretanto, a etapa de difusão intrapartícula, também de caráter lento, tem sido frequentemente considerada a principal limitante em processos de adsorção com agitação em

batelada que utilizam adsorventes porosos, como carvão ativado, zeólitas e biocarvão (HO et al., 2000; TRAN et al., 2017).

Para investigar os mecanismos e etapas limitantes do processo de adsorção, além de possibilitar a extrapolação dos dados obtidos a diferentes condições de operação, são utilizados modelos cinéticos. Os modelos podem ser empíricos, como os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, ou teóricos, como o modelo de Vermeulen (TAN e HAMEED, 2017).

- Modelo baseado na difusão intrapartícula

O modelo cinético de Vermeulen (VERMEULEN, 1953) assume a difusão intrapartícula como principal etapa limitante do processo de adsorção. Este modelo baseia-se na Segunda Lei de Fick, que expressa a difusão em partículas esféricas por meio da Equação 1.

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q_t}{\partial r} \right) \quad (1)$$

em que:

$D$  = coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ );

$r$  = raio da partícula (cm);

$t$  = tempo (min);

$q_t$  = montante adsorvido em função do tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Assumindo a capacidade média de adsorção em função do raio da partícula, a Equação 2 foi proposta por Vermeulen como uma solução aproximada da Equação 1 para partículas esféricas homogêneas.

$$\frac{q_t}{q_e} = \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{R^2}\right)} \quad (2)$$

em que:

$R$  = raio da partícula esférica (cm);

$q_e$  = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

- Modelos baseados na ordem de reação

Entre os diversos modelos cinéticos existentes, os modelos empíricos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) são os modelos mais utilizados para descrever a cinética de adsorção líquido-sólido e prever o desempenho do material adsorvente (UĞURLU e KARAOĞLU, 2011; TAN e HAMEED, 2017). A equação de primeira ordem de Lagergren (1898) e a equação de segunda ordem de Blanchard e colaboradores (1984) passaram a ser referidas como PPO e PSO,

respectivamente, para diferenciar essas equações cinéticas baseadas na capacidade de adsorção do material adsorvente daquelas que se baseavam na concentração de adsorvato remanescente na solução (HO, 2006; TRAN et al., 2017).

Segundo Largitte e Pasquier (2016), esses modelos consideram as seguintes premissas: (i) a adsorção ocorre apenas em sítios ativos disponíveis e não há interações entre os íons adsorvidos; (ii) a energia de adsorção não depende da resistência à transferência de massa exercida pela superfície do adsorvente; (iii) a adsorção máxima corresponde à saturação de uma monocamada de adsorvato na superfície do sólido; e (iv) a concentração de adsorvato é constante.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) pressupõe que a adsorção é governada por uma taxa de primeira ordem, em que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a capacidade de adsorção no equilíbrio e a quantidade adsorvida no tempo 't', conforme a Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

em que:

$k_1$  = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Ao considerar que, no tempo inicial ( $t = 0$ ), a concentração de nitrogênio amoniacal adsorvida é nula ( $q = 0$ ), é possível obter a Equação 4:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Entretanto, quando ajustados aos resultados experimentais de adsorção em batelada, especificamente para os íons amônio, o modelo de pseudo-primeira ordem tende a apresentar valor para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ligeiramente inferior ao obtido pela aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem (ALSHAMERI et al., 2018).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, inicialmente proposto por Blanchard e colaboradores (1984) e, posteriormente, difundido por Ho e McKay (1998), assume uma dependência de segunda ordem por, adicionalmente, considerar a disponibilidade dos sítios ativos. Este modelo é expresso pela Equação 5:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

em que:

$k_2$  = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).



Tendo em vista a mesma condição de contorno apresentada anteriormente, é possível obter a Equação 6.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem tem sido amplamente associado a processos de adsorção em que predominam interações químicas como etapa limitante do processo de adsorção (HO, 2006; UĞURLU e KARAOĞLU, 2011). Entretanto, não é possível afirmar se existe predominância de adsorção física ou química com base apenas nos modelos citados (TAN e HAMEED, 2017). É necessário incluir resultados de técnicas analíticas, como espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, isothermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, análise elementar, bem como as características termodinâmicas obtidas a partir das isothermas de adsorção (TRAN et al., 2017).

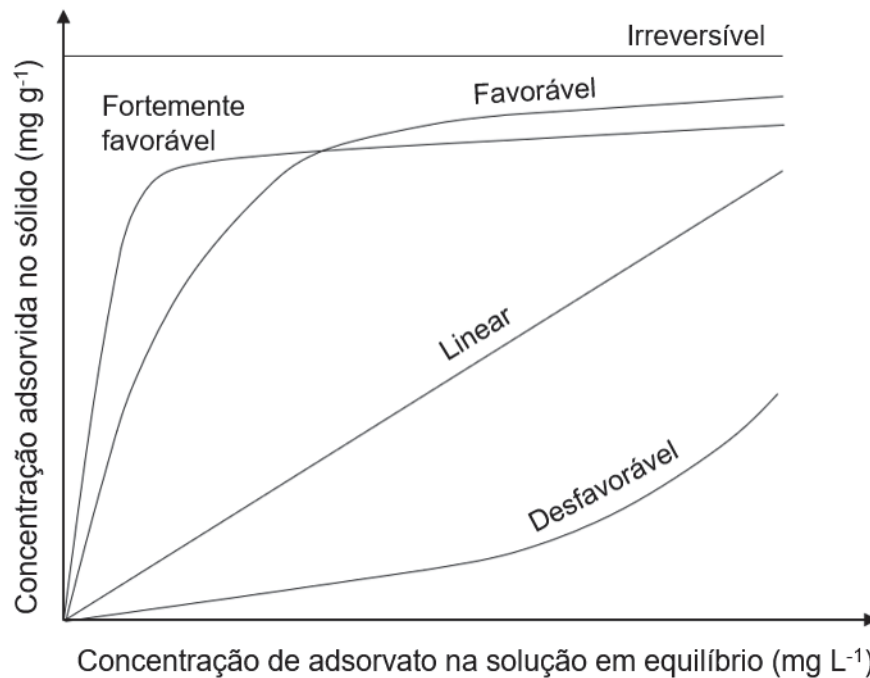
#### 2.4.3.2 Estudo de equilíbrio – isoterma de adsorção

Processos de adsorção tendem a atingir o equilíbrio entre a concentração de adsorvato remanescente na solução e a concentração de adsorvato no sólido. Essa relação de equilíbrio, em temperatura e pH constantes, pode ser caracterizada pela isoterma de adsorção (DE GISI et al., 2016).

As isothermas de adsorção, ou curvas de equilíbrio, podem apresentar comportamentos distintos conforme as condições de operação utilizadas e a relação de equilíbrio entre adsorvente e adsorvato. As curvas podem ser obtidas experimentalmente, a partir da alteração da concentração da solução enquanto as demais variáveis operacionais são mantidas fixas. As quatro principais e mais frequentes curvas para processos de adsorção líquido-sólido são apresentadas na Figura 8.

A afinidade entre o adsorvato e o adsorvente interfere diretamente na inclinação das curvas, as quais podem ser classificadas como: (i) desfavoráveis, quando há baixo potencial de adsorção em soluções diluídas; (ii) lineares, em que a capacidade adsorção é proporcional à concentração de íons na solução; (iii) favoráveis, quando a capacidade de adsorção é elevada mesmo para baixas concentrações de adsorvato na solução; (iv) fortemente favorável; e (v) irreversível, quando a afinidade adsorvente-adsorvato é demasiadamente elevada e a quantidade adsorvida independe da concentração de adsorvato em solução (McCABE et al., 1993).

FIGURA 8 - CURVAS CARACTERÍSTICAS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO



FONTE: adaptado de McCabe et al. (1993)

Diversos modelos de isoterma são disponíveis na literatura, entretanto, devido à simplicidade e à fácil interpretação de seus parâmetros, os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais comumente utilizados (UĞURLU e KARAOĞLU, 2011; TRAN et al., 2017; ALSHAMERI et al., 2018).

A isoterma de Langmuir (1918) foi originalmente aplicada para a adsorção de gases em superfícies sólidas e foi desenvolvida com base nas seguintes premissas: (i) um número fixo de sítios ativos está disponível na superfície do sólido e todos possuem a mesma energia; (ii) o processo de adsorção é reversível; (iii) quando um sítio ativo é ocupado, não há posterior adsorção neste mesmo sítio (adsorção em monocamada); e (iv) não há interação entre as espécies de adsorvatos (TRAN et al., 2017). O modelo não linear de Langmuir é apresentado na Equação 7.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

em que:

$q_e$  = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{max}$  = capacidade máxima de adsorção para preencher a monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$  = constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração de íon amônio na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Por outro lado, a isoterma de Freundlich (1906) é uma das primeiras equações empíricas utilizadas para descrever o estudo de equilíbrio e as características de adsorção para superfícies sólidas heterogêneas (TRAN et al., 2017). Este modelo assume distribuição exponencial para a adsorção em sítios ativos com diferentes energias de adsorção, além de considerar que a adsorção pode ocorrer em múltiplas camadas (SAADI et al., 2015). A forma não linear do modelo de Freundlich é apresentada na Equação 8.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

em que:

$K_F$  = constante de equilíbrio de Freundlich [(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup> (mg g<sup>-1</sup>)];

$n$  = parâmetro de intensidade de Freundlich (adimensional).

O valor do expoente  $1/n$  indica a magnitude da força de adsorção ou a heterogeneidade da superfície (TRAN et al., 2017). Valores de  $1/n$  entre 0 e 1 sugerem adsorção favorável, sendo que quanto mais próximo de 0 maior a heterogeneidade da superfície do adsorvente e a isoterma de adsorção tende a irreversibilidade; quanto mais próximo de 1 maior a linearidade da isoterma e maior a homogeneidade da superfície;  $1/n$  maiores que 1 indicam isoterma de adsorção desfavorável (SAADI et al., 2015).

A partir da combinação das equações de Langmuir e Freundlich, outros modelos foram elaborados, como é caso do modelo empírico de Sips (1948). Tendo em vista que no modelo de Freundlich o aumento na concentração da solução está relacionado a um aumento contínuo no montante adsorvido, Sips propôs uma equação em que houvesse um limite finito para concentrações suficientemente elevadas (RANGABHASHIYAM et al., 2014). A isoterma de Sips é apresentada na Equação 9.

$$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{n_s}}{1 + K_s C_e^{n_s}} \quad (9)$$

em que:

$q_s$  = capacidade máxima de adsorção de Sips (mg g<sup>-1</sup>);

$K_s$  = constante de equilíbrio de Sips (L mg<sup>-1</sup>);

$n_s$  = expoente do modelo de Sips (adimensional, limitado de 0 a 1).

Para baixas concentrações de adsorvato, o modelo de Sips reduz-se ao modelo de Freundlich. Enquanto para elevadas concentrações, este modelo assume

adsorção em monocamada, característica do modelo de Langmuir (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

O estudo da isoterma de adsorção é uma ferramenta de grande importância para descrever a relação adsorvato-adsorvente, incluindo a suas capacidades de adsorção e afinidade (UĞURLU e KARAOĞLU, 2011; DIAS et al., 2015; TRAN et al., 2016b). Entretanto, assim como o estudo cinético, a determinação da isoterma não é suficiente para descrever os mecanismos de adsorção (TRAN et al., 2016b; BASU et al., 2018). É necessário, entre outros fatores, o conhecimento das características físicas e químicas do material adsorvente utilizado.

#### 2.4.4 Materiais adsorventes

Diversos materiais podem ser utilizados para adsorver contaminantes como o nitrogênio amoniacal. Entretanto, diferentes materiais adsorventes estão associados a diferentes custos, eficiências de remoção, limitações, abundância e podem ser associados a maior ou menor sustentabilidade ambiental. As argilas e zeólitas naturais são os adsorventes mais comumente utilizados para remoção de nitrogênio amoniacal (STEINER-FERREIRA et al., 2015; ALSHAMERI et al., 2018; HUANG et al., 2018). Entretanto, novos materiais têm sido estudados para esta finalidade, como, por exemplo, o carvão ativado, a vermiculita expandida, as zeólitas sintéticas, alguns polímeros e biossorventes, além de biocarvões de diferentes matérias primas.

As zeólitas naturais são materiais adsorventes disponíveis em abundância e cerca de 3,5 milhões de toneladas são produzidas anualmente no mundo (HUANG et al., 2018). As zeólitas são constituídas de estruturas tridimensionais de aluminossilicato tetraédrico e possuem elevada carga negativa decorrente da troca catiônica com os átomos de alumínio. Devido ao baixo custo e à elevada seletividade com o íon amônio, diversos estudos têm sido realizados para adsorção de nitrogênio amoniacal no tratamento de águas e efluentes (STEINER-FERREIRA, 2014; MARTINS et al., 2017; HUANG et al., 2018). Martins e colaboradores (2017) utilizaram zeólita natural do tipo Clinoptilolita para adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário, tendo sido obtido o valor de 14,72 mg g<sup>-1</sup> para a capacidade máxima de adsorção. Por outro lado, Steiner-Ferreira e colaboradores (2015), também utilizaram zeólita natural para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário, tendo obtido o valor de 16,18 mg g<sup>-1</sup> para a capacidade de adsorção.

Entretanto, as zeólitas do tipo Mesolita e *Turkish sepiolite* podem atingir a capacidade de adsorção de até 49 mg g<sup>-1</sup> (HUANG et al., 2018).

Assim como as zeólitas, as argilas naturais são materiais bastante abundantes e de baixo custo (ALSHAMERI et al., 2018). Contudo, apesar de possuírem composição similar às zeólitas, apresentam-se como compostos laminares com camadas tetraédricas e octaédricas (ROŽIĆ et al., 2000). Jing e colaboradores (2017) avaliaram a adsorção de nitrogênio amoniacal proveniente de uma solução sintética de cloreto de amônio e, ao utilizar argila do tipo Haloisita como adsorvente, o resultado obtido para a capacidade máxima de remoção foi de 1,66 mg g<sup>-1</sup>. Adicionalmente, Alshameri e colaboradores (2018) investigaram as capacidades de adsorção de seis tipos de argilas naturais. Entre as argilas estudadas, a Haloisita apresentou o pior desempenho (9,97 mg g<sup>-1</sup>). No entanto, a Vermiculita e a Montmorillonita apresentaram elevados resultados de remoção de íon amônio a partir de solução sintética de NH<sub>4</sub>Cl, 50,06 mg g<sup>-1</sup> e 40,84 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. De modo geral, a capacidade de remoção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tende a apresentar divergência significativa entre os diversos tipos de argilas e zeólitas disponíveis, visto que as cargas presentes em seus sítios ativos dependem da origem e da composição desses materiais (ROŽIĆ et al., 2000).

Argilas e zeólitas modificadas e sintéticas, em sua maioria, apresentam maior capacidade de remoção do que as versões naturais. Isso devido a possuírem maior área superficial específica, poros mais uniformes e de maior volume, assim como maior afinidade com íons amônio (HUANG et al., 2018; HE et al., 2019). Dias e colaboradores (2015) utilizaram argila mineral do tipo vermiculita, expandida termicamente, para a adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário, tendo obtido 16 mg g<sup>-1</sup> como resultado para a capacidade de adsorção. He e colaboradores (2019) produziram diversas variações de zeólitas sintéticas a partir da zeólita natural Clinoptilolita, mediante variação das razões Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> e Si/Al, assim como o tempo de cristalização. Segundo esses autores, a zeólita sintética apresentou melhor performance, isto é, a capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal foi mais elevada em relação à zeólita natural, aproximadamente 3 vezes o valor da primeira em relação à segunda (34,27 mg g<sup>-1</sup> e 13,26 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente). Contudo, tanto modificações quanto a produção de adsorventes sintéticos estão associadas a custos experimentais mais elevados (HUANG et al., 2018).

A maioria dos estudos de adsorção de nitrogênio amoniacal têm sido conduzidos com materiais adsorventes minerais. Entretanto, diversos outros substratos menos convencionais têm sido avaliados para este fim, como os bioadsorventes (LIU et al., 2010). Por denotar proveniência de “substrato biológico”, a bioadsorção pode ser definida como um processo de separação pelo qual os adsorvatos em solução tornam-se atraídos para a superfície, isto é, para os sítios ativos, de um material biológico (FOMINA e GADD, 2014). Os estudos de bioadsorção de nitrogênio amoniacal a partir de soluções sintéticas incluem a utilização de pó de serra (WAHAB et al., 2010), macrófitas aquáticas (JELLALI et al., 2011), pinha (DEMIRAK et al., 2015) e folhas de plantas (LIU et al., 2010). Para esses bioadsorventes, as capacidades de adsorção variaram de 1,7 mg g<sup>-1</sup> a 6,59 mg g<sup>-1</sup>. Apesar de não serem muito elevados, estes valores podem ser comparados a outros obtidos por alguns adsorventes convencionais, como, por exemplo, os citados anteriormente.

Adsorventes carbonáceos, como o carvão ativado e o biocarvão, também têm sido bastante estudados (BABIC et al., 1999; HAGEMANN et al., 2018; HU et al., 2020). Produzidos a partir da pirólise de matéria-prima rica em carbono, a distinção entre esses materiais não é sempre possível. De modo geral, o carvão ativado pode ser de origem fóssil, vegetal ou renovável, e sua ativação ocorre física ou quimicamente. Enquanto o biocarvão, é necessariamente produzido a partir de biomassa sustentável, também podendo ser ativado (HAGEMANN et al., 2018).

O carvão ativado, tem seu uso bastante difundido na purificação de água e de gases devido a sua elevada área específica (5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 3708 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e porosidade (0,1 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> a 2,5 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Entretanto, também tem sido utilizado para adsorção de componentes específicos, como o nitrogênio amoniacal (BABIC et al., 1999; HAGEMANN et al., 2018). Halim e colaboradores (2010) utilizaram carvão ativado comercial para a remoção de nitrogênio amoniacal de efluente de aterro sanitário e obtiveram o valor de 6,08 mg g<sup>-1</sup> como resultado para a capacidade de adsorção. Segundo os autores, o resultado não muito expressivo é devido ao fato de o carvão ativado ter sido produzido à elevada temperatura. Isto é, apesar de a produção ter favorecido a área superficial, a elevada temperatura pode ter sido prejudicial aos grupos funcionais superficiais e comprometido a capacidade de adsorção. As capacidades máximas de adsorção de nitrogênio amoniacal obtidas pelos materiais adsorventes apresentados são listadas no Quadro 3.

QUADRO 3 - ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL EM DIFERENTES MATERIAIS ADSORVENTES

Material adsorvente	Modificação	Solução	Capacidade máxima de adsorção	Referência
Zeólita natural (Clinoptilolita)	Sem modificação	Lixiviado de aterro sanitário	14,72 mg g <sup>-1</sup>	Martins et al. (2017)
Zeólita natural	Sem modificação	Lixiviado de aterro sanitário	16,18 mg g <sup>-1</sup>	Steiner-Ferreira et al. (2015)
Zeólita natural (Clinoptilolita)	Sem modificação	Solução sintética de cloreto de amônio	13,26 mg g <sup>-1</sup>	He et al. (2015)
Argila natural (Haloisita)	Sem modificação	Solução sintética de cloreto de amônio	1,66 mg g <sup>-1</sup>	Jing et al. (2017)
Argila natural (Haloisita)	Sem modificação	Solução sintética de cloreto de amônio	9,97 mg g <sup>-1</sup>	Alshameri et al. (2018)
Argila natural (Vermiculita)	Sem modificação	Solução sintética de cloreto de amônio	50,06 mg g <sup>-1</sup>	Alshameri et al. (2018)
Argila natural (Montmorillonita)	Sem modificação	Solução sintética de cloreto de amônio	40,84 mg g <sup>-1</sup>	Alshameri et al. (2018)
Argila natural (Vermiculita)	Expandida termicamente	Lixiviado de aterro sanitário	16,0 mg g <sup>-1</sup>	Dias et al. (2015)
Zeólita sintética (a partir da zeólita natural Clinoptilolita)	Razões Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> e Si/Al; variação do tempo de cristalização	Solução sintética de cloreto de amônio	34,27 mg g <sup>-1</sup>	He et al. (2019)
Pó de serra ( <i>Eucalyptus globulus</i> )	Sem modificação	Solução sintética de cloreto de amônio	1,7 mg g <sup>-1</sup>	Wahab et al. (2010)
Macrófitas aquáticas ( <i>Posidonia oceanica</i> )	Sem modificação	Solução sintética de cloreto de amônio	1,97 mg g <sup>-1</sup>	Jellali et al. (2011)
Pinha	Ativação com solução de hidróxido de sódio	Solução sintética de cloreto de amônio	6,15 mg g <sup>-1</sup>	Demirak et al. (2015)
Folhas de planta ( <i>Parthenocissus tricuspidata</i> )	Sem modificação	Solução sintética de cloreto de amônio	6,59 mg g <sup>-1</sup>	Liu et al. (2010)
Carvão ativado comercial	Sem modificação	Lixiviado de aterro sanitário	6,08 mg g <sup>-1</sup>	Halim et al. (2010)

FONTE: a autora (2020)

Diversas matérias-primas têm sido utilizadas em estudos de adsorção de nitrogênio amoniacal em biocarvão, como, por exemplo, resíduos da produção de cogumelos (HALIM et al., 2017), sementes de abacate (ZHU et al., 2016), sabugos de milho (VU et al., 2017), palhas de soja (YIN et al., 2018), plantas de *wetlands* (CUI et al., 2016), cascas de arroz (KIZITO et al., 2015) e, até mesmo, lodo de estações de tratamento de esgoto (PRADO, 2018). Cabe salientar que a capacidade de adsorção do nitrogênio amoniacal varia conforme a biomassa utilizada e as condições de preparação, incluindo a etapa de ativação.

## 2.5 BIOCARVÃO

O biocarvão é um biossólido produzido a partir da pirólise de biomassa carbonácea, em temperatura controlada e em ambiente anóxico ou com baixas concentrações de oxigênio (IBI, 2015; PIMENTA et al., 2019). Esse material tem sido estudado e seu conceito é baseado na Terra Preta de Índio (TPI), solo altamente fértil encontrado na região amazônica (RITTLL et al., 2015). Além de sua alta fertilidade, a TPI é rica em carbono e sua configuração é atribuída às ações antropogênicas de manejo de solo realizadas por habitantes indígenas da Amazônia. Há indícios que a produção desse tipo de biocarvão natural possa ter tido início a mais de 2500 anos, com sua origem ainda na era pré-colombiana (BEZERRA et al., 2019). Dessa forma, inspirado no conhecimento da população tradicional amazônica, o biocarvão passou a ser produzido para aumentar a fertilidade de solos, por meio do enriquecimento em carbono, aumento da atividade microbiana, retenção de água e diminuição da lixiviação de nutrientes, especialmente em regiões tropicais (STEINER, 2008; NOVOTNY et al., 2009; BATISTA et al., 2018). O uso desse material para melhoramento do solo passou a ser difundido a partir da *Pennsylvania Soil Conference*, em 2006 (BEZERRA et al., 2019).

Posteriormente, devido ao aumento da preocupação mundial com as alterações climáticas, o biocarvão ganhou notoriedade atribuído a sua capacidade de atuar como sequestrador de carbono (BEZERRA et al., 2019). O dióxido de carbono é capturado da atmosfera pelas plantas por meio da fotossíntese e armazenado na matéria orgânica, sendo liberado novamente para atmosfera por meio da decomposição e por processos de combustão, como as queimadas. Tendo em vista que o biocarvão é formado a partir da carbonização da biomassa na ausência de oxigênio, esse material é majoritariamente constituído de carbono e caracterizado como altamente resistente à decomposição, o que desacelera o retorno do carbono para a atmosfera (STEINER, 2008). Segundo este autor, os subprodutos da pirólise, como os gases  $H_2$  e  $CH_4$ , podem ser utilizados como fonte de energia renovável ou condensados em bio-óleo. Entretanto, quando o produto principal da pirólise é utilizado para produção de energia térmica ou em metalúrgicas, a terminologia correta passa a ser carvão vegetal e não biocarvão (HAGEMANN et al., 2018).

Além disso, a carbonização da biomassa resulta na geração de estruturas aromáticas e poliméricas, assim como na formação de poros decorrente da



volatilização de matéria orgânica (UCHIMIYA et al., 2011). Dessa forma, o uso do biocarvão também foi direcionado à adsorção de contaminantes no solo (NOVOTNY et al., 2009) e, posteriormente, à adsorção de gases e líquidos, desempenhando papel importante como adsorvente de baixo custo para o tratamento de águas e efluentes (AHMAD et al., 2014; INYANG et al., 2016).

Entretanto, as características e as propriedades de adsorção do biocarvão, em especial quando se busca a remoção de contaminantes específicos, são fortemente relacionadas a sua produção. Fatores importantes que afetam as propriedades do biocarvão incluem o tipo de biomassa utilizada, a temperatura de pirólise, o tempo de residência, a taxa de aquecimento e a ativação por meio de modificações físicas e/ou químicas (AHMAD et al., 2014). A interação entre esses fatores e a adsorção de nitrogênio amoniacal é apresentada no Quadro 4.

O biocarvão pode ser produzido a partir de uma variedade de biomassas, incluindo matéria-prima de origem animal, como o estrume; resíduos de indústria de papel e celulose; resíduos agrícolas; resíduos de estações de tratamento de esgoto; além de resíduos sólidos urbanos, como podas de árvores e restos de alimentos (BATISTA et al., 2018). Em geral, devido à presença de constituintes inorgânicos, dejetos animais e resíduos sólidos urbanos resultam em maior rendimento de biocarvão do que resíduos de colheita e biomassa lenhosa (AHMAD et al., 2014). Contudo, independentemente do rendimento obtido, a produção de biocarvão a partir de matéria-prima sustentável pode ser vista como ferramenta para a gestão e o gerenciamento de resíduos sólidos, além de uma alternativa promissora para a agricultura, aliada à mitigação das alterações climáticas e à adsorção de substâncias nocivas (BEZERRA et al., 2019).

A temperatura de pirólise desempenha papel importante nas características físicas e químicas do biocarvão, influenciando sua morfologia e sua estrutura (AHMAD et al., 2014). De modo geral, devido à formação de maior volume de microporos, a área superficial específica aumenta com a elevação da temperatura. Entretanto, temperaturas entre 500°C e 700°C estão associadas à perda de diversos grupos funcionais, com exceção de compostos aromáticos (CHEN e CHEN, 2009). É importante salientar que a temperatura de pirólise exerce efeito preponderante sobre a capacidade de adsorção do biocarvão e estará vinculada à predominância de adsorção física ou química.

QUADRO 4 - ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCARVÃO

Biomassa	Pirólise	Ativação	Solução	Capacidade máxima de adsorção	Referência
Serragem	300°C por 30 min	Cloreto de lantânio (antes da pirólise)	Solução sintética de amônia, nitrato e fosfato	10,1 mg g <sup>-1</sup>	Wang et al. (2015)
Casca de ovo	300°C por 2h	Sem ativação	Solução sintética de cloreto de amônio	2,2 mg g <sup>-1</sup>	Xu et al. (2019)
Sabugo de milho	400°C por 1h	Ácido nítrico e hidróxido de sódio	Solução sintética de cloreto de amônio	22,6 mg g <sup>-1</sup>	Vu et al. (2017)
Sabugo de milho	400°C por 1,5h	Ácido fosfórico (antes da pirólise) e hidróxido de sódio	Solução sintética de cloreto de amônio	17,03 mg g <sup>-1</sup>	Vu et al. (2018)
Caules e folhas de vegetais	400°C por 4h	Sem ativação	Solução sintética de cloreto de amônio	5,93 mg g <sup>-1</sup>	Xue et al. (2019)
Folhas de chá	400°C por 4h	Sem ativação	Solução sintética de cloreto de amônio	7,17 mg g <sup>-1</sup>	Xue et al. (2019)
Lodo de ETE	450°C por 1,5h	Sem ativação	Solução sintética de cloreto de amônio	14,8 mg g <sup>-1</sup>	Prado (2018)
Lodo de reator anaeróbio	450°C por 2h	Sem ativação	Solução sintética de amônia e esgoto doméstico bruto	1,4 e 1,2 mg g <sup>-1</sup>	Tang et al. (2019)
Palha de soja	500°C por 2h	Solução de cloreto de magnésio e cloreto de alumínio	Solução sintética de cloreto de amônio	0,70 mg g <sup>-1</sup>	Yin et al. (2018)
Palha de arroz	500°C por 2h	Sem ativação	Solução sintética de cloreto de amônio	4,2 mg g <sup>-1</sup>	Xu et al. (2019)
<i>Canna indica</i> (planta de wetland)	500°C por 2h	Sem ativação	Solução sintética de cloreto de amônio	13,35 mg g <sup>-1</sup>	Cui et al. (2016)
Resíduos de biodigestor (palha)	550°C por 2h	Hidróxido de potássio (antes da pirólise)	Solução sintética de cloreto de amônio e efluente de biodigestor	21,17 e 28,86 mg g <sup>-1</sup>	Yu et al. (2016)
Lodo de biodigestor (estrume de porco)	550°C por 2h	Hidróxido de potássio (antes da pirólise)	Solução sintética de cloreto de amônio e efluente de biodigestor	37,26 e 48,89 mg g <sup>-1</sup>	Yu et al. (2016)
Resíduos da produção de cogumelos	550°C por 2h	Sem ativação	Solução sintética de cloreto de amônio	12,6 mg g <sup>-1</sup>	Halim et al. (2017)
Casca de arroz	600°C por 10h	Sem ativação	Solução sintética de cloreto de amônio e efluente de biodigestor	44,64 e 39,80 mg g <sup>-1</sup>	Kizito et al. (2015)
Semente de abacate	700°C por 1,5h	Ácido metanossulfônico	Solução sintética de cloreto de amônio	5,4 mg g <sup>-1</sup>	Zhu et al. (2016)

Nota: ETE – estação de tratamento de esgoto; \*experimentos realizados em batelada

FONTE: a autora (2020)

Na etapa de pirólise, o tempo de residência da biomassa no reator também pode alterar a capacidade de adsorção do biocarvão. Xue e colaboradores (2019) utilizaram diferentes resíduos alimentares para a produção de biocarvão e avaliaram seus desempenhos em processos de adsorção a partir de dois tempos de pirólise, 2h e 4h. Os autores observaram que, de modo geral, os biocarvões produzidos a partir do maior tempo de residência apresentaram capacidades de adsorção mais elevadas. Para os biocarvões de cascas de frutas pirolisados a 300°C e a 400°C, por exemplo, o aumento do tempo de pirólise resultou em incremento de cerca de 10% na capacidade de adsorção (XUE et al., 2019). O aumento no tempo de pirólise pode estar diretamente relacionado com o aumento da área de superfície específica do biocarvão. Entretanto, até mesmo tempos de residência muito longos podem não resultar em aumento da área superficial semelhante àquele proporcionado pela elevação da temperatura de pirólise (WEBER e QUICKER, 2018).

A taxa de aquecimento, juntamente com a temperatura e o tempo de residência, é um fator determinante no processo de pirólise, que pode ser dividido em pirólise rápida e lenta (CHA et al., 2016). A pirólise rápida, utilizada principalmente para obtenção de gases e bio-óleo, é caracterizada por ocorrer em temperatura elevadas (400°C a 1000°C), por um curto tempo de residência (<2 segundos), atingindo taxas de aquecimento de cerca de 1000°C s<sup>-1</sup>. Por outro lado, a pirólise lenta, utilizada para produção de biossólidos (biocarvão), pode ocorrer em temperaturas moderadas (100°C a 800°C) por um tempo de residência de poucos minutos até algumas horas ou dias, com taxa de aquecimento entre 0,01°C s<sup>-1</sup> e 2°C s<sup>-1</sup> (AHMAD et al., 2014; ZHANG et al., 2015). Inguanzo e colaboradores (2001) avaliaram as características de biocarvões produzidos em duas taxas de aquecimento, 5°C min<sup>-1</sup> e 60°C min<sup>-1</sup>. Os autores observaram que os biocarvões produzidos pela utilização da maior taxa de aquecimento apresentaram, em média, redução de 15% de material volátil e aumento de 7% do teor de cinzas.

Outra forma de alterar as características e as propriedades de um adsorvente é por meio de técnicas de ativação, as quais podem ser físicas ou químicas. As modificações físicas possibilitam o aumento da porosidade e ocorrem, em geral, com o auxílio de ativadores físicos como gases inertes (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) e vapor d'água, em elevadas temperaturas (AZARGOHAR e DALAI, 2008). Por outro lado, as ativações químicas, incluindo modificações com soluções ácidas, básicas e outras substâncias (óxidos e compostos orgânicos), possibilitam a alteração das propriedades químicas

da superfície de um adsorvente e podem intensificar sua capacidade de adsorção (VU et al., 2017).

De acordo com Moreno-Castilla e colaboradores (2000), a superfície química de um adsorvente desempenha papel ainda mais significativo na adsorção de componentes inorgânicos do que as suas características físicas, como área superficial específica e volume de poros. Vu e colaboradores (2018) compararam a capacidade de adsorção do nitrogênio amoniacal entre biocarvões produzidos a partir de espigas de milho, sendo um deles ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e com  $NaOH$ , e o outro sem ativação. De acordo com os autores, para o biocarvão modificado quimicamente a capacidade de adsorção foi de  $17,03 \text{ mg g}^{-1}$ , enquanto para o não ativado foi de apenas  $2,05 \text{ mg g}^{-1}$ .

Assim, conforme apresentado na literatura técnica específica, resíduos sólidos urbanos e agroindustriais são materiais promissores para a produção de biocarvão, pois são abundantes, de fácil obtenção, ambientalmente sustentáveis e de baixo custo (HUANG et al., 2018). Além disso, estão associados a grande potencial para a remoção de nitrogênio amoniacal de soluções aquosas (PRADO, 2018; XUE et al., 2019).

### 2.5.1 Biocarvão de casca de laranja

A produção de biocarvão pode ser considerada como alternativa atrativa para o aproveitamento e valorização de resíduos sólidos urbanos e agroindustriais. Entre as diversas matérias-primas existentes, as cascas de laranja apresentam-se como biomassa de baixo custo, prontamente disponível e abundante em diversos países, com destaque para o Brasil.

O Brasil é o maior produtor de laranjas do mundo desde a década de 1980 e, no ano de 2017, a produção foi de 17,5 milhões de toneladas. Apesar de as laranjas serem abundantes em todo o país, o estado de São Paulo é responsável por 76,5% da produção, seguido por Minas Gerais e Paraná (IBGE, 2017). O suco de laranja é o principal produto desta fruta, abrangendo cerca 70% do montante colhido, sendo que o país é o responsável por mais de três-quartos da produção mundial (USDA, 2019).

O resíduo gerado após a extração do suco, denominado bagaço, representa cerca de 50% da massa da fruta *in natura* e apresenta-se na forma de cascas (60 a 65%), polpa (30 a 35%) e sementes (0 a 10%) (CYPRIANO et al., 2018). Este resíduo é constituído de 80% de água e 20% de material seco contendo açúcares, celulose,

hemicelulose, pectina, lignina e D-limoneno (BALU et al., 2012). As composições químicas, aproximada e elementar, da casca de laranja são apresentadas nos Quadros 5 e 6.

QUADRO 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA APROXIMADA DA CASCA DE LARANJA (*Citrus Sinensis* L.) EM PORCENTAGEM DE MASSA SECA

Compostos	Referência	
	Marín et al. (2007)	Rivas et al. (2008)
Cinzas	2,56	3,50
Açúcares	9,57	16,9 (AS)
Gorduras	4,00	1,95 (*)
Proteínas	9,06	6,50
Flavonoides	4,50	-
Pectina	23,02	42,5
Lignina	7,52	0,84
Celulose	37,08	9,21
Hemicelulose	11,04	10,5

Nota: AS - açúcares solúveis; \* - D-limoneno representa aproximadamente 95%

FONTE: a autora (2020)

QUADRO 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA CASCA DE LARANJA (*Citrus Sinensis* L.)

Parâmetros	Referências	
	Rivas et al. (2008)	Siles et al. (2016)
pH	nd	3,42
Ácidos voláteis (mg ácido acético/kg)	-	1950
Umidade (%)	-	79,83
Sólidos totais (%)	-	20,17
Sólidos minerais (%)	-	0,87
Sólidos voláteis (%)	-	19,31
DQO (mg O <sub>2</sub> /g M.S.)	-	1085
NTK (mg N/g M.S.)	-	12,24
P <sub>T</sub> (mg P/g M.S.)	-	1,18
K (mg/kg M.S.)	8297	-
Ca (mg/kg M.S.)	5457	-
Mg (mg/kg M.S.)	827	-
Na (mg/kg M.S.)	506	-
Mn (mg/kg M.S.)	4,60	-
Fe (mg/kg M.S.)	15,1	-
Al (mg/kg M.S.)	<105	-
Cr (mg/kg M.S.)	<10	1,6
Cd (mg/kg M.S.)	-	4,9
Cu (mg/kg M.S.)	6,00	<1,0
Ni (mg/kg M.S.)	<20	6,1
Pb (mg/kg M.S.)	-	<1,0
Zn (mg/kg M.S.)	4,95	4,5
C (% , M.S.)	45,1	44,33
N (% , M.S.)	1,04	0,76
H (% , M.S.)	5,95	5,90
O (% , M.S.)	44,4	46,33
S (% , M.S.)	0,00	0,11

Nota: M.S. – matéria seca; NTK – nitrogênio total Kjeldhal; P<sub>T</sub> – fósforo total

FONTE: a autora (2020)

Em escala industrial, é usual a transformação do bagaço de laranja em *pellets* destinados à ração animal. Apesar deste procedimento não ser lucrativo para as empresas, é uma forma de minimizar a disposição do elevado volume de resíduo de laranja em aterros sanitários (CYPRIANO et al., 2018). Para menores produtores, além do envio aos aterros sanitários, é comum o simples descarte em terrenos baldios, utilização do resíduo *in natura* para composição de ração para gado e até mesmo a queima (REZZADORI et al., 2012).

Outras alternativas para a disposição final destes resíduos seriam a compostagem e a biodigestão, entretanto, não são opções consideradas viáveis devido à elevada acidez características das frutas cítricas (MARTÍNEZ et al., 2018). Além disso, diversos estudos relatam o comprometimento da produção de biogás relacionado à presença da substância D-limoneno, principal óleo essencial da laranja, que está associada à característica de toxicidade aos microrganismos (KOPPAR e PULLAMMANAPPALLIL, 2013; WIKANDARI et al., 2015; MARTÍNEZ et al., 2018).

Neste contexto, a pirólise pode ser considerada como uma forma de agregar valor comercial e ampliar a potencialidade de usos do resíduo da produção de suco de laranja. Além disso, a transformação em biocarvão pode facilitar o transporte, o armazenamento e o manuseio deste biossólido (SIAL et al., 2019). Adicionalmente, componentes presentes em elevado teor na casca de laranja, tais como celulose, pectina, hemicelulose e lignina, possuem vários grupos funcionais polares, incluindo ácidos carboxílicos e compostos fenólicos, associados a remoção de cátions (FENG e GUO, 2012; GÖNEN e SERIN, 2012; AMIN et al., 2019b).

O biocarvão produzido a partir de cascas de laranja tem sido estudado para a adsorção de diferentes espécies metálicas, como cádmio (TRAN et al., 2016b), chumbo (MIRELES et al., 2019), cobre (AMIN et al., 2019a) e níquel (AMIN et al., 2019b). A capacidade de adsorção de metais tem sido atribuída principalmente às interações eletrostáticas e às interações com os grupos funcionais do biocarvão. Dessa forma, o biocarvão de casca de laranja pode apresentar capacidade de adsorção do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). Adicionalmente, o biocarvão de casca de laranja tem sido utilizado para adsorção de fosfato (CHEN et al., 2011), corantes (BEDIAKO et al., 2020) e fármacos (BELLO et al., 2020), além de compostos orgânicos como a naftalina (CHEN e CHEN, 2009) e herbicidas (PANDIARAJAN et al., 2018) (QUADRO 7).

QUADRO 7 - ADSORÇÃO EM BATELADA DE DIFERENTES ADSORVATOS EM BIOCÁRVÃO DE CASCA DE LARANJA

Adsorvato	Pirólise	Ativação	Meio	$Q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	ASE ( $m^2\ g^{-1}$ )	VTP ( $cm^3\ g^{-1}$ )	Referência
Fosfato ( $PO_4^{3-}$ )	250°C por 6h	Cloreto ferroso e cloreto férico (AP)	Solução sintética de ortofosfato	0,512	51,6	0,0592	Chen et al. (2011)
Chumbo ( $Pb^{2+}$ )	300°C por 1h	Sem ativação	Solução sintética de nitrato de chumbo	11,11	8,9	-	Mireles et al. (2019)
Corante alaranjado de metila	400°C por 1h	Cloreto de zinco	Solução sintética contendo alaranjado de metila	1077,11	1439,5	0,331	Bediako et al. (2020)
Ibuprofeno ( $C_{13}H_{18}O_2$ )	500°C por 1,5h	Ácido fosfórico (AP)	Solução de ibuprofeno e etanol	49,30	-	-	Bello et al. (2020)
Herbicida*	700°C por 1h	Hidróxido de potássio (AP)	Solução sintética contendo herbicida	574,71	592,47	0,242	Pandiarajan et al. (2018)
Naftalina	700°C por 6h	Ácido clorídrico	Solução sintética contendo naftalina	80,80	201	0,0350	Chen e Chen (2009)
Cádmio (Cd)	700°C por 6h	Sem ativação	Solução sintética de nitrato de cádmio	114,69	-	-	Tran et al. (2016b)
Cobre ( $Cu^{2+}$ )	800°C por 3h	Sem ativação	Solução sintética de sulfato de cobre	72,99	-	-	Amin et al. (2019a)
Níquel ( $Ni^{2+}$ )	800°C por 3h	Sem ativação	Solução sintética de níquel	555,00	1048,9 a 1073,5	-	Amin et al. (2019b)

Nota:  $Q_{max}$  – Capacidade máxima de adsorção; AP – antes da pirólise; (\*) ácido 2 4-cloro-2-metilfenoxi propiônico

FONTE: a autora (2020)

Apesar da versatilidade do biocarvão produzido a partir de resíduos de laranja como material adsorvente, poucos estudos têm analisado a capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal. Contudo, três artigos publicados foram encontrados até o momento e apresentaram resultados promissores, incluindo Xue e colaboradores (2019), Feitosa e colaboradores (2019) e Hu e colaboradores (2020). Nestes estudos, resultados obtidos para a capacidade máxima de adsorção do íon amônio foram, 4,13  $mg\ g^{-1}$ , 15,50  $mg\ g^{-1}$  e 4,71  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente. Informações complementares sobre estes estudos são apresentados no Quadro 8.

QUADRO 8 - ADSORÇÃO EM BATELADA DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE LARANJA

Biomassa	Pirólise	Ativação	Solução	$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VTP (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Referência
Mix de cascas de laranja, de abacaxi e de cana de açúcar	300°C por 4h	Sem ativação	sintética de cloreto de amônio	4,13	1,5926	1,636	Xue et al. (2019)
Bagaços de laranja	400°C e 600°C por 1h	Sem ativação	sintética de cloreto de amônio	15,50 e 10,17	-	-	Feitosa et al. (2019)
Cascas de laranja	300°C por 2h	Sem ativação	sintética de cloreto de amônio	4,71	0,55	0,0017	Hu et al. (2020)

Nota:  $Q_{max}$  – Capacidade máxima de adsorção; ASE – área superficial específica; VTP – volume total de poros

FONTE: a autora (2020)

Assim, a utilização de biocarvão de casca de laranja para a adsorção de nitrogênio amoniacal emerge como alternativa viável e atrativa para a reinserção de resíduos na cadeia produtiva.

### 2.5.2 Biocarvão e a economia circular

O conceito de economia circular (EC) ainda não possui uma definição precisa e definitiva, contudo, tem sido fortemente disseminado como um “sistema industrial restaurativo e regenerativo por intensão e *design*” (MACARTHUR, 2015). Este modelo busca possibilitar a simbiose entre setores industriais, de forma que os resíduos de um setor sejam considerados como insumos para outros, resultando no fechamento de ciclos produtivos (MIRABELLA et al., 2014). Adicionalmente, a EC pode ser considerada como uma estratégia que objetiva enfrentar os desafios da escassez de recursos e do tratamento dos resíduos, em oposição à lógica de exploração-uso-descarte, enfatizada pelo sistema econômico linear (HOMRICH et al., 2018).

As ideias e ideais relativos ao conceito de EC não são recentes e podem ser encontrados em literatura dos Séculos 18 e 19. Contudo, a temática passou a ganhar maior embasamento entre os anos 1970 e 1990, juntamente com os movimentos ambientais, a política dos 3R (reduzir, reusar e reciclar) e maior atenção destinada ao gerenciamento de resíduos sólidos. Apesar disso, foi no período entre 1990 e 2010 que a EC recebeu proeminência e passou a estar associada às abordagens apresentadas pela ecologia industrial, *cradle-to-cradle* (do berço ao berço), biomimética e logística reversa, as quais, de modo geral, almejam uma economia livre de resíduos e em maior harmonia com a natureza (HOMRICH et al., 2018; REIKE et



al., 2018). Conseqüentemente, a EC tem recebido atenção crescente, com destaque para os últimos 5 a 10 anos, tanto nos âmbitos acadêmico e corporativo quanto na elaboração de políticas públicas (REIKE et al., 2018).

Cabe salientar que existe forte relação entre a EC e a necessidade de práticas de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos mais eficientes e sustentáveis. Nesse contexto, a produção de biocarvão a partir de resíduos pode atuar como uma ferramenta de transição para um formato econômico mais circular, tendo em vista a contribuição para a minimização de resíduos ou a sua transformação em produtos com valor agregado, os quais podem ser reinseridos em diferentes ciclos produtivos.

Como abordado anteriormente, o biocarvão contribui para a redução da emissão de gases de efeito estufa, pois retarda o processo de decomposição que ocorreria rapidamente com a biomassa *in natura* (STEINER, 2008). Esse bio-sólido atua como melhorador de solo, devido ao favorecimento da atividade microbiana, enriquecimento em carbono, redução da densidade do solo, diminuição da lixiviação de nutrientes, aumento da retenção de água e da entrada de ar (BATISTA et al., 2018). Além disso pode ser utilizado como adsorvente de inúmeros contaminantes presentes na água e em efluentes (AHMAD et al., 2014). Outras finalidades incluem o uso destinado ao crescimento de biofilme microbiano (LU et al., 2020), a incorporação em digestores anaeróbios, visando ao aumento da produção de metano (MAINARDIS et al., 2019), e a produção de baterias e supercapacitores (SHEN et al., 2019).

Adicionalmente, quando o biocarvão é utilizado como material adsorvente, é necessária uma nova etapa de reinserção na cadeia produtiva, tendo em vista que o processo de adsorção não ocasiona a degradação do adsorvato. Dessa forma, o adsorvente saturado deveria, quando possível, ser regenerado e o adsorvato recuperado ou degradado, utilizando-se processos térmicos, químicos ou microbiológicos. Por outro lado, quando o adsorvato alvo é um nutriente, o biocarvão saturado poderia ser diretamente aplicado no solo e atuar como biofertilizante (FANG et al., 2020; ACEVEDO-GARCÍA et al., 2020).

#### 2.5.2.1 Reutilização do biocarvão após adsorção como biofertilizante nitrogenado

O nitrogênio é um macronutriente essencial para o crescimento e desenvolvimento de plantas, atuando na formação de proteínas e influenciando diretamente o potencial produtivo da cultura. Espécies folhosas e de ciclo curto, em especial, demandam alta disponibilidade deste nutriente. No solo, cerca de 95% do

nitrogênio é encontrado na forma orgânica. Contudo, para as plantas, as principais fontes de assimilação de nitrogênio são as formas inorgânicas amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). O  $\text{NH}_4^+$  pode ser diretamente utilizado, enquanto o  $\text{NO}_3^-$  necessita ser primeiramente reduzido ao íon amônio (LI et al., 2013; SILVA, 2017).

Para atender as necessidades fisiológicas das plantas e potencializar a produção mundial de alimentos, adotou-se o uso massivo de fertilizantes. A manufatura de fertilizantes nitrogenados expandiu rapidamente devido à comercialização do processo Haber-Bosch, que converte gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) em amônia ( $\text{NH}_3$ ). A partir de uma extensão deste processo, com a reação de  $\text{NH}_3$  com  $\text{CO}_2$ , sob pressão e a elevadas temperaturas, possibilitou-se, também, a produção de ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ). A ureia compõe cerca de 60% dos fertilizantes nitrogenados utilizados mundialmente e é, de modo geral, hidrolisada por enzimas no solo previamente à assimilação pelas plantas, na forma de  $\text{NH}_4^+$  (LI et al., 2013; GLIBERT et al., 2014; CHOJNACKA et al., 2020).

A alta mobilidade dos compostos nitrogenados no sistema solo-planta e a variedade de rotas de dispersão de nitrogênio para o ambiente, resulta em um elevado potencial de perda do nitrogênio contido no fertilizante aplicado. Assim, a quantidade de nutriente restante, em muitos casos, é insuficiente para as plantas e novas aplicações de fertilizante tornam-se necessárias (GLIBERT et al., 2014; CHOJNACKA et al., 2020). A volatilização de amônia e a lixiviação e desnitrificação do nitrato podem acarretar na conversão em óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), gás do efeito estufa, com potencial de aquecimento global de cerca de 310 vezes o do  $\text{CO}_2$  (SIAL et al., 2019). A lixiviação da ureia, do amônio e do nitrato também está associada à eutrofização de corpos aquáticos. Este processo de enriquecimento de nutrientes acarreta no crescimento de algas, redução de taxas de oxigênio dissolvido e redução da biodiversidade (GLIBERT et al., 2014; CHOJNACKA et al., 2020; SIAL et al., 2019; SHARKAWI et al., 2018).

Assim, é necessária a exploração de alternativas mais sustentáveis, que possibilitem a redução da manufatura de fertilizantes convencionais e que atenuem as perdas de nitrogênio por lixiviação e volatilização. Tendo em vista que compostos nitrogenados são encontrados em abundância na natureza e em efluentes de origem antropogênica, uma oportunidade para a incorporação dos conceitos da economia circular é a recuperação e reciclagem destes nutrientes por meio da produção de biocarvão (CHOJNACKA et al., 2020). O biocarvão produzido a partir de matéria-prima abundante em nitrogênio, ao ser utilizado na agricultura, pode atuar como fertilizante

nitrogenado, além de contribuir para a retenção dos fertilizantes convencionais (CHOJNACKA et al., 2020). Contudo, a utilização prévia do biocarvão em processos de adsorção de compostos nitrogenados pode acentuar a sua eficácia como fonte de nitrogênio para plantas (TAGHIZADEH-TOOSI et al., 2012; TAN et al., 2015; SHARKAWI et al., 2018).

Taghizadeh-Toosi e colaboradores (2012) produziram biocarvão a partir de lascas de pinus (*Pinus radiata*) sob diferentes temperaturas (300°C, 350°C e 500°C) e o enriqueceram com nitrogênio amoniacal pela exposição à amônia (adsorção sólido-gás), tendo sido obtidas concentrações de nitrogênio total de 7,8 mg g<sup>-1</sup> a 10 mg g<sup>-1</sup>. Os autores avaliaram a estabilidade do N-NH<sub>3</sub> ao ar e a sua biodisponibilidade quando aplicado ao solo. Para avaliar a estabilidade, o biocarvão foi submetido a um fluxo de ar de 0,65 m s<sup>-1</sup> por 12 dias, tendo sido observado que não houve redução significativa da concentração de nitrogênio total. O estudo referente à biodisponibilidade, com duração de 25 dias, foi conduzido por meio da adição de biocarvão não-enriquecido e enriquecido com nitrogênio a vasos contendo solo silto-argiloso (1 g biocarvão para 50 g de solo), nos quais foram plantadas sementes de gramíneas (*Lolium perenne* L.). Os autores observaram que os rendimentos das folhas e raízes, assim como a assimilação de nitrogênio pelas plantas, foram maiores para os tratamentos que receberam o biocarvão após o processo de adsorção. Também foi observado que este material apresenta potencial de atuar como fertilizante nitrogenado de liberação lenta.

Similarmente, Sharkawi e colaboradores (2018) também produziram um biocarvão enriquecido com nitrogênio e avaliaram seu desempenho como fertilizante de liberação lenta. O biocarvão foi preparado a partir de cascas de arroz, pirolisadas a 420°C por 1 h, e pulverizado. Posteriormente, ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) foi incorporado ao adsorvente e a mistura foi colocada em um recipiente fechado, no qual foi inserido NH<sub>3</sub> (adsorção sólido-gás). O biocarvão impregnado com fósforo e nitrogênio foi adicionado a vasos contendo solo arenoso, nos quais foram plantadas sementes de couve-japonesa (*Brassica rapa* var. perviridis). Como controle, uma parcela dos vasos recebeu fertilizante nitrogenado comercial de fosfato de amônio. Após 45 dias da data de semeadura, os autores observaram que o tratamento com biofertilizante resultou em liberação gradual e consistente do nitrogênio, além de menor perda por lixiviação em relação ao fertilizante comercial. Também foi observado que o uso do biocarvão promoveu maior assimilação de nitrogênio pelas folhas, além de terem sido obtidos

melhores resultados de concentração de clorofila, área de folha e massa fresca do que no tratamento com fertilizante comercial.

Adicionalmente, Cai e colaboradores (2016) avaliaram o comportamento de dessorção de  $\text{NH}_4^+$  dos biocarvões produzidos a partir de resíduos agrícolas, pirolisados por 5 h a temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C e 500°C. Os biocarvões foram submetidos à adsorção de nitrogênio amoniacal proveniente de solução sintética de sulfato de amônio. Foram realizados 3 ciclos de dessorção por meio da substituição de parte do volume sobrenadante por uma solução tampão de mesmo volume. Os biocarvões produzidos nas menores temperaturas (200°C e 300°C) resultaram em menores capacidades de dessorção (10%), indicando forte afinidade adsorvente-adsorvato. Em contrapartida, os adsorventes pirolisados a 500°C resultaram nas maiores taxas de liberação de  $\text{NH}_4^+$  (40% a 60%). Os autores concluíram que os biocarvões submetidos ao processo de adsorção possuem potencial de serem aproveitados como fertilizante nitrogenado de liberação prolongada e que a temperatura de pirólise pode ser um parâmetro importante para a produção do biofertilizante.

Assim, o biocarvão submetido à adsorção de  $\text{N-NH}_3$  proveniente de soluções, tanto aquosas quanto gasosas, pode vir a ser utilizado como alternativa aos fertilizantes convencionais. Contudo, os biocarvões utilizados para remover nutrientes de soluções complexas, como o lixiviado de aterro sanitário, as quais podem conter metais potencialmente tóxicos e compostos orgânicos diversos, devem ser avaliados com cautela (TAN et al., 2015). A toxicidade do biocarvão e a biodisponibilidade do nitrogênio podem ser avaliadas por meio de testes com diferentes tipos de solos e plantas. Dessa forma, além do reaproveitamento de resíduos e do tratamento de efluentes, o biocarvão pode contribuir com o retorno do nitrogênio amoniacal ao ciclo do nitrogênio.

## 2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Com base na revisão da literatura apresentada, estudos sobre a necessidade de remoção do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado de aterros sanitários têm sido conduzidos há mais de 50 anos. Quando esse efluente é tratado por meio de processos biológicos, a elevada concentração de compostos nitrogenados pode acarretar em toxicidade e comprometimento do sistema. Adicionalmente, o

lançamento de águas residuárias ricas em nitrogênio em corpos hídricos é fortemente associado ao processo de eutrofização.

Diversas tecnologias têm sido investigadas para o tratamento de lixiviado, incluindo a adsorção. A utilização de materiais adsorventes para a remoção de nitrogênio amoniacal tem sido considerada eficiente, fácil de manusear e de baixo custo, ainda que o último seja fortemente associado ao tipo de material adsorvente empregado. Entre a variedade de adsorventes, destacam-se as vermiculitas, zeólitas, carvões ativados e biocarvões com e sem ativação. Estudos sobre a adsorção de nitrogênio amoniacal utilizando biocarvão são consideravelmente mais recentes. Segundo pesquisa realizada na base de dados Web of Science, com os termos “*biochar*”, “*adsorption or removal*” e “*ammonium or ammonia*”, o número de trabalhos publicados totaliza 407, os quais abordam revisões sobre o tema, influência das condições de produção, caracterizações e experimentos em batelada, com soluções sintéticas e reais. Desses estudos, apenas 15 foram exibidos inserindo o termo “*leachate*” na pesquisa, entretanto, não são todos os trabalhos que avaliaram exatamente a remoção de nitrogênio amoniacal a partir de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em biocarvão.

Uma característica que destaca o biocarvão perante os demais materiais adsorventes, é a possibilidade de ser produzido a partir de resíduos sólidos urbanos e agroindustriais, atuando na valorização e reaproveitamento de resíduos, conforme preceitos da economia circular. De acordo com o levantamento de dados realizado, ao utilizar as palavras “*biochar*” e “*circular economy*”, cerca de 81 estudos associaram a produção de biocarvão a este modelo econômico mais sustentável. Além disso, a aplicação do biocarvão após adsorção de nitrogênio amoniacal pode ser considerada como uma fonte alternativa à produção e aplicação convencional de fertilizante, além de todos os benefícios da aplicação de biocarvão no solo, como enriquecimento com carbono, aumento da atividade microbiana, retenção de água e diminuição da lixiviação de nutrientes. Apesar de essa linha de pesquisa ainda ser incipiente, com poucos estudos com foco no uso do biocarvão como biofertilizante nitrogenado, nota-se uma tendência crescente no número de publicações por ano, com destaque para o período de 2018 a 2020.

Assim, tendo como base os resultados promissores encontrados na revisão da literatura realizada, o presente trabalho buscou contribuir cientificamente com uma abordagem sinérgica acerca do uso e reaproveitamento do biocarvão, englobando sua

produção a partir de resíduos agroindustriais, sua utilização como material adsorvente para a remoção de nitrogênio amoniacal e sua aplicação no solo como biofertilizante nitrogenado.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

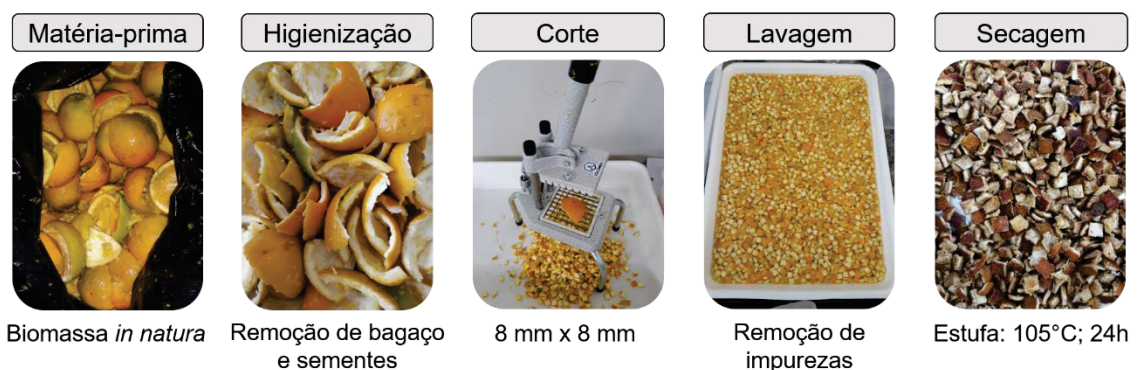
As cascas de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) utilizadas neste estudo foram obtidas em um hortifrúti, localizado na Região Metropolitana de Curitiba, o qual tem como uma de suas principais fontes de renda, a comercialização de suco de laranja. Em média, são comercializados 150 L<sub>suco de laranja</sub> por dia, resultando em cerca de 300 kg<sub>resíduos</sub> por dia, majoritariamente constituídos por cascas. Atualmente, o resíduo produzido é simplesmente descartado e colocado para disposição em aterro sanitário.

#### 3.2 PREPARAÇÃO E PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO

Preliminarmente, as cascas coletadas passaram por processo manual de higienização para separação do bagaço e das sementes. Posteriormente, as cascas de laranja foram cortadas em pequenos pedaços, por meio de um cortador com grade de 8 mm por 8 mm, e pesadas. Para a remoção de impurezas que estivessem aderidas à superfície, o material cortado foi lavado três vezes com água de torneira e duplamente enxaguado com água deionizada.

O excesso de água foi retirado e as cascas de laranja foram divididas em quatro lotes. Cada lote foi seco em estufa a 105°C, por 24 horas (MIRELES et al., 2019). Posteriormente, os lotes foram reunidos, para uniformização do teor de umidade, e secos até massa constante. Este processo é apresentado na Figura 9.

FIGURA 9 - PROCESSO DE PREPARO E SECAGEM DAS CASCAS DE LARANJA



FONTE: a autora (2020)

A massa do material seco foi determinada e a umidade quantificada (Equação 10).

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \left( \frac{M_0 - M_{CL}}{M_0} \right) \times 100 \quad (10)$$

em que:

$M_0$  = massa inicial das cascas de laranja (g);

$M_{CL}$  = massa seca das cascas de laranja (g).

Para a produção do biocarvão, frações de 50g de cascas secas foram colocadas em cadinhos de porcelana (TRAN et al., 2016b), os quais, posteriormente, foram envoltos em papel alumínio para reduzir o contato com o oxigênio (HU et al., 2020), conforme Figura 10.

FIGURA 10 - PREPARAÇÃO DAS CASCAS DE LARANJA SECAS PARA A PIRÓLISE



FONTE: a autora (2020)

O tratamento térmico por pirólise foi realizado em forno mufla (marca *Coel*, cod. GMP-2), nas temperaturas de 400°C e 600°C, com tempo de residência de 1 hora, de acordo com a metodologia descrita por Feitosa e colaboradores (2019). Para as duas temperaturas, a pirólise foi do tipo lenta, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, a partir de 100°C. Os biocarvões pirolisados a 400°C foram nominados BC400 e os pirolisados a 600°C, BC600.

O rendimento de cada biocarvão foi determinado por meio da Equação 11.

$$\text{Rendimento (\%)} = (M_{BC}/M_{CL}) \times 100 \quad (11)$$

em que:

$M_{BC}$  = massa seca de biocarvão (g).

Para os experimentos preliminares, uma fração de cada um dos biocarvões produzidos, a 400°C e a 600°C, foi macerada com gral e pistilo até a obtenção de pó, e peneirada em peneira com malha de 450µm. O restante do material foi mantido em grânulos, sem moagem e sem peneiramento. Isto é, na mesma configuração das cascas secas de laranja, porém, com leve redução das dimensões devido à pirólise. A parcela pulverizada foi denominada BC400P e BC600P, enquanto a granular, BC400 e BC600 (FIGURA 11).

Além disso, uma parcela de cada configuração foi submetida a processos de ativação química, ácida e básica, conforme Figura 12. A ativação química foi inicialmente realizada com soluções 1M HCl e 1M KOH na proporção de 1g de



adsorvente para 5mL de solução. As amostras de biocarvão permaneceram em contato com a solução por cerca de 16 horas. Para remover resíduos de KOH e HCl nos biocarvões ativados, após a etapa de ativação, os biocarvões foram lavados com água deionizada, neutralizados com solução 0,1M de KOH ou 0,1M HCl, conforme o caso, e secos a 105°C, por 24h. Para possibilitar a avaliação do efeito da ativação na capacidade de adsorção dos biocarvões produzidos, parte do biocarvão foi mantida sem tratamento químico. Para a nomenclatura, os biocarvões ativados com ácido receberam o sufixo A, enquanto aos ativados com base foi adicionado o sufixo B.

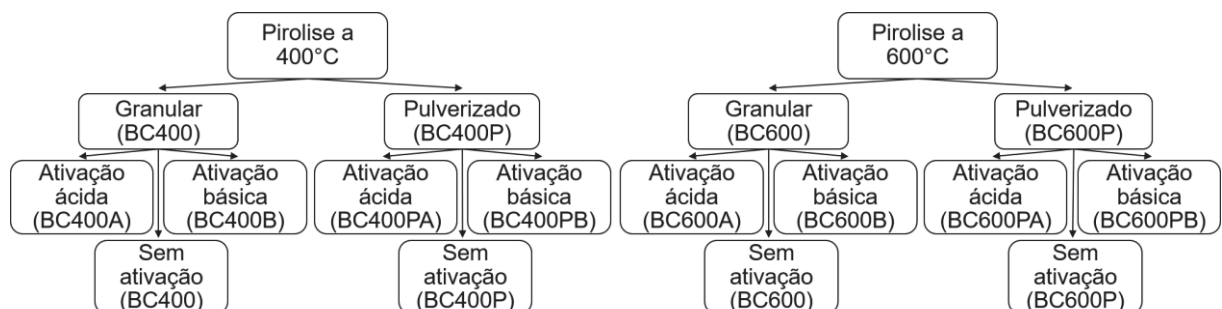
FIGURA 11 – ETAPAS DA PRODUÇÃO DOS BIOCARVÕES DE CASCA DE LARANJA



Nota: (a) Pirólise dos biocarvões em forno mufla a 400°C e 600°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>; (b) biocarvões após pirólise; (c) BC400 e BC600 mantidos em grânulos; (d) BC400P e BC600P pulverizados

FONTE: a autora (2020)

FIGURA 12 - BIOCARVÕES PRODUZIDOS



FONTE: a autora (2020)

Visando identificar a possibilidade de influência do óleo essencial da laranja (D-limoneno) sobre a capacidade de adsorção, adicionalmente, foi produzido um pequeno lote de biocarvão a partir de 50g de cascas com teor reduzido desta

substância. Para tal, um béquer contendo cerca de 105g de cascas de laranja secas e 800 mL de água deionizada foi aquecido em chapa, à temperatura de 80°C, por 1 hora. Em seguida, as cascas foram repetidamente lavadas com água deionizada. Posteriormente, as cascas foram secas em estufa, a 105°C, por 24 horas, aproximadamente, e a pirólise foi realizada conforme procedimento adotado para o BC400. O biocarvão produzido nesta etapa foi denominado BC400D.

### 3.3 SOLUÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL

Para cada experimento de adsorção realizado, uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) foi preparada a partir da solubilização de 3,82g de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl – massa molar de 53,49 g mol<sup>-1</sup>), marca *Synth*, em 1 litro de água deionizada. Para a redução do teor de umidade, o reagente foi seco em estufa, na temperatura de 105°C, por 2 horas.

### 3.4 MÉTODO ANALÍTICO

Para quantificar o nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), antes e após os experimentos de adsorção, foi utilizado um eletrodo de íon seletivo *Ammonia Gas Sensing Electrode* (n/p 35802-00, marca OAKTON), de acordo com as especificações do fabricante. Assim, uma solução 10M de NaOH foi adicionada à amostra, na proporção 1:100 (volume/volume), para garantir a total conversão de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em NH<sub>3</sub> e, assim, possibilitar a detecção pelo eletrodo.

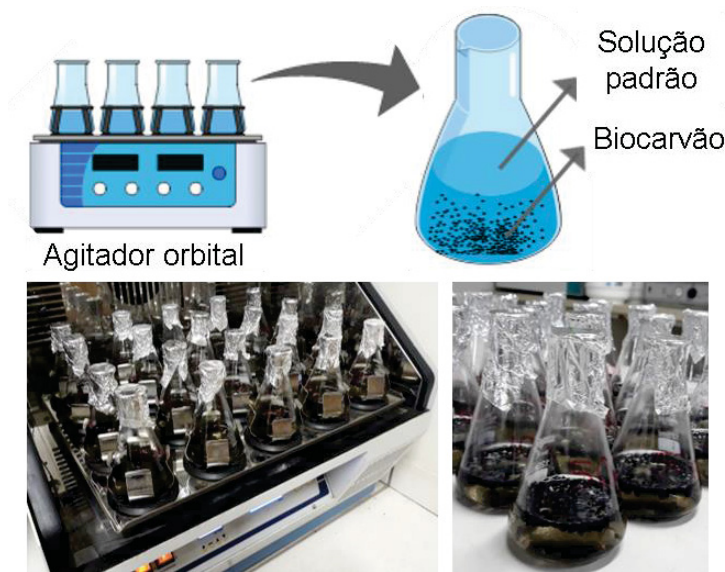
Justifica-se a utilização do eletrodo de íon seletivo em função da rapidez e precisão do equipamento, características que não são afetadas pela cor e turbidez da amostra e, também, não sendo necessária destilação prévia (OAKTON, s.d.).

### 3.5 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Visando à identificação da condição de produção do biocarvão (temperatura de pirólise, tamanho de partícula e modificação) que resulta em maior capacidade de adsorção; os biocarvões produzidos foram submetidos a experimentos preliminares de adsorção em batelada de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata, utilizando agitador orbital (marca *Tecnal*, modelo TE-420), sob velocidade constante de 100 rpm e temperatura de 25°C. Para isso, foram utilizados frascos *Erlenmeyer* de 125 mL, preenchidos com 50 mL de solução de cloreto de amônio (500 mg L<sup>-1</sup>) e 1g de material adsorvente, conforme Figura 13.

FIGURA 13 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA



FONTE: a autora (2020)

A capacidade de adsorção dos diferentes biocarvões foi avaliada de acordo com as concentrações iniciais e finais das soluções, por meio da Equação 12. As concentrações foram determinadas pelo método do eletrodo de íon seletivo (OAKTON), conforme mencionado anteriormente.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) V}{m_s} \quad (12)$$

em que:

$C_0$  = concentração inicial de N-NH<sub>3</sub> na solução (mg L<sup>-1</sup>);

$C_f$  = concentração final de N-NH<sub>3</sub> na solução (mg L<sup>-1</sup>);

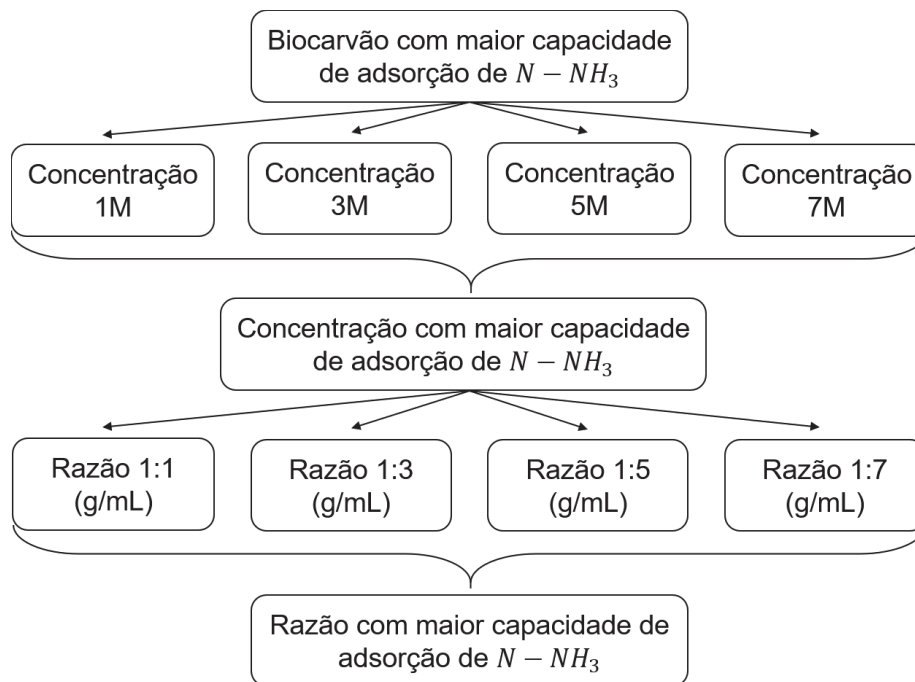
$q$  = quantidade de N-NH<sub>3</sub> adsorvido (mg g<sup>-1</sup>);

$V$  = volume da solução (L);

$m_s$  = massa seca de biocarvão (g).

A configuração de temperatura, granulometria e ativação ácida ou básica, que resultou no biocarvão com maior capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal, foi, adicionalmente, submetida a novas condições de ativação. Para tal, foi avaliado o efeito do aumento da concentração de ácido ou base, alterando de 1M para 3M, 5M e 7M. Posteriormente, a molaridade que resultou em maior capacidade de adsorção foi novamente avaliada, entretanto, com diferentes volumes de solução, resultando em alteração da razão sólido-líquido (FIGURA 14).

FIGURA 14 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DA RAZÃO DA SOLUÇÃO DE ATIVAÇÃO



FONTE: a autora (2020)

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

As características de um biocarvão podem variar significativamente de acordo com a matéria-prima utilizada, as condições de pirólise, as modificações em sua superfície, entre outros fatores (KUMARATHILAKA et al., 2015). Dessa forma, a etapa de caracterização dos biocarvões por meio de análises físico-químicas é essencial para a compreensão dos mecanismos de adsorção envolvidos, tendo sido conduzida conforme apresentado no Quadro 9.

QUADRO 9 - ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

Análise/Método	Materiais	Descrição
Análise granulométrica	Biocarvão sem ativação com a maior capacidade de adsorção	Determinação da granulometria
pH	Casca seca de laranja, BC400, BC600 e biocarvão com a melhor capacidade de adsorção	Determinação do pH
Ponto de carga zero (PCZ)	Casca seca de laranja e biocarvão com a melhor capacidade de adsorção	Determinação da carga superficial dos materiais
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Casca seca de laranja, BC400, BC600, biocarvão com a melhor capacidade de adsorção e biocarvão após adsorção	Caracterização da morfologia dos materiais
Espectroscopia por dispersão de raios X (EDS)	Casca seca de laranja, BC400, BC600, biocarvão com a melhor capacidade de adsorção e biocarvão após adsorção	Análise elementar da superfície dos materiais
Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	Casca seca de laranja, BC400, BC600, biocarvão com a melhor capacidade de adsorção e biocarvão após adsorção	Identificação dos grupos funcionais dos materiais
Espectroscopia Raman	BC400 e BC600	Identificação dos grupos funcionais dos materiais

FONTE: a autora (2020)

### 3.6.1 Análise granulométrica

O biocarvão não ativado que apresentou maior capacidade de adsorção foi submetido à peneiramento com agitação mecânica, tendo sido utilizadas peneiras acopladas em sucessão, com abertura de malha entre 9,5 mm e 1,2 mm. A granulometria do biocarvão foi determinada pela média ponderada entre a massa retida em cada peneira e o diâmetro médio das malhas das peneiras. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Estruturas (LAME/UFPR).

### 3.6.2 pH e ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

O pH do biocarvão pode indicar a sua carga superficial sendo, também, considerado uma propriedade importante para a sua aplicação no solo. Isso porque pode auxiliar na correção do pH do solo e, por consequência, na sua produtividade. Os valores de pH das cascas de laranja e dos biocarvões BC400 e BC600, assim como do biocarvão com maior capacidade de adsorção, foram determinados a partir de uma mistura contendo 1g do biocarvão e 20 mL de água deionizada (1:20), conforme metodologia descrita por Xue e colaboradores (2019).

No valor de pH da solução correspondente ao ponto de carga zero, o biocarvão apresenta carga neutra. O aumento ou redução do pH da solução resultam em predominância de grupos funcionais negativos ou positivos, respectivamente. O pH<sub>PCZ</sub> foi determinado para os biocarvões, com e sem tratamento, que apresentaram as maiores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal. A análise do pH<sub>PCZ</sub>, foi realizada de acordo com metodologia descrita por Oliveira et al. (2010). Nesta análise, frações de 0,05g do biocarvão foram adicionadas a frascos *Erlenmeyer* contendo 50mL de solução NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado de 2 até 12, com variação de 1 unidade, utilizando soluções de HCl ou de NaOH. Estas soluções foram mantidas sob agitação constante de 100 rpm, por 24 horas, na temperatura de 25°C. Posteriormente, os valores finais do pH das soluções foram determinados e os resultados obtidos por meio do gráfico  $\Delta\text{pH}$  versus pH<sub>inicial</sub>.

### 3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para caracterizar a morfologia e a superfície das cascas secas de laranjas, dos biocarvões pirolisados a 400°C e a 600°C e do biocarvão que apresentou os melhores resultados, antes e após adsorção de nitrogênio amoniacal, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras foram coladas em suportes de alumínio e,

após a leitura do EDS, foram metalizadas com ouro para a realização da microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR), utilizando um microscópio eletrônico a 15kV (marca *Jeol*, modelo JSM-636 OLV) acoplado a um detector de energia dispersiva de raio X.

#### 3.6.4 Espectroscopia no infravermelho - FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) possibilita a determinação dos grupos funcionais que compõem a estrutura dos biocarvões. As análises de FTIR foram realizadas em equipamento espectrofotômetro FTIR (Vertex 70, marca BRUKER), no Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UFPR). Foram avaliadas as estruturas dos biocarvões pirolisados a 400°C e 600°C, e a do biocarvão que apresentou os melhores resultados, antes e após adsorção de nitrogênio amoniacal, bem como das cascas secas de laranjas. Para tal, as amostras secas foram moídas e peneiradas em peneira com malha de 250 µm.

#### 3.6.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman pode ser utilizada para avaliar a organização estrutural e a aromaticidade de compostos carbonáceos, possibilitando a correlação desses parâmetros com as diferentes temperaturas de pirólise às quais os biocarvões foram produzidos (YU et al., 2018). As análises de Raman foram realizadas para os biocarvões BC400 e BC600, para a faixa de deslocamento de 800 cm<sup>-1</sup> a 2000 cm<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR).

### 3.7 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BATELADA

O biocarvão que apresentou maior capacidade de adsorção nos testes preliminares, foi submetido a novos experimentos. A finalidade destes ensaios foi avaliar o efeito do pH da solução sobre a adsorção, estabelecer a cinética do processo e obter as isotermas de adsorção, para posterior determinação das características termodinâmicas da adsorção de N-NH<sub>3</sub> em biocarvão de casca de laranja. Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto (LABEAM), do Departamento de Hidráulica e Saneamento (DHS/UFPR).

#### 3.7.1 Efeito do pH da solução

O efeito do pH da solução sobre a capacidade de adsorção de N-NH<sub>3</sub> pelo biocarvão foi avaliado para sete valores, na faixa entre 3 e 9. Valores de pH

extremamente baixos não são comumente encontrados em lixiviados de aterros sanitários, enquanto valores de pH superiores a 9 estariam associados à volatilização da amônia. No experimento, em duplicata, 2g de biocarvão foram colocados em contato com 50mL de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando um agitador orbital (marca *Tecnal*, modelo TE-420), sob velocidade constante de 100 rpm, a  $25^\circ\text{C}$ .

### 3.7.2 Determinação da cinética de adsorção

A avaliação do comportamento cinético da adsorção permite a obtenção de informações importantes como a taxa de adsorção e o transporte de massa durante o processo.

A cinética de adsorção foi avaliada colocando-se 2g de biocarvão em contato com uma série de soluções (50 mL) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ), as quais foram removidas em dez intervalos de tempo pré-estabelecidos, de 10 minutos a 1440 minutos (24 horas). Para evitar problemas quanto à conversão de  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$ , conforme diagrama de especiação (FIGURA 5), o valor de pH inicial das soluções foi 6,5, que corresponde ao valor de pH da solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  preparada.

As análises foram realizadas em duplicata, utilizando-se um agitador orbital (marca *Tecnal*, modelo TE-420), sob velocidade constante de 100 rpm, a  $25^\circ\text{C}$ .

A quantidade de N- $\text{NH}_4^+$  adsorvida no biocarvão foi calculada por meio do balanço de massa do sistema, conforme Equação 13.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m_s} \quad (13)$$

em que:

$q_t$  = quantidade de N- $\text{NH}_4^+$  adsorvido no tempo “t” ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_0$  = concentração inicial de N-  $\text{NH}_4^+$  na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_t$  = concentração de N- $\text{NH}_4^+$  na solução no tempo “t” ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

O software *OriginLab* foi utilizado para ajustar os modelos cinéticos de Vermeulen (Equação 2), de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e de pseudo-segunda ordem (Equação 6) aos resultados experimentais.

### 3.7.3 Determinação da isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração dos íons que permanecem na solução e a quantidade de íons adsorvidos na superfície do material adsorvente em uma temperatura constante. Para tal, 2g de biocarvão foram colocados em contato com uma série de soluções de  $\text{NH}_4\text{Cl}$

(50 mL), em diferentes concentrações (50 a 1000 mg L<sup>-1</sup>), totalizando dez recipientes. Os frascos contendo as soluções, em duplicata, foram colocados em um agitador orbital (marca *Tecnal*, modelo TE-420), sob velocidade constante de 100 rpm, nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C (288K, 298K e 308K). O valor do pH inicial das soluções foi 6,5 e o tempo de contato foi definido a partir dos resultados obtidos nos experimentos de cinética de adsorção.

A capacidade de adsorção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no equilíbrio foi calculada por meio do balanço de massa, conforme Equação 14.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m_s} \quad (14)$$

em que:

$q_e$  = quantidade de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

$C_e$  = concentração de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na solução em equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

O software *OriginLab* foi utilizado para ajustar os modelos de Langmuir (Equação 7), de Freundlich (Equação 8) e de Sips (Equação 9) aos resultados experimentais obtidos.

### 3.7.3.1 Determinação das características termodinâmicas

As características termodinâmicas da adsorção em biocarvão de casca de laranja foram determinadas por meio das isotermas de adsorção nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C (288K, 298K e 308K). O cálculo da constante de equilíbrio termodinâmica ( $K_C$ ) foi realizado a partir da constante de Langmuir ( $K_L$ ), conforme descrito por TRAN e colaboradores (2016b). O valor de  $K_L$  é dado em litros por mg e pode ser convertido em  $K_C$  (adimensional), conforme apresentado na Equação 15.

$$K_C = 55,5 \times 1000 \times 14,01 K_L \quad (15)$$

em que, o fator 55,5 representa o número de moles da água pura por litro; o fator 14,01 representa a massa molar do nitrogênio, em grama por mol; e o fator 1000 é o valor de conversão de g para mg.

Dessa forma, é possível calcular a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) por meio da Equação 16.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_C) \quad (16)$$

em que:

$R$  = constante universal dos gases perfeitos (8,3144 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>);



$T$  = temperatura absoluta (K).

Os demais parâmetros termodinâmicos, como a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ), podem ser determinados substituindo a Equação 16 na Equação 17, o que resulta na equação de van't Hoff (Equação 18). A partir da intersecção e da inclinação formada pela reta de van't Hoff no gráfico  $\ln(K_c)$  versus  $1/T$ , é possível obter  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

$$\ln(K_c) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (18)$$

### 3.7.4 Parâmetros estatísticos

Para selecionar os modelos cinéticos e isotérmicos que melhor representam os dados de quantidade de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido obtidos experimentalmente, os valores previstos pelos modelos avaliados foram submetidos às análises estatísticas apresentadas a seguir.

A soma de quadrados do erro (SQE) ou soma residual dos quadrados representa as distâncias quadráticas entre os dados experimentais e os valores ajustados pelos modelos (Equação 19). Quanto menor o valor de SQE, melhor o ajuste do modelo aos resultados experimentais.

$$SQE = \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{mod})^2 \quad (19)$$

em que:

$n$  = número de pontos amostrais;

$q_{exp}$  = quantidade de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido obtido experimentalmente (mg g<sup>-1</sup>);

$q_{mod}$  = quantidade de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido calculado pelo modelo (mg g<sup>-1</sup>).

A função qui-quadrado ( $X^2$ ), similarmente à SQE, também avalia o ajuste do modelo por meio de análise de regressão quadrática (Equação 20). Assim, o menor valor de  $X^2$  indica o modelo com maior capacidade de predição dos dados.

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{exp} - q_{mod})^2}{q_{mod}} \quad (20)$$

Por sua vez, o erro percentual médio absoluto (EM%) representa o afastamento médio entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos

experimentalmente (Equação 21). Tendo em vista que o resultado é expresso em porcentagem, este indicador pode ser considerado de fácil interpretação.

$$EM\% = \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{exp} - q_{mod}}{q_{exp}} \right| \right) 100 \quad (21)$$

Adicionalmente, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) indica se a curva ajustada pelo modelo consegue explicar a variabilidade dos dados experimentais em torno da média (Equação 22). Quanto melhor o ajuste do modelo aos dados, maior será o valor do  $R^2$ .

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{mod} - \bar{q}_{mod})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - \bar{q}_{exp})^2} \quad (22)$$

em que:

$\bar{q}_{mod}$  = média da quantidade de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido calculado pelo modelo (mg g<sup>-1</sup>);

$\bar{q}_{exp}$  = média da quantidade de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido obtido experimentalmente (mg g<sup>-1</sup>).

É possível que, após a avaliação dos resultados obtidos por meio das funções erro descritas anteriormente, dois ou mais modelos se adequem de forma satisfatória aos dados experimentais. Assim, o critério de informação de Akaike (AIC) (AKAIKE, 1973) pode ser utilizado para ranquear os modelos candidatos e permitir a seleção do “melhor modelo”. O AIC é acrescido de uma função de penalidade que possibilita, inclusive, a comparação entre modelos com diferentes números de parâmetros (Equações 23 e 24). Contudo, quando o número de amostras é pequeno ao ser comparado ao número de parâmetros ( $n/p < 40$ ), Burnham e Anderson (2004) recomendam a aplicação do AIC corrigido (AICc), conforme Equação 25.

$$AIC = n \log(\sigma_p^2) + 2p \quad (23)$$

$$\sigma_p^2 = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - \mu)^2}{n} \right) \quad (24)$$

$$AICc = AIC + \frac{2p(p+1)}{n-p-1} \quad (25)$$

em que:

$p$  = número de parâmetros do modelo;

$\sigma_p^2$  = estimador de máxima verossimilhança da variância do erro;

$\mu$  = estimativa da quantidade de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido baseada em modelo de  $p$  parâmetros.

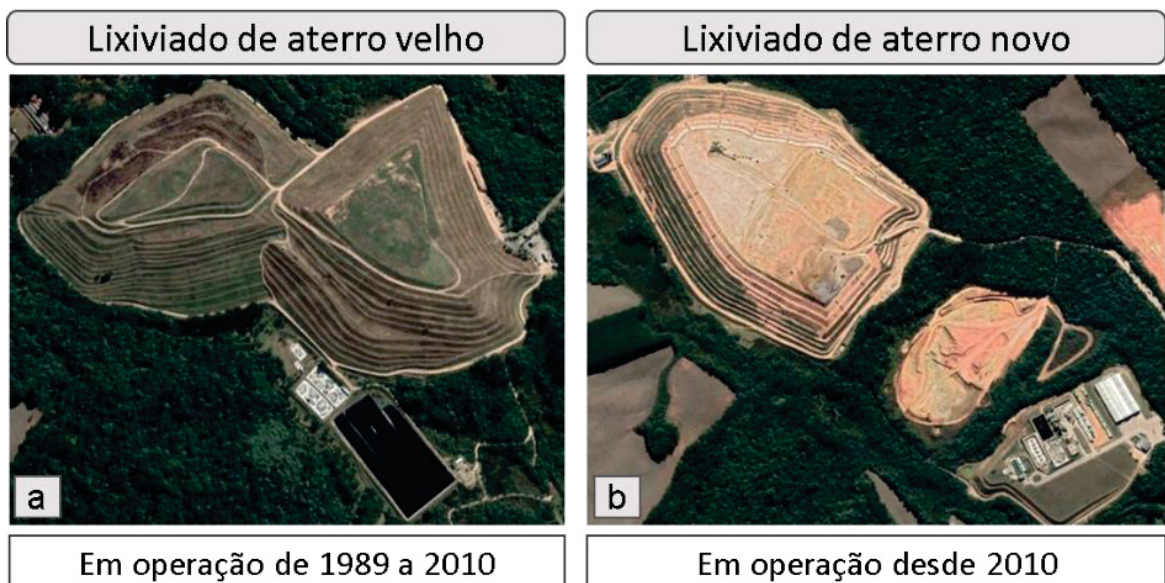
### 3.8 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

#### 3.8.1 Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado em batelada

O lixiviado de aterro sanitário é uma solução de composição bastante complexa, de forma que é provável a competição pelos sítios ativos do biocarvão por outros cátions, por exemplo, metais alcalinos e metais alcalino terrosos. Assim, após todos os experimentos de adsorção realizados com solução sintética e as análises de caracterização do biocarvão de casca de laranja, foi possível compreender as particularidades do biocarvão produzido e a sua aplicabilidade para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário.

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando o biocarvão com a maior capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal, conforme identificado nos experimentos realizados com solução sintética, e com amostras de lixiviado de dois aterros sanitários localizados na Região Metropolitana de Curitiba, Paraná. Um dos lixiviados foi coletado no Aterro Municipal de Curitiba, localizado no bairro Caximba (25°37'29"S; 49°20'01,66"O), que operou de 1989 a 2010, e pode ser classificado como um lixiviado de aterro velho (FIGURA 15a). O segundo, por sua vez, é um lixiviado de aterro novo, tendo sido coletado em um aterro sanitário localizado no município de Fazenda Rio Grande (25°39'36,4"S; 49°20'35,1"O), em operação desde 2010 (CURITIBA, 2011) (FIGURA15b).

FIGURA 15 – ATERROS SANITÁRIOS VELHO E NOVO

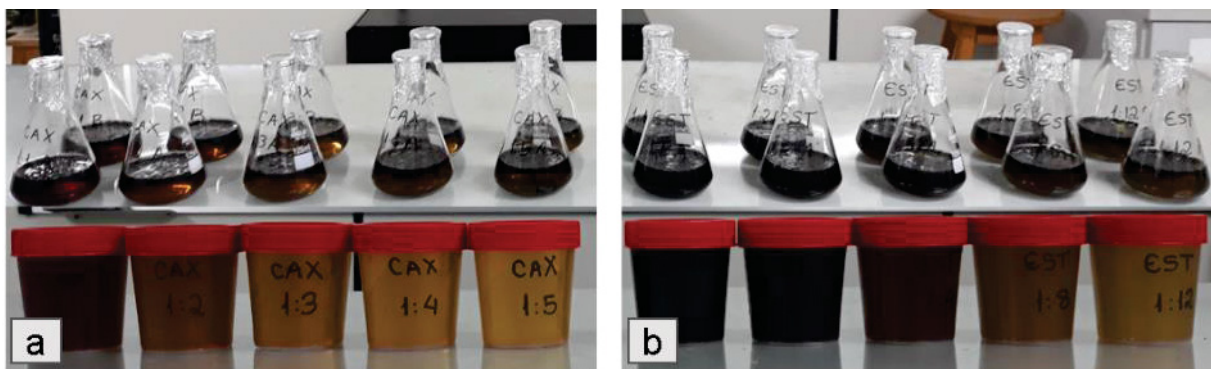


FONTE: adaptado de Google Earth (2020)

Para determinar a capacidade de adsorção do  $N-NH_4^+$  de lixiviado de aterro sanitário pelo biocarvão produzido, frascos do tipo *Erlenmeyer* de 125mL foram

preenchidos com 50 mL de lixiviado, em diferentes diluições, e 2g de biocarvão. Devido as diferentes características, o lixiviado do aterro do Caximba foi diluído em água deionizada nas proporções 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5 (FIGURA 16a), enquanto o outro lixiviado foi diluído nas proporções 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 e 1:12 (FIGURA 16b). Os frascos foram colocados em agitador orbital (marca *Tecnal*, modelo TE-420), sob velocidade constante de 100 rpm, na temperatura de 25°C, por 24 h. As análises foram realizadas em duplicata e a capacidade de adsorção foi determinada por meio da Equação 12.

FIGURA 16 – LIXIVIADOS EM DIFERENTES DILUIÇÕES



Nota: (a) Lixiviado de aterro velho diluído em água deionizada nas proporções 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5; (b) lixiviado de aterro novo diluído em água deionizada nas proporções 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 e 1:12

FONTE: a autora (2020)

### 3.8.2 Caracterização do lixiviado

A caracterização dos parâmetros físicos e químicos foi realizada para as amostras dos dois lixiviados. As análises de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ); pH; demanda química de oxigênio (DQO); e metais, como sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ), foram realizadas antes e após a adsorção. Além disso, o teor de carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado apenas antes do processo de adsorção.

As análises para a determinação da concentração de COD foram realizadas pelo método de combustão à alta temperatura no Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto (LABEAM/UFPR), de acordo com especificações do fabricante do equipamento (TOC-VCPH Shimadzu Corporation, 2003). Para a realização dos ensaios, as amostras de lixiviado foram filtradas em membrana de acetado de celulose ( $0,45\mu\text{m}$ ).

As análises de DQO foram realizadas pelo método colorimétrico utilizando espectrofotômetro UV-vis, no LABEAM/UFPR, conforme método 5220D especificado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

As análises para a determinação de íons metálicos foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, marca Varian, 720 ES) no Laboratório de Nutrição de Plantas do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola (DSEA/UFPR). As amostras foram digeridas conforme especificado pelo método 3030C (APHA, 1998). As amostras foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  até atingir  $\text{pH} < 2.0$  e, posteriormente, com solução de  $\text{HCl}$  (1:2). As amostras foram, então, aquecidas em chapa até redução de 50% do volume, filtradas em papel filtro (8  $\mu\text{m}$ ) e avolumadas até o volume original de 25mL.

### 3.9 RETORNO DO BIOCARVÃO AO SOLO

#### 3.9.1 Escolha e homogeneização do biocarvão

Os biocarvões com e sem ativação, resultantes da maior capacidade de adsorção, a partir da solução sintética, foram selecionadas para o experimento com solo e plantas. O biocarvão não ativado foi utilizado sem posteriores modificações (BC), enquanto o biocarvão ativado foi submetido a um processo de homogeneização (BC<sub>N</sub>). Para tal, cerca de 400g de biocarvão ativado, incluindo os utilizados nos experimentos de cinética e isoterma, foram colocadas em contato com 3 L de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3000  $\text{mg L}^{-1}$ ) para homogeneização da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  adsorvida. Posteriormente, o material foi filtrado e seco em estufa, a 30°C, por 72 horas. A quantidade de nitrogênio amoniacal retida no biocarvão BC<sub>N</sub> foi estimada a partir da concentração de equilíbrio remanescente na solução e da curva de isoterma obtida experimentalmente.

#### 3.9.2 Solo e plantas

Para a realização do experimento, foi utilizado solo arenoso sob floresta, coletado em Ponta Grossa – PR, próximo ao Parque Estadual de Vila Velha (25°14'09"S; 50°00'17"O). A escolha de um solo arenoso justifica-se devido ao baixo teor de argila (material adsorvente) e matéria orgânica, à maior permeabilidade e à deficiência em nutrientes. O solo utilizado no experimento foi caracterizado antes e após calagem (QUADRO 10).

De acordo com a Embrapa (2015), valores de pH em torno de 4 indicam a presença de alumínio trocável, sendo que elevadas concentrações deste elemento

podem resultar em inibição do crescimento radicular. Assim, para evitar danos às raízes das plantas e insolubilizar o alumínio trocável, foi realizado o processo de calagem do solo. A correção com calcário promoveu a redução da acidez total do solo, promovendo o aumento de bases trocáveis e, por consequência, elevação da saturação por bases. Adicionalmente, o solo foi adubado com macro e micronutrientes (QUADRO 11), mantendo-se a deficiência em nitrogênio. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Nutrição de Plantas, do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola (DSEA/UFPR).

QUADRO 10 – CARACTERIZAÇÃO DO SOLO ANTES E APÓS O PROCESSO DE CALAGEM

Parâmetro	Este estudo	Pauletti e Motta (2019)	Este estudo	Pauletti e Motta (2019)
	Antes da calagem	Interpretação	Depois da calagem	Interpretação
pH CaCl <sub>2</sub>	3,98	Muito Baixo (<4,0)	5,39	Alto (5,0-5,6)
P (mg dm <sup>-3</sup> )	4,66	-	5,85	-
MO (g dm <sup>-3</sup> )	64,48	Muito Alto (>34)	21,21	Médio (15-24)
Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,28	Alto (1,6–2,5)	0,14	Muito Baixo (<0,3)
H+Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	13,10	-	3,20	-
Ca (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,40	Muito Baixo (<0,5)	3,10	Alto (2,1-6,0)
Mg (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,00	Muito Baixo (<0,2)	0,80	Médio (0,5-1,0)
K (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,01	Muito Baixo (<0,06)	0,00	Muito Baixo (<0,06)
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,41	-	3,90	-
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	13,51	Médio (8,0-14,0)	7,10	Baixo (5,0-7,0)
m (%)	84,78	Muito Alto (>50,0)	3,46	Muito Baixo (<5,0)
V (%)	3,03	Muito Baixo (<20,0)	54,95	Alto (51,0-70,0)

Nota: MO – matéria orgânica; Al – alumínio trocável; H + Al – acidez total; SB – soma de bases; CTC – capacidade de troca catiônica; m – saturação por alumínio; V – saturação por bases

FONTE: a autora (2020)

QUADRO 11 – ADUBAÇÃO DO SOLO

Nutrientes	Concentração (mg dm <sup>-3</sup> )
Fósforo (P)	200
Potássio (K)	150
Enxofre (S)	50
Cloreto (Cl)	5
Manganês (Mn)	5
Zinco (Zn)	3
Boro (B)	1
Cobre (Cu)	1

FONTE: a autora (2020)

Para a realização do experimento de retorno do biocarvão ao solo, foram utilizadas mudas de rúcula (*Eruca sativa*), hortaliças folhosas de crescimento rápido, bastante responsivas ao fornecimento de nitrogênio (SILVA, 2017). As mudas de rúcula (cultivar Astro) foram adquiridas de terceiros, sendo que estavam no 18º dia desde a semeadura, realizada em 18 de junho de 2020 (FIGURA 17).

FIGURA 17 – MUDAS DE RÚCULA (*Eruca sativa*) COM 18 DIAS APÓS A SEMEADURA

FONTE: a autora (2020)

### 3.9.3 Delineamento experimental

O experimento foi realizado em casa de vegetação, localizada na Universidade Federal do Paraná (UFPR), Campus Ciências Agrárias (25°24'47''S; 49°14'53''O), entre 06 de julho e 14 de agosto de 2020. Durante o período experimental, a temperatura média do ar foi de  $27,4 \pm 6,7^{\circ}\text{C}$ , enquanto a umidade relativa média do ar em  $37,1 \pm 12,4\%$ .

Para avaliar o potencial de retorno ao solo do biocarvão produzido, como fertilizante nitrogenado, foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC), com sete tratamentos e quatro repetições. Para seis dos tratamentos, as unidades experimentais foram constituídas por 3 vasos, enquanto para o sétimo tratamento, por 2 vasos, totalizando 80 vasos. Para os sete tratamentos, uma quantidade de solo corrigido e adubado, superior à necessária para preencher todos os vasos de cada tratamento, foi separada e misturada ao biocarvão. Após a mistura, o solo foi distribuído entre os vasos, em massa aproximadamente equivalente. Assim, cada vaso, com volume de 425mL, recebeu cerca de 500g de solo e mudas presentes em um tubete, desbastadas para 12 mudas por vaso (FIGURA 18). Nas primeiras 4 semanas, a irrigação das mudas foi realizada individualmente em cada vaso, com água da torneira, em dias alternados, e posteriormente, a irrigação foi realizada diariamente.

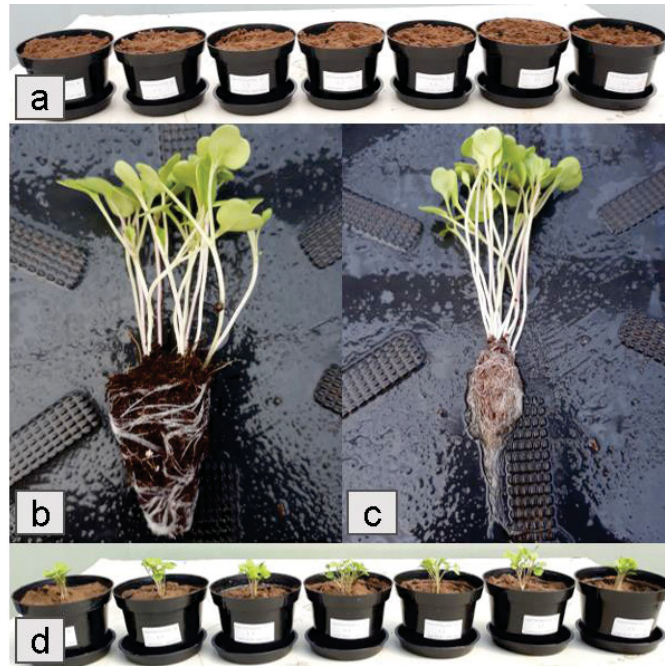
A seguir são apresentadas as informações referentes aos 7 tratamentos avaliados (QUADRO 12):

- A, os vasos foram preenchidos apenas com solo;
- B, além de solo, os vasos receberam 8g de biocarvão não ativado e não submetido à adsorção (BC);

- C, D, E e F, os vasos foram preenchidos com solo e diferentes dosagens (2g, 4g, 8g e 12g) de biocarvão após adsorção ( $BC_N$ ), com, aproximadamente,  $8 \text{ mg g}^{-1}$  de N;

- G, os vasos foram preenchidos com solo e ureia (46% de N). Nesse tratamento,  $160 \text{ mg L}^{-1}$  de N foram misturados ao solo antes do plantio das mudas.

FIGURA 18 – REALIZAÇÃO DO TRANSPLANTIO DAS MUDAS



Nota: (a) Vasos dos sete tratamentos, antes do transplântio das mudas; (b) tubete com doze mudas; (c) mudas após a higienização das raízes; (d) vasos dos sete tratamentos, após o transplântio das mudas

FONTE: a autora (2020)

QUADRO 12 – DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS UTILIZADOS

Tratamento	Descrição (por vaso)	Dosagem de N estimada ( $\text{mg vaso}^{-1}$ )	Número de vasos
A	Sem aplicação de biocarvão	0	4 repetições com 3 vasos
B	8g de biocarvão não ativado (BC)	0	4 repetições com 2 vasos
C	2g de biocarvão após adsorção ( $BC_N$ )	16	4 repetições com 3 vasos
D	4g de biocarvão após adsorção ( $BC_N$ )	32	4 repetições com 3 vasos
E	8g de biocarvão após adsorção ( $BC_N$ )	64	4 repetições com 3 vasos
F	12g de biocarvão após adsorção ( $BC_N$ )	96	4 repetições com 3 vasos
G	$0,355 \text{ g L}^{-1}$ de Ureia	64	4 repetições com 3 vasos

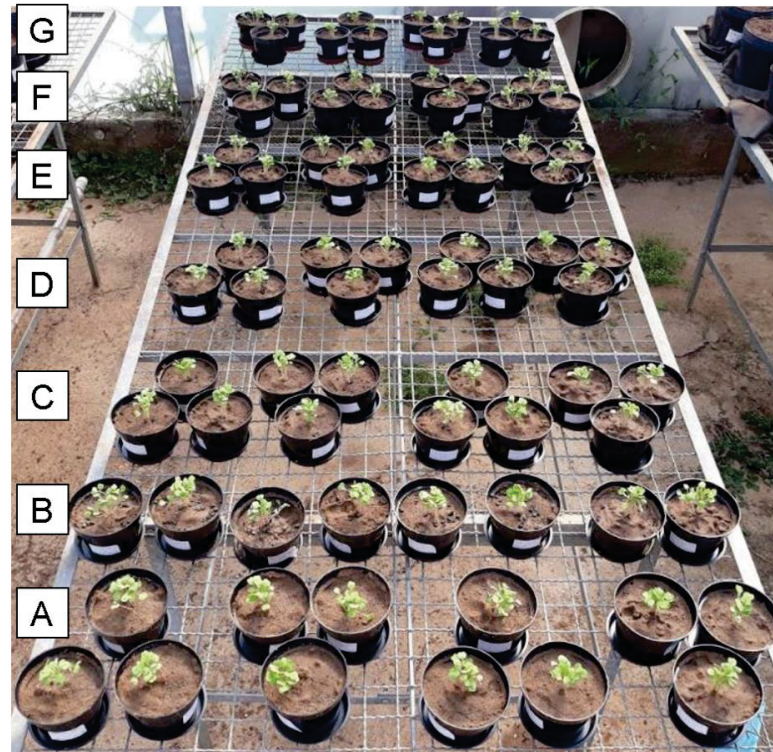
FONTE: a autora (2020)

No início do experimento, os vasos foram enfileirados conforme o tratamento recebido (FIGURA 19). Após uma semana, as repetições foram dispostas de forma aleatória e a disposição dos vasos foi alterada a cada período de, aproximadamente, uma semana (QUADRO 13). Para acompanhamento do crescimento, a altura das



plantas foi medida aos 10 dias (16 de julho) e 30 dias (05 de agosto) após o início do experimento, bem como na data de colheita (13 e 14 de agosto).

FIGURA 19 – DISTRIBUIÇÃO INICIAL DOS VASOS



Nota: A - sem aplicação de biocarvão; B - 8g de BC; C - 2g de BC<sub>N</sub>; D - 4g de BC<sub>N</sub>; E - 8g de BC<sub>N</sub>; F - 12g de BC<sub>N</sub>; G - 0,355 g L<sup>-1</sup> de ureia

FONTE: a autora (2020)

QUADRO 13 – DISPOSIÇÃO DOS VASOS

Período 1 (06/07-13/07)				Período 2 (14/07-21/07)				Período 3 (22/07-28/07)				Período 4 (29/07-04/08)				Período 5 (05/08-13/08)			
MENOR INCIDÊNCIA DE SOL																			
G4	G3	G2	G1	D3	B4	D1	C2	A1	E2	D3	A4	C4	B1	F2	C3	B2	F3	D4	G1
F4	F3	F2	F1	E4	C1	E2	B3	C2	F3	B4	D1	B3	A4	C1	D2	E1	C2	A3	F4
E4	E3	E2	E1	B1	D2	A3	D4	G3	C4	F1	D2	G2	E3	B4	E1	A4	D1	F2	E3
D4	D3	D2	D1	G2	E3	A4	F1	E4	G1	A2	E3	A1	C2	A3	F4	G3	E4	B1	A2
C4	C3	C2	C1	F3	G4	E1	A2	B1	F2	C3	G4	D4	F1	B2	G3	D2	B3	G4	C1
B4	B3	B2	B1	C4	A1	F2	G3	B2	B3	F4	E1	F3	G4	G1	A2	F1	G2	C3	B4
A4	A3	A2	A1	G1	B2	C3	F4	A3	D4	C1	G2	E2	D3	E4	D1	C4	A1	E2	D3
MAIOR INCIDÊNCIA DE SOL																			

FONTE: a autora (2020)

### 3.9.4 Avaliação da resposta das plantas aos tratamentos

#### 3.9.4.1 Altura da planta, cor predominante, número de folhas e dimensões da maior folha

A colheita das plantas foi realizada nos dias 13 e 14 de agosto, cerca de 56 dias após sementeira e 38 dias após transplante das mudas. A altura (cm) de cada planta foi determinada utilizando régua milimetrada, medindo-se da base do solo até

a folha mais alta. A coloração predominante de cada planta foi avaliada por percepção visual, enquadrando-se em verde escuro (VE), verde claro (VC), amarelado (AM) e roxo (RO). O número de folhas por planta foi determinado por meio de contagem das folhas maiores que 1 cm. As dimensões da maior folha, altura (cm) e largura (cm), foram obtidas por meio da medição com régua milimetrada da região do colo até o final da folha e entre as extremidades laterais da folha, respectivamente (FIGURA 20).

FIGURA 20 – DETERMINAÇÃO DAS DIMENSÕES DA MAIOR FOLHA



Nota: (a) Altura da maior folha em cm; (b) largura da maior folha em cm

FONTE: a autora (2020)

#### 3.9.4.2 Massa fresca e massa seca da parte aérea e das raízes

Para determinação da massa fresca (MF) da parte aérea, as plantas foram cortadas rente ao solo, limpas manualmente, para a retirada de partículas aderidas, e pesadas individualmente ( $\text{g planta}^{-1}$ ). As plantas de cada repetição foram colocadas em sacos de papel e identificadas (FIGURA 21a). As raízes foram lavadas com água corrente para retirar o solo, enxugadas com papel toalha e secas com secador, para retirada do excesso de água. Para a determinação da MF das raízes, as raízes de cada repetição foram pesadas em conjunto e colocadas em sacos de papel identificados (FIGURA 21b). As pesagens de MF foram realizadas *in loco*, utilizando balança semi-analítica, com limite mínimo de detecção de 1g.

Posteriormente, a parte aérea e as raízes, acondicionadas em sacos de papel, foram levadas para o LABEAM (DHS/UFPR) e secas em estufa com circulação forçada de ar, a  $60^{\circ}\text{C}$ , até massa constante (FIGURA 22). Após secagem, o conteúdo

de cada saco de papel foi pesado em balança analítica de precisão, para a determinação da massa seca (MS) da parte aérea e das raízes.

FIGURA 21 – DETERMINAÇÃO DA MASSA FRESCA



Nota: (a) Parte aérea; (b) raízes

FONTE: a autora (2020)

FIGURA 22 – SECAGEM DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES EM ESTUFA PARA DETERMINAÇÃO DA MASSA SECA



FONTE: a autora (2020)

### 3.9.4.3 Análise estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao Teste de Tukey para comparação das médias. Adicionalmente, foi realizada a regressão entre os tratamentos com biocarvão após a adsorção (BC<sub>N</sub>), para a

determinação dos efeitos das doses de N aplicadas. O software *OriginLab* foi utilizado para processar as análises estatísticas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PREPARAÇÃO DO BIOCARVÃO

As cascas de laranja, utilizadas neste estudo, apresentaram teor de umidade de 79,14%. A elevada umidade dos resíduos poderia ter sido reduzida previamente, por meio da secagem ao sol, conforme realizado por Bhattacharjee e Biswas (2019).

Os rendimentos médios obtidos após a conversão das cascas secas de laranja em biocarvão foram 32% para o BC400 e 28% para o BC600, pirolisados a 400°C e 600°C, respectivamente, por 1 h. O valor obtido para o BC400 foi ligeiramente inferior a 34%, obtido por Tran e colaboradores (2016b), que pirolisaram cascas de laranja a 400°C, por 2 horas. Por outro lado, o rendimento do BC600 foi similar ao valor obtido por Chen e Chen (2009), de 27%. Estes autores produziram biocarvão derivado de cascas de laranja a 600°C, por 1 h.

A redução de 4 pontos percentuais entre os rendimentos do BC400 e do BC600 está associada ao aumento de temperatura de pirólise. Temperaturas de pirólise mais elevadas estão relacionadas a maior perda de material volátil, em decorrência da decomposição térmica das moléculas de celulose e hemicelulose (CHEN e CHEN, 2009; TRAN et al., 2016b).

A nomenclatura dos biocarvões produzidos e a descrição dos processos de modificação realizados são apresentadas no Quadro 14.

QUADRO 14 - NOMENCLATURA E DESCRIÇÃO DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS

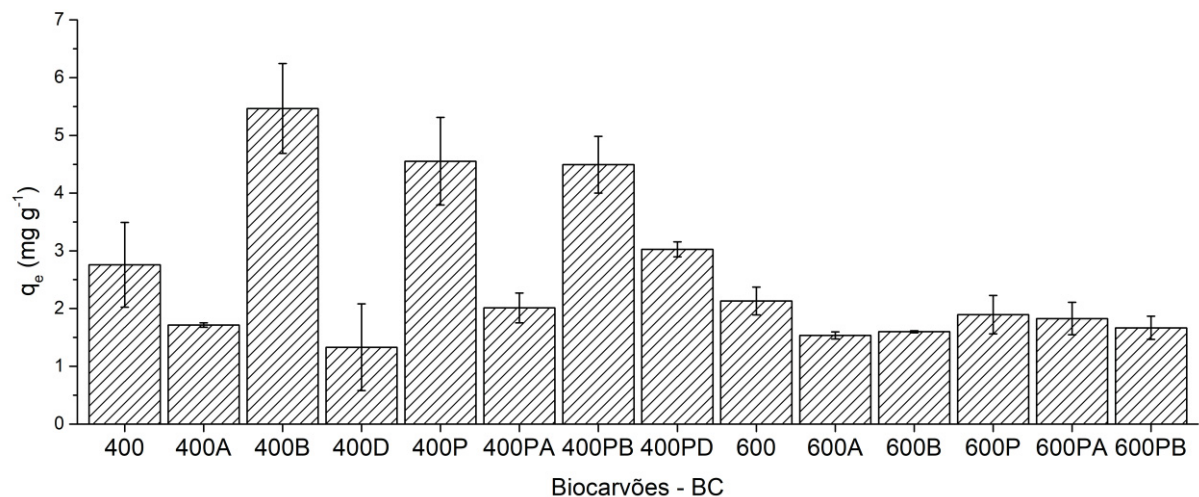
Nomenclatura	Temperatura de pirólise (°C)	Ativação	Partículas
BC400	400	Sem ativação	Granular
BC400A	400	Ativação ácida (1M HCl)	Granular
BC400B	400	Ativação básica (1M KOH)	Granular
BC400D	400	Sem ativação, redução da concentração de D-limoneno	Granular
BC400P	400	Sem ativação	Pulverizado
BC400PA	400	Ativação ácida (1M HCl)	Pulverizado
BC400PB	400	Ativação básica (1M KOH)	Pulverizado
BC400DP	400	Sem ativação, redução da concentração de D-limoneno	Pulverizado
BC600	600	Sem ativação	Granular
BC600A	600	Ativação ácida (1M HCl)	Granular
BC600B	600	Ativação básica (1M KOH)	Granular
BC600P	600	Sem ativação	Pulverizado
BC600PA	600	Ativação ácida (1M HCl)	Pulverizado
BC600PB	600	Ativação básica (1M KOH)	Pulverizado

FONTE: a autora (2020)

## 4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os biocarvões foram submetidos a testes preliminares de adsorção em batelada para determinar a temperatura de pirólise, o tamanho de partícula e a modificação, ácida ou básica, que resultou em maior potencial de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$ . Nesta etapa, os biocarvões ativados foram modificados com soluções 1M HCl e 1M KOH, com razão de impregnação 1:5 (massa/volume). As capacidades de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  dos 13 biocarvões, inicialmente produzidos, são apresentadas na Figura 23.

FIGURA 23 - ADSORÇÃO EM BATELADA DE NITROGÊNIO AMONIAICAL



Nota: experimentos realizados em duplicata, utilizando agitador orbital (100 rpm; 25°C; 24h). Frascos de 125 mL, com 50 mL de solução de cloreto de amônio ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 1g de biocarvão. Biocarvões ativados foram modificados com soluções 1M HCl ou 1M KOH, com razão de impregnação 1:5 (m/v)

FONTE: a autora (2020)

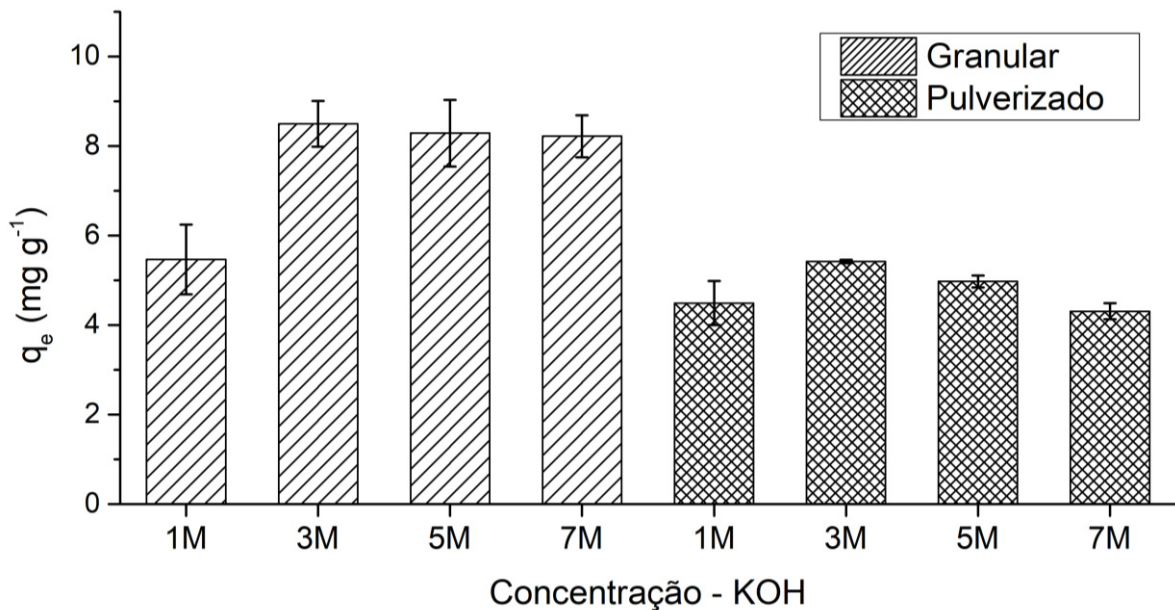
De modo geral, os biocarvões pirolisados a 400°C apresentaram maior capacidade de adsorção do que aqueles pirolisados a 600°C. A menor temperatura de pirólise (400°C) pode ter possibilitado a preservação de grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão e, conseqüentemente, favorecido o processo de adsorção (HU et al., 2020). Da mesma forma, os biocarvões submetidos à ativação com KOH, especialmente aqueles pirolisados a 400°C, apresentaram maior capacidade de adsorção do que os biocarvões ativados com HCl. Assim, o tratamento alcalino provavelmente produziu sítios ativos mais favoráveis à adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  do que a ativação ácida e pode, também, ter contribuído para o aumento da porosidade e da área superficial do biocarvão (SIZMUR et al., 2017).

Ao comparar o biocarvão pirolisado a 400°C, não ativado, entre suas versões granular e pulverizada, o biocarvão em pó (BC400P) apresentou maior capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  ( $q = 4,55 \text{ mg g}^{-1}$ ) do que o biocarvão granular (BC400,  $q = 2,76 \text{ mg g}^{-1}$ ). De acordo com Yin e colaboradores (2007) e Huang e colaboradores (2018), a redução no diâmetro da partícula pode resultar em maior área superficial e exposição de um maior número de sítios ativos. Ao avaliar os biocarvões ativados com KOH, o granular (BC400B,  $q = 4,55 \text{ mg g}^{-1}$ ) produziu remoção de íons ligeiramente maior do que o biocarvão pulverizado (BC400PB), que apresentou capacidade de adsorção igual a  $4,49 \text{ mg g}^{-1}$ . Segundo Ando e colaboradores (2010), o tamanho de partícula de materiais carbonáceos porosos, como carvão ativado e biocarvão, pode não interferir significativamente na capacidade de adsorção de substâncias de baixa massa molecular ( $<100 \text{ g mol}^{-1}$ ), contudo, afetaria diretamente a capacidade de adsorção de macromoléculas com elevada massa molecular. Assim, devido à similaridade dos dados, os experimentos de efeito da concentração e da razão de ativação foram realizados com as versões granular e pulverizada. Vale ressaltar ainda que, durante a ativação e experimentos de adsorção, enquanto o biocarvão granular permanecia em solução, uma parcela das partículas do biocarvão pulverizado aderiu às paredes do recipiente, acima da solução, diminuindo provavelmente a eficiência de ativação e, por consequência, a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$ .

Além disso, foi avaliada a influência da substância D-limoneno, óleo essencial presente nas cascas de laranja, sobre as condições de adsorção. Os resultados sugerem que o processo de extração do óleo diminuiu a capacidade de adsorção, uma vez que o BC400 apresentou capacidade de adsorção igual a  $2,76 \text{ mg g}^{-1}$ , enquanto o valor para o BC400D foi  $1,33 \text{ mg g}^{-1}$ , o menor valor entre todos os biocarvões produzidos. Por outro lado, o biocarvão em pó, BC400PD, apresentou capacidade de adsorção intermediária ( $q = 3,03 \text{ mg g}^{-1}$ ), contudo, inferior àquela obtida para o BC400P ( $q = 4,55 \text{ mg g}^{-1}$ ). Entretanto, como o teor de D-limoneno não foi aferido analiticamente, não é possível afirmar qual a porcentagem de remoção obtida pelo processo de extração realizado. A redução na capacidade de adsorção pode, também, estar relacionada à danificação da estrutura das cascas de laranja. Ao analisar outros trabalhos que utilizaram biocarvão derivado de cascas de laranja para adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ , observa-se que nenhum deles considerou a remoção do D-limoneno anteriormente à adsorção (XUE et al., 2019; FEITOSA et al., 2019; HU et al., 2020).

Com base nos resultados obtidos, a temperatura de pirólise de 400°C e a ativação com solução alcalina foram consideradas as condições de produção mais favoráveis à adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ . Ainda que a maior remoção tenha sido obtida pelo BC400B, as versões granular e em pó foram selecionadas para a avaliação do efeito do aumento da concentração da solução de ativação, de 1M para 3M, 5M e 7M (FIGURA 24).

FIGURA 24 – EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE KOH SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL



Nota: experimentos realizados em duplicata, utilizando agitador orbital (100 rpm; 25°C; 24h). Frascos de 125 mL, com 50 mL de solução de cloreto de amônio (500 mg L<sup>-1</sup>) e 1g de biocarvão. Biocarvões ativados com soluções 1M, 3M, 5M e 7M KOH, com razão de impregnação 1:5 (m/v)

FONTE: a autora (2020)

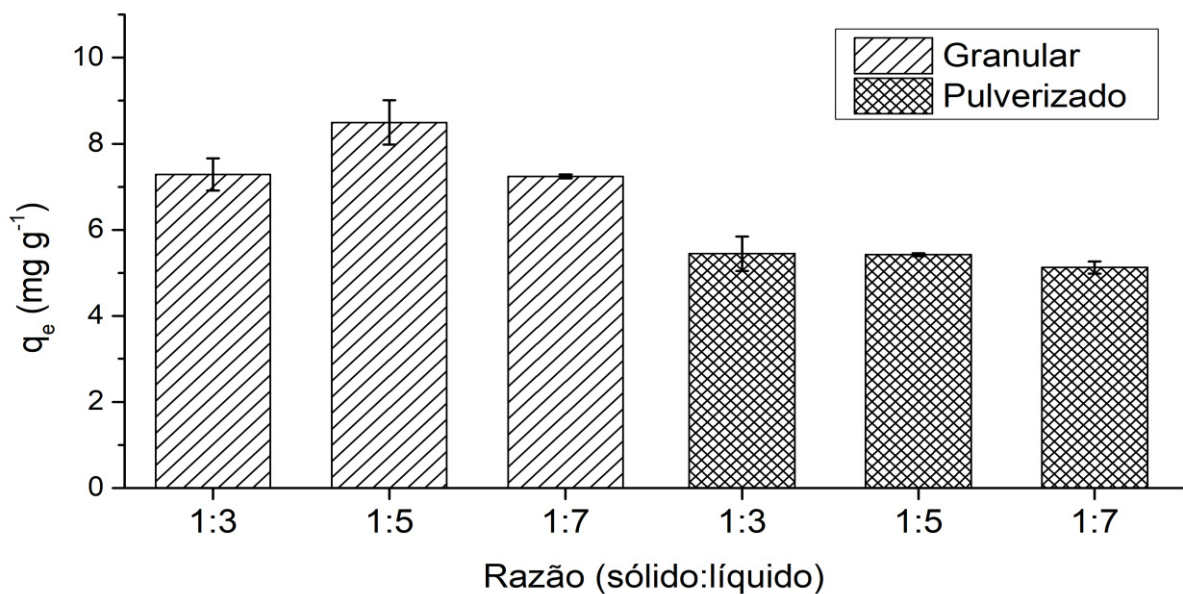
Para o biocarvão granular, o aumento da concentração de KOH de 1M (BC400) para 3M (BC400\_3M) promoveu elevação da capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ , com  $q = 5,47 \text{ mg g}^{-1}$  e  $q = 8,49 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. A condição de ativação mediante concentração mais elevada de base pode ter aumentado a área superficial do biocarvão e, assim, aumentado a exposição dos sítios ativos (SIZMUR et al., 2017). Entretanto, incrementos posteriores na concentração de KOH, de 3M para 5M ( $q = 8,29 \text{ mg g}^{-1}$ ) e para 7M ( $q = 8,22 \text{ mg g}^{-1}$ ), não apresentaram diferenças consideráveis quanto à capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ . Por sua vez, o biocarvão pulverizado apresentou comportamento semelhante, com aumento da capacidade de adsorção quando ativado com solução 3M ( $q = 5,42 \text{ mg g}^{-1}$ ), diminuindo conforme ativado com concentrações de 5M ( $q = 4,98 \text{ mg g}^{-1}$ ) e de 7M ( $q = 4,31 \text{ mg g}^{-1}$ ). As concentrações mais elevadas podem ter danificado a estrutura superficial do biocarvão (VU et al.,



2017). Contudo, como pode ser observado na Figura 24, as maiores capacidades de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  estão associadas à forma granular do biocarvão.

Uma vez que a ativação com solução KOH 3M resultou em maior capacidade de remoção tanto para o biocarvão granular, quanto para o pulverizado, os biocarvões BC400\_3M e BC400P\_3M foram selecionados para os experimentos de adsorção com diferentes razões de impregnação (1:3 e 1:7). A influência da razão de impregnação na capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  dos biocarvões é apresentada na Figura 25.

FIGURA 25 – EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO DE IMPREGNAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL



Nota: experimentos realizados em duplicata, utilizando agitador orbital (100 rpm; 25°C; 24h). Frascos de 125 mL, com 50 mL de solução de cloreto de amônio ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 1g de biocarvão. Biocarvões ativados com solução 3M KOH, com razões de impregnação 1:3, 1:5 e 1:7 (massa/volume)

FONTE: a autora (2020)

Em relação ao biocarvão granular, a alteração da razão de impregnação de 1:5 para 1:3 e 1:7 resultou em decréscimo da capacidade de adsorção de  $8,49 \text{ mg g}^{-1}$  para  $7,29 \text{ mg g}^{-1}$  e  $7,24 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Este comportamento foi similar ao obtido por Vu e colaboradores (2017), cujos resultados apresentaram maior capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  para a razão 1:5 do que para as razões 1:3 e 1:7 utilizando biocarvão de sabugo de milho. Por outro lado, é possível observar na Figura 25 que a variação da razão de impregnação praticamente não afetou o desempenho do biocarvão pulverizado. Conseqüentemente, a partir dos resultados obtidos nos experimentos preliminares, o biocarvão granular, ativado com 3M KOH na proporção

1:5 (BC400\_3M), foi selecionado como o biocarvão com a maior capacidade de adsorção e submetido aos demais testes de adsorção.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

#### 4.3.1 Análise granulométrica

O biocarvão granular, pirolisado a 400°C e não ativado (BC400), foi submetido à peneiramento com agitação mecânica. O diâmetro médio das partículas, obtido pela média ponderada entre a massa retida e o diâmetro médio das malhas das peneiras, foi de 5,02 mm, de forma que os maiores percentuais, em massa, foram retidos nas peneiras de malha 4,76 mm e 3,36 mm, conforme apresentado no Quadro 15.

QUADRO 15 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Malha (mm)	Diâmetro médio entre peneiras (mm)	Retido (g)	Percentual (%)
9,51	-	0,00	0,00
6,35	7,93	2,27	0,37
4,76	5,56	438,08	71,56
3,36	4,06	123,65	20,20
2,36	2,86	33,61	5,49
2,00	2,18	5,07	0,83
1,19	1,60	9,48	1,55

FONTE: a autora (2020)

#### 4.3.2 pH das cascas de laranja e dos biocarvões

As cascas de laranja apresentaram pH ácido, enquanto os biocarvões BC400B\_3M, BC400 e BC600 apresentaram pH básico. Os valores obtidos assemelham-se aos encontrados por Tran e colaboradores (2016b) para biocarvões derivados da mesma matriz, conforme apresentado no Quadro 16.

De acordo com os dados apresentados, é possível observar o aumento do valor de pH associado à elevação da temperatura de pirólise. Este comportamento ocorre, provavelmente, devido à degradação de grupos funcionais ácidos, como carboxílicos, hidroxílicos e fenólicos (XUE et al., 2019; HU et al., 2020). A redução do pH do BC400B\_3M em relação ao BC400 pode ser decorrente da etapa de enxágue e neutralização com adição de HCl 0,1M após o processo de ativação.

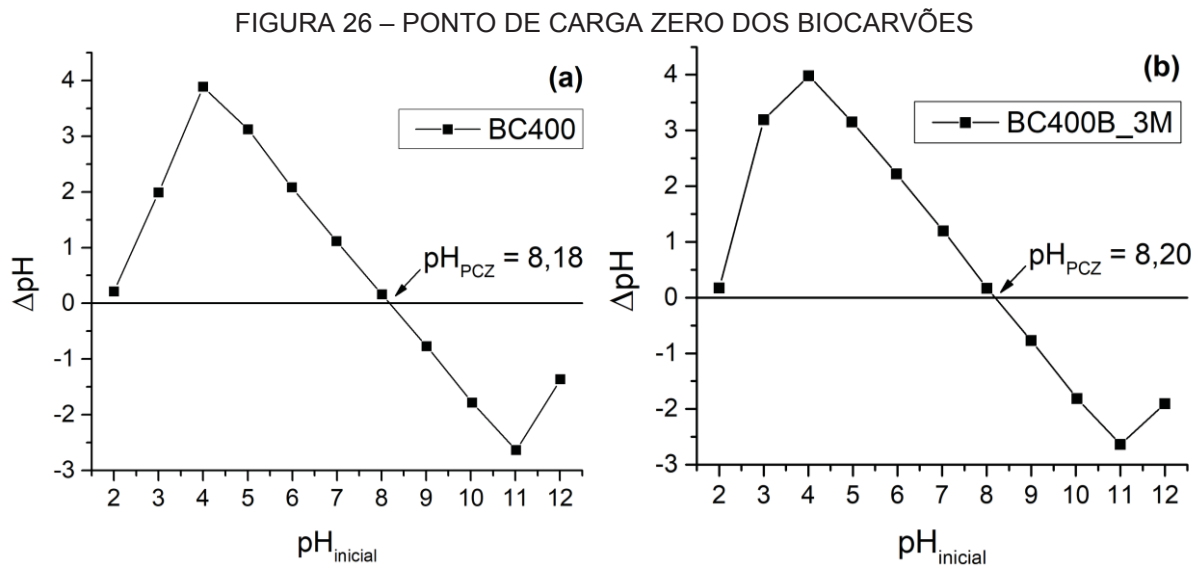
QUADRO 16 – VALORES DE pH DAS CASCAS DE LARANJA E DOS BIOCARVÕES

Este estudo		Tran et al. (2016a)	
Amostra	pH	Amostra	pH
Cascas de laranja	5,0 ± 0,02	Cascas de laranja	4,8 ± 0,32
BC400B_3M	8,2 ± 0,30	-	-
BC400	8,9 ± 0,55	400°C; 2 h	9,0 ± 0,08
BC600	9,7 ± 0,12	600°C; 2 h	10,1 ± 0,01

FONTE: a autora (2020)

### 4.3.3 $pH_{PCZ}$

O ponto de carga zero representa o valor de pH da solução em que o biocarvão apresentaria carga superficial resultante nula, isto é, a carga iônica dos grupos funcionais positivos é equivalente à dos negativos (FIOL e VILLAESCUSA, 2009). Os valores de  $pH_{PCZ}$  dos biocarvões BC400 (8,18) e BC400B\_3M (8,20) são apresentados na Figura 26. Os resultados indicam a predominância de sítios ativos negativos em ambos os biocarvões. Adicionalmente, o  $pH_{PCZ}$  possibilita prever o comportamento do biocarvão em solução. Assim, em soluções com valores de pH inferiores ao  $pH_{PCZ}$ , a superfície do biocarvão torna-se protonada, ou seja, carregada positivamente e favorável à adsorção de ânions. Por outro lado, soluções com valores de pH superiores ao do  $pH_{PCZ}$  favorecem o carregamento negativo da superfície (desprotonação) do material adsorvente e, por consequência, a adsorção de cátions (TRAN et al., 2016a).



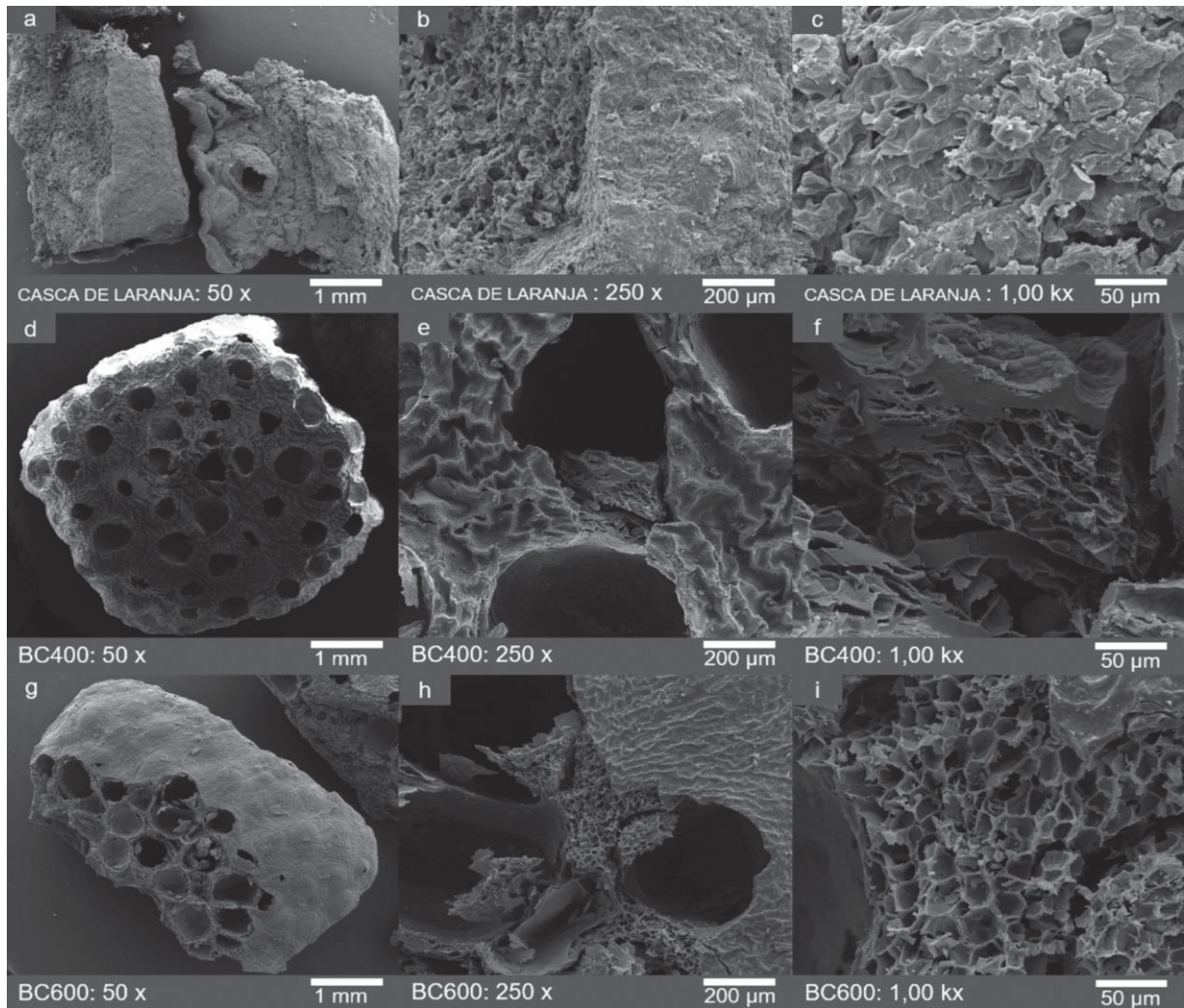
FONTE: a autora (2020)

### 4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As fotomicrografias eletrônicas das amostras de casca de laranja e dos biocarvões BC400 e BC600 são apresentadas na Figura 27. É possível observar que a biomassa utilizada possui morfologia não porosa e densa, com aspecto rugoso (FIGURA 27a, b, c), semelhante ao descrito por Lam e colaboradores (2018). As imagens sugerem que o processo de pirólise resultou em liberação de material volátil e, por consequência, na formação de poros de diferentes tamanhos e formas. No entanto, é possível observar a presença de uma camada rugosa cobrindo parte das superfícies dos biocarvões, sendo mais evidente para o BC400 (FIGURA 27e, 27f).

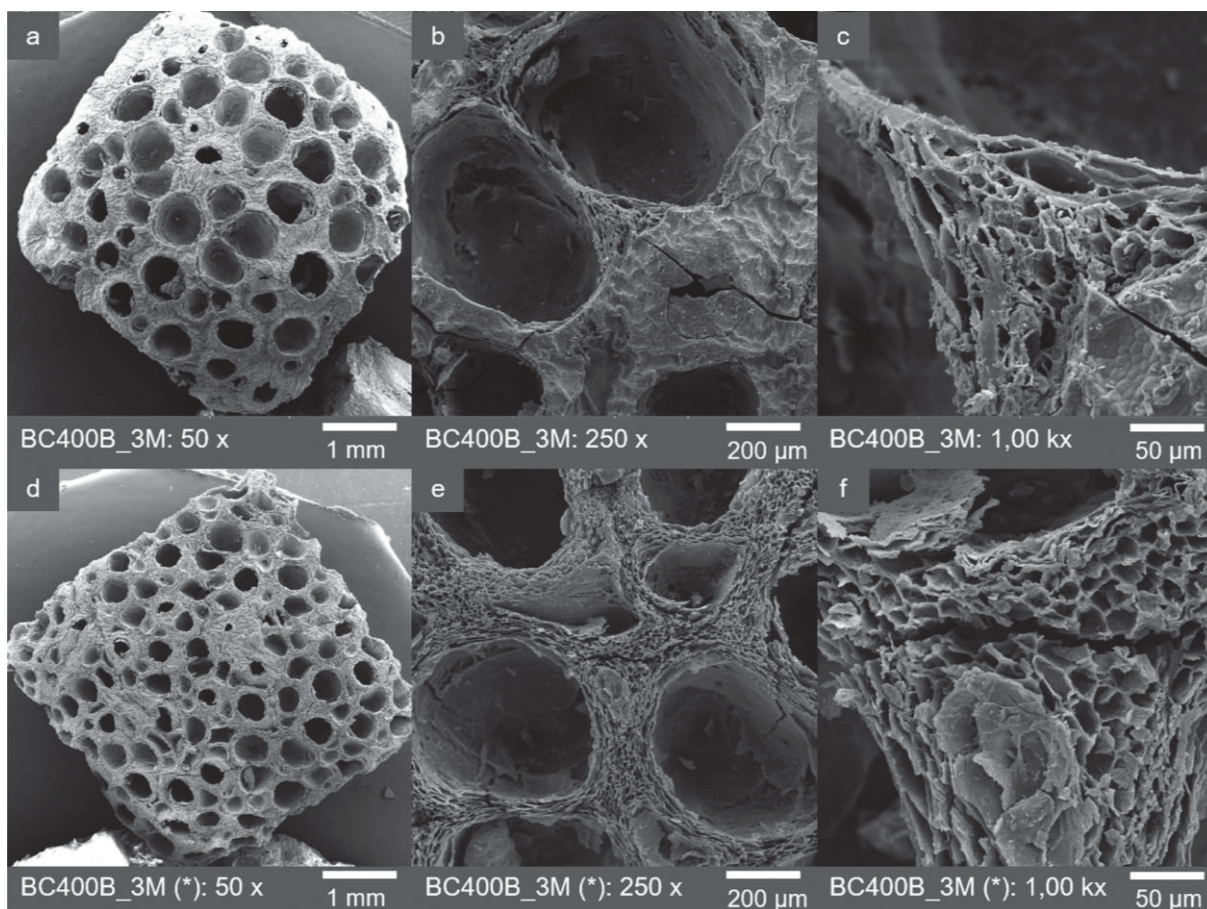
As fotomicrografias do biocarvão BC400B\_3M, antes e após o processo de adsorção, são apresentadas na Figura 28. Ao compará-las com o BC400 (FIGURA 27d, e, f), é possível observar a presença de fissuras e diminuição da camada de cobertura dos poros, resultando em maior exposição da estrutura porosa. Esta alteração pode ser relativa à ativação do biocarvão com solução KOH 3M, o que pode ter ocasionado a abertura de poros parcialmente bloqueados, resultando no aumento da área superficial, maior exposição dos grupos funcionais e, por consequência, em maior capacidade de adsorção (SIZMUR et al., 2017). O desprendimento da camada de cobertura é mais notável para o biocarvão após adsorção (FIGURA 28d, e, f). Este resultado pode ser decorrente do atrito entre os grânulos do BC400B\_3M durante a agitação realizada no processo de adsorção, tendo em vista que foi observada a presença de materiais particulados finos na solução.

FIGURA 27 – FOTOMICROGRAFIAS DE AMOSTRAS DE CASCA DE LARANJA (a, b, c), BC400 (d, e, f) E BC600 (g, h, i) NAS AMPLIAÇÕES DE 50x (a, d, g), 250x (b, e, h) E 1.000x (c, f, i)



FONTE: a autora (2020)

FIGURA 28 – FOTOMICROGRAFIAS DO BC400B\_3M ANTES (a, b, c) E DEPOIS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO (d, e, f)



Nota: (\*) após o processo de adsorção

FONTE: a autora (2020)

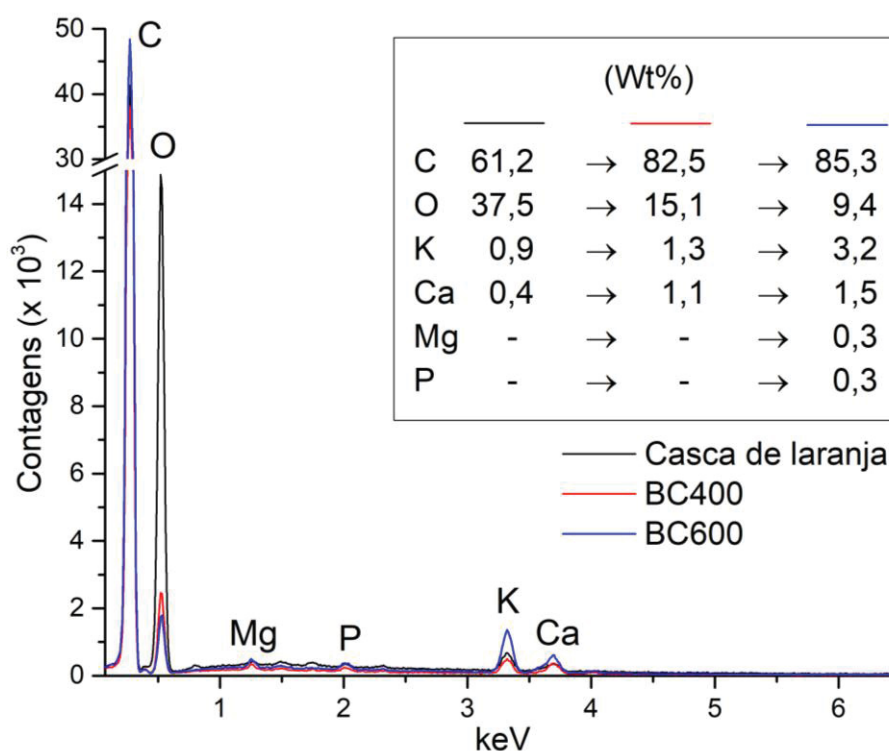
#### 4.3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS

Os resultados da análise de EDS, realizada para as amostras de casca de laranja e dos biocarvões BC400 e BC600, são apresentados na Figura 29. Ainda que o EDS seja uma análise elemental qualitativa e semiquantitativa da superfície do material, os teores dos elementos identificados foram analisados e comparados (FAHMI et al., 2018).

De acordo com Xue e colaboradores (2019), o elevado teor de carbono (61,2%) obtido para a casca de laranja indica que a biomassa utilizada é adequada para a produção de biocarvão. Ao avaliar o efeito do tratamento térmico por pirólise, observa-se que houve aumento do teor de carbono e diminuição do teor de oxigênio associados ao aumento da temperatura (XUE et al., 2019; HU et al., 2020). Para a temperatura de pirólise de 400°C foi obtido um biocarvão com 82,5% de teor de carbono e 15,1% de oxigênio, o que resulta no valor de 0,18 para a relação O/C. Por outro lado, a pirólise a 600°C resultou no valor de 0,11 para a relação O/C, sendo

85,3% de carbono e 9,4% de oxigênio. Valores semelhantes para a relação O/C foram obtidos por Hu e colaboradores (2020) para biocarvões de casca de laranja pirolisados por 2h a 400°C (O/C = 0,18) e a 600°C (O/C = 0,09), no entanto, os resultados não foram obtidos a partir de EDS, e sim por meio de análise elementar (CHN-O).

FIGURA 29 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA CASCA DE LARANJA, DOS BIOCARVÕES BC400 E BC600



Nota: (Wt%) porcentagem mássica

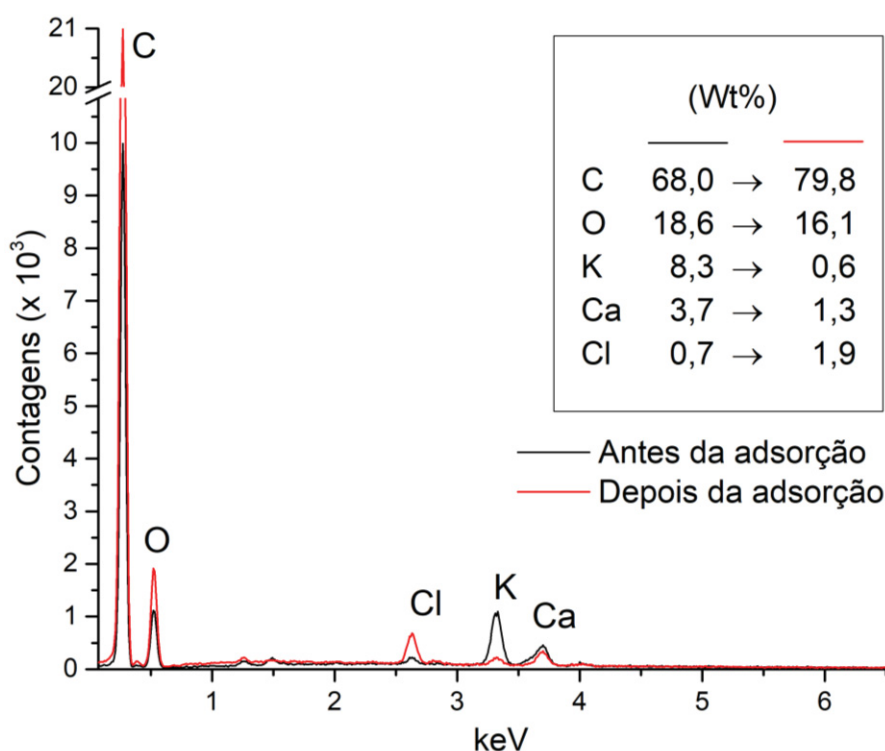
FONTE: a autora (2020)

A relação O/C é diretamente proporcional à polaridade e à hidrofiliabilidade dos compostos químicos, isto é, quanto maior o valor de O/C, maiores os níveis dessas propriedades no biocarvão (TAN et al., 2015; XUE et al., 2019; HU et al., 2020). Por sua vez, biocarvões com maiores relações O/C estão associados a maiores capacidades de troca catiônica e maiores capacidades de adsorção de contaminantes solúveis, como o  $\text{N-NH}_4^+$ , tendo em vista a maior presença de grupos funcionais contendo oxigênio, como as carboxilas e as hidroxilas (TAN et al., 2015; TRAN et al., 2016a; XUE et al., 2019; HU et al., 2020). Assim, a maior capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  apresentada pelo BC400 pode ser justificada pela sua maior relação O/C. Adicionalmente, o BC600 apresentou valores mais elevados para os elementos K, Ca, Mg e P, os quais podem contribuir para o aumento do teor de cinzas do biocarvão. Segundo Xue e colaboradores (2019) e Hu e colaboradores (2020), biocarvões com maiores teores de cinzas são menos favoráveis à adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ , o que foi

observado ao comparar os resultados preliminares de capacidade de adsorção do BC400 e do BC600.

Os resultados da análise de EDS referentes ao BC400B\_3M, antes e após adsorção, são apresentados na Figura 30. Como pode ser observado, houve forte redução dos teores de K e Ca após adsorção. Assim, é provável que estes elementos estejam envolvidos na adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  pelo biocarvão, atuando como trocadores iônicos (CUI et al., 2016). Contudo, não foi possível a identificação do elemento N na composição de nenhuma das amostras analisadas. De acordo com Yesilkir-Baydar e colaboradores (2017), elementos de baixo número atômico ( $<11$ ), como o N (7), são de difícil detecção por EDS. Elementos como C e O são detectáveis pelo equipamento devido à abundância com que se apresentam na superfície do biocarvão. Adicionalmente, a secagem do biocarvão após adsorção, estufa a  $105^\circ\text{C}$ , pode ter promovido a volatilização de  $\text{NH}_3$ , reduzindo o teor de N na amostra e dificultando ainda mais a sua identificação.

FIGURA 30 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DO BIOCARVÃO ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL



FONTE: a autora (2020)

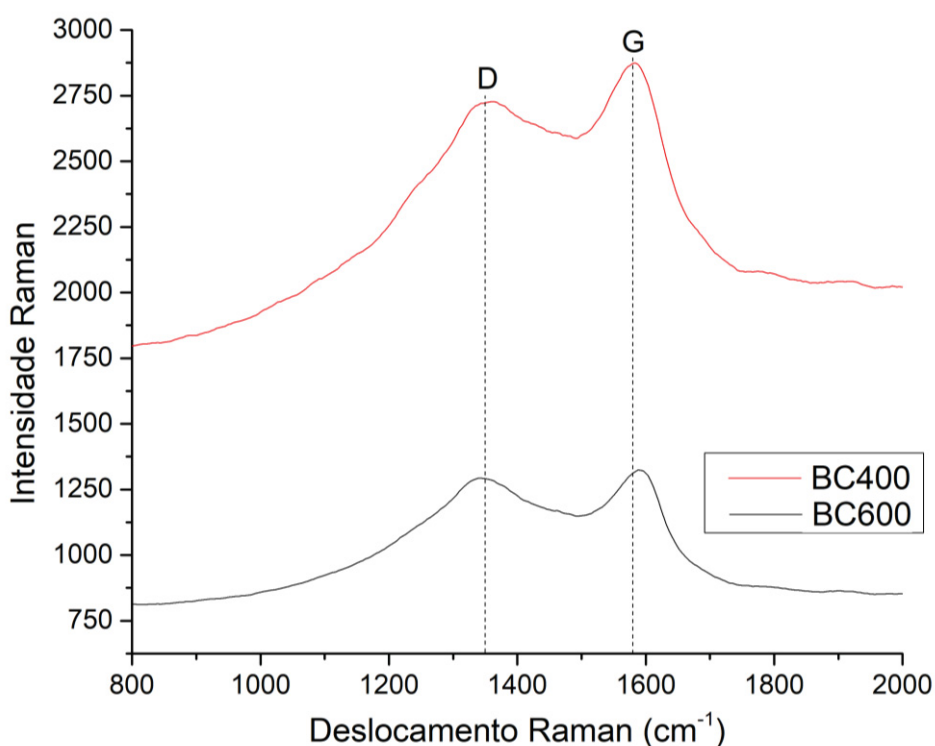
#### 4.3.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos biocarvões BC400 e BC600 são apresentados na Figura 31. É possível identificar as bandas D ( $1320\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), que

são características de materiais carbonáceos. A banda D é relacionada a ligações simples (C-C) entre anéis aromáticos. Por sua vez, a banda G é atribuída a ligações duplas (C=C) de hidrocarbonetos (XU et al., 2018).

Ao comparar os espectros dos biocarvões, observa-se que houve redução da intensidade das bandas D e G com o aumento da temperatura de pirólise. A diminuição da banda G é relacionada ao decréscimo do teor de hidrogênio em relação ao teor de carbono (H/C). Este comportamento é associado à perda de grupos funcionais, como os compostos alifáticos, e ao aumento da aromaticidade na estrutura do biocarvão (YU et al., 2018; XU et al., 2018; HU et al., 2020). A relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) foi de 0,936 para o BC400 e de 0,983 para o BC600. De acordo com Yu e colaboradores (2018), o aumento da relação  $I_D/I_G$  ao elevar a temperatura de pirólise indica maior organização estrutural, com presença de cadeias com grande número de anéis aromáticos.

FIGURA 31 – ESPECTROS RAMAN DOS BIOCARVÕES BC400 E BC600



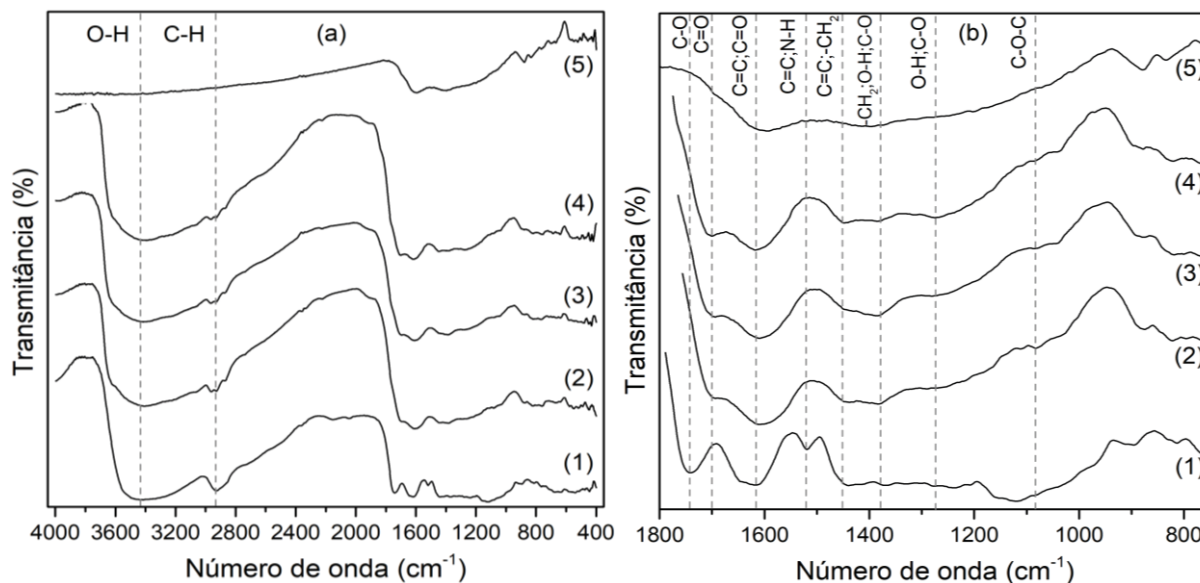
FONTE: a autora (2020)

#### 4.3.7 Espectroscopia no infravermelho – FTIR

Na Figura 32 são apresentados os espectros de FTIR da casca de laranja, do BC400, do BC600 e do BC400B-3M, antes e após adsorção de  $N-NH_4^+$ , enquanto os picos identificados são apresentados no Quadro 17.



FIGURA 32 – FTIR DA CASCA DE LARANJA (1) E DOS BIOCARVÕES BC400 (2), BC400B\_3M (3), BC400B\_3M APÓS A ADSORÇÃO (4) E BC600 (5)



FONTE: a autora (2020)

Ao comparar os espectros do BC400 e do BC600, é possível observar que diversos grupos funcionais foram eliminados ou tiveram a intensidade de suas bandas reduzidas com a elevação da temperatura de pirólise. Este resultado corrobora com aqueles obtidos por meio da espectroscopia Raman (FIGURA 31) e com a premissa que temperaturas mais baixas de pirólise podem preservar um maior número de grupos funcionais na superfície do biocarvão, enquanto temperaturas mais elevadas aumentam a aromaticidade na estrutura do biocarvão (XUE et al., 2019; HU et al., 2020).

Dos resultados é possível afirmar que a ativação com KOH 3M não resultou em alterações significativas nos grupos funcionais. Portanto, o aumento na capacidade de adsorção do BC400B\_3M pode estar associado à abertura de poros parcialmente bloqueados e à maior exposição dos sítios ativos já existentes (SIZMUR et al., 2017).

Ao comparar os espectros de FTIR antes e após a adsorção, apesar da similaridade, é possível observar que houve modificação de algumas bandas. A redução da intensidade ou deslocamento de picos referentes a compostos contendo hidroxilas, carbonilas, carboxilas, compostos alifáticos, fenóis e éteres podem sugerir a interação entre estes grupos funcionais e os íons  $\text{NH}_4^+$ , por meio dos mecanismos de troca iônica e complexação superficial (TAN et al., 2015; CUI et al., 2016; XUE et

al., 2019). Os resultados obtidos salientam a importância de grupos contendo oxigênio e hidrogênio na adsorção de nitrogênio amoniacal.

QUADRO 17 – GRUPOS FUNCIONAIS IDENTIFICADOS NA SUPERFÍCIE DOS BIOCARVÕES POR FTIR

Picos (cm <sup>-1</sup> )	Grupos funcionais	Referência
3400-3460	Estruturas contendo hidroxila (O–H)	Chen e Chen (2009); TAN et al. (2015); Xue et al. (2019); Hu et al. (2020)
2904-2940	Compostos alifáticos (C–Hx)	Chen e Chen (2009); TAN et al. (2015); Xue et al. (2019); Hu et al. (2020)
1697-1700 e 1734	Carbonila (C=O) e Carboxila (C–O)	TAN et al. (2015); TRAN et al. (2015)
1613-1640	Anéis aromáticos (C=C) e Carbonila (C=O)	Chen e Chen (2009); TAN et al. (2015); Xue et al. (2019); Hu et al. (2020)
1509-1589 e 1592	Anéis aromáticos (C=C) e Aminas (N–H)	TRAN et al. (2015); Xue et al. (2019); Mireles et al. (2019)
1440 e 1443-1446	Anéis aromáticos (C=C) e –CH <sub>2</sub>	Chen e Chen (2009); TAN et al. (2015); Mireles et al. (2019)
1370-1384 e 1375-1390	–CH <sub>2</sub> ; Hidroxila (O–H) de fenóis e Carboxila (C–O)	Chen e Chen (2009); TAN et al. (2015); Mireles et al. (2019); Xue et al. (2019); Hu et al. (2020)
1251-1270	CO– aromático e Hidroxila (O–H) de fenóis	Chen e Chen (2009); TAN et al. (2015)
1057-1154	Éter (C–O–C)	Chen e Chen (2009); TAN et al. (2015); Mireles et al. (2019); Hu et al. (2020)

FONTE: a autora (2020)

#### 4.4 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BATELADA

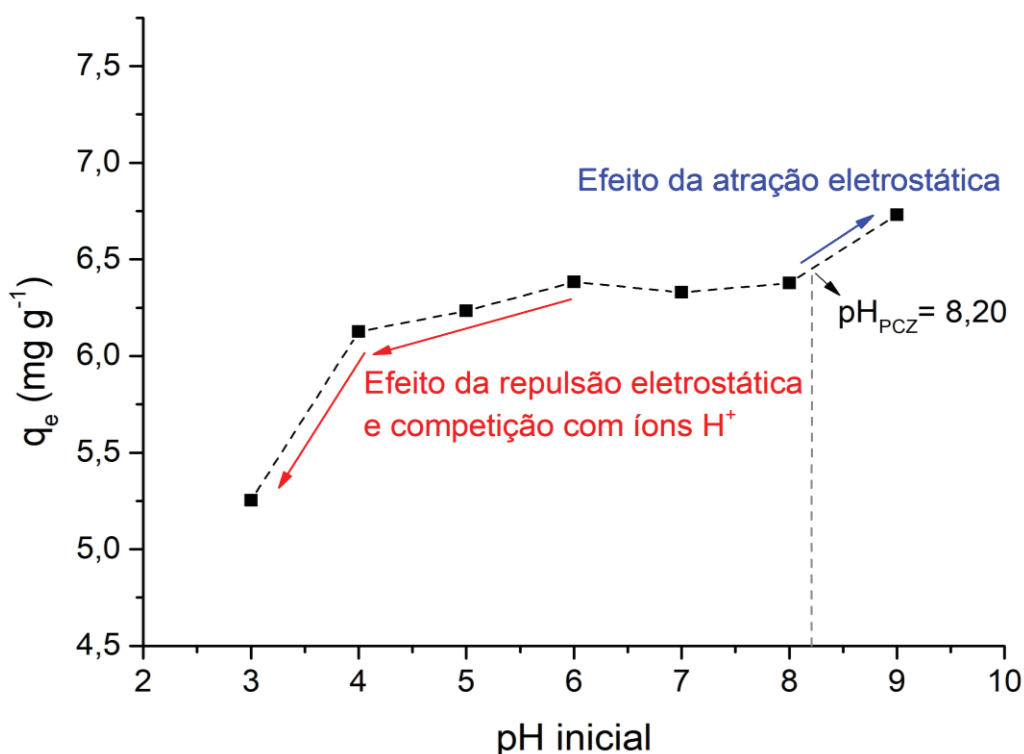
##### 4.4.1 Efeito do pH da solução

Os resultados da avaliação do efeito do pH da solução padrão de NH<sub>4</sub>Cl sobre a capacidade de adsorção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pelo biocarvão BC400\_3M são apresentados na Figura 33. É possível observar menores capacidades de adsorção associadas a valores de pH ácido (3–5). Nesta faixa de pH, os grupos funcionais, como os carboxílicos e hidroxílicos apresentam carregamento positivo e podem repelir o íon amônio devido à repulsão eletrostática. Adicionalmente, soluções com pH ácido contêm maior concentração de íons H<sup>+</sup>, os quais podem competir com o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pelos sítios ativos do biocarvão. Por outro lado, o aumento do pH da solução resulta em aumento da capacidade de adsorção do biocarvão, principalmente para valores superiores ao pH<sub>PCZ</sub> (pH > 8,20). De acordo com Tan e colaboradores (2015), esta condição está associada à redução da competição entre íons H<sup>+</sup> e o íon amônio e,

também, devido à maior disponibilidade de sítios ativos negativos, resultado da desprotonação dos grupos funcionais, o que favorece a atração eletrostática.

Dos resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se afirmar que o comportamento observado foi semelhante ao obtido por Hu e colaboradores (2020). Estes autores observaram que a menor capacidade de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  em biocarvão de casca de laranja foi obtida para o pH 3; enquanto a maior, para o pH 9. Além de afetar o carregamento superficial do biocarvão, o pH da solução altera o grau de ionização e a especiação do adsorvato, de forma que valores de pH superiores a 9 estariam associados à volatilização da amônia (TAN et al., 2015).

FIGURA 33 – EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL PELO BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA



Nota: experimentos realizados em duplicata, utilizando agitador orbital (100 rpm; 25°C; 20h). Frascos com 2g de biocarvão e 50 mL de solução de cloreto de amônio ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ). Biocarvões ativados com solução 3M KOH, com razão de impregnação 1:5 (BC400B\_3M)

FONTE: a autora (2020)

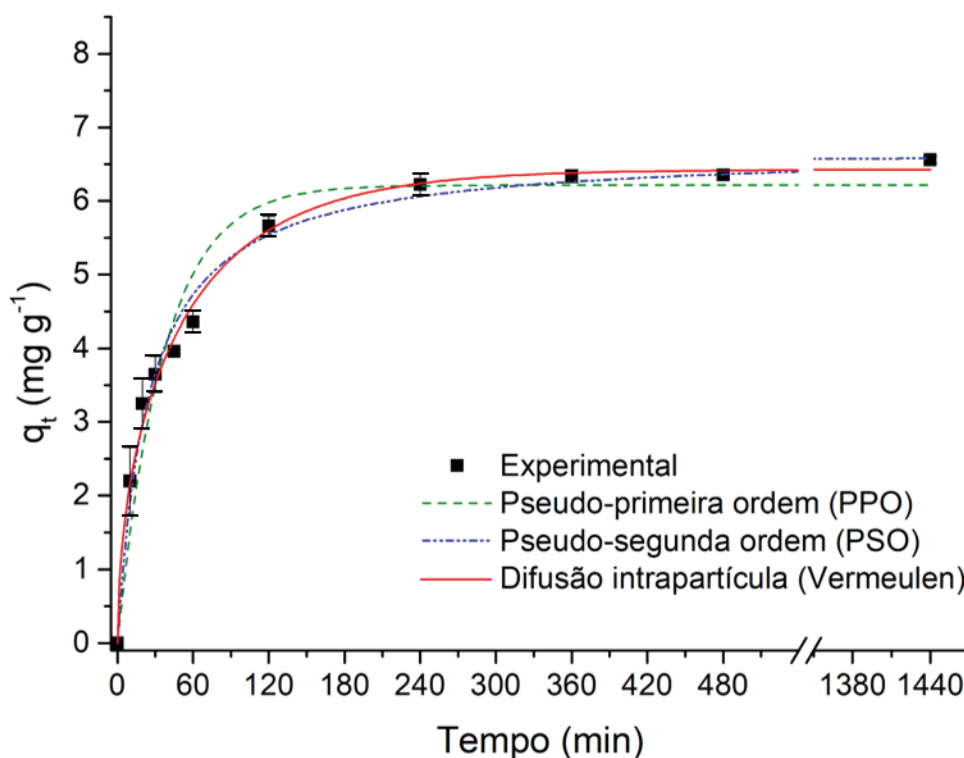
#### 4.4.2 Cinética de adsorção

A cinética da adsorção do biocarvão de casca de laranja é apresentada na Figura 34. De acordo com os dados experimentais obtidos, a taxa de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  pode ser dividida em duas etapas principais. Entre 0 min e 120 min, a adsorção ocorreu rapidamente, com mais de 85% da capacidade de adsorção do biocarvão sendo atingida neste primeiro momento. Por outro lado, a partir dos 120 min, ocorreu

redução significativa da velocidade de adsorção. O comportamento observado pode ser atribuído à maior disponibilidade de sítios ativos no início do processo (TRAN et al., 2017). Após 360 min, praticamente não houve acréscimo de  $\text{N-NH}_4^+$  adsorvido. Dessa forma, é possível considerar que a condição de equilíbrio foi atingida em torno dos 360 min.

A curva experimental obtida assemelha-se àquelas obtidas por outros autores que avaliaram a cinética de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  em biocarvão não ativado derivado de cascas de laranja (XUE et al., 2019; HU et al., 2020). Contudo, o tempo de equilíbrio igual a 360 min, apresentado pelo BC400B\_3M foi inferior aos observados por Xue e colaboradores (2019), 1500 min, e por Hu e colaboradores (2020), 720 min. A redução do tempo de equilíbrio pode ser resultante do processo de ativação química realizado e, de acordo com Alshameri e colaboradores (2018), é favorável à implementação do biocarvão em escala comercial.

FIGURA 34 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA



Nota: experimentos realizados em duplicata, utilizando agitador orbital (100 rpm; 25°C). Frascos com 50 mL de solução de cloreto de amônio (500 mg L<sup>-1</sup>; pH<sub>INICIAL</sub> = 6,5) e 2g de biocarvão. Biocarvões ativados com solução 3M KOH, com razão de impregnação 1:5 (BC400B\_3M). As amostras foram removidas em dez intervalos de tempo, de 10 minutos a 1440 minutos (24 horas)

FONTE: a autora (2020)

Os parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos resultados experimentais são apresentados no Quadro 18, enquanto os parâmetros estatísticos, soma de quadrados dos erros (SQE), qui-quadrado ( $X^2$ ), erro percentual médio absoluto (EM%) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ), são apresentados no Quadro 19.

QUADRO 18 - PARÂMETROS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCÁRVÃO DE CASCA DE LARANJA

Modelo	Parâmetros	Valor
Pseudo-primeira ordem (PPO)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,216
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,027
Pseudo-segunda ordem (PSO)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,695
	$k_2 \times 10^{-2}$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,599
Difusão intrapartícula (Vermeulen)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,425
	$D \times 10^{-2}$ (cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	0,761

FONTE: a autora (2020)

QUADRO 19 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA A CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCÁRVÃO DE CASCA DE LARANJA

Parâmetros estatísticos	Modelos		
	Pseudo-primeira ordem (PPO)	Pseudo-segunda ordem (PSO)	Difusão intrapartícula (Vermeulen)
Número de pontos	11	11	11
NPM	2	2	2
SQE	1,800	0,456	0,215
$X^2$	0,665	0,130	0,057
EM%	8,875	4,082	2,636
$R^2$	0,964	0,990	0,995

Nota: NPM – número de parâmetros do modelo; SQE – Soma dos Quadrados dos Erros;  $X^2$  – qui-quadrado; EM% - erro médio absoluto;  $R^2$  - coeficiente de determinação

FONTE: a autora (2020)

Como pode ser observado no Quadro 19, a equação de pseudo-primeira ordem (PPO) não se ajustou adequadamente aos dados experimentais, tendo sido obtidos os maiores valores de SQE (1,800),  $X^2$  (0,665) e EM% (8,875) e o menor valor de  $R^2$  (0,964) entre os três modelos. Por outro lado, a equação de pseudo-segunda ordem (PSO) apresentou valores inferiores de SQE (0,456),  $X^2$  (0,130) e EM% (4,082) aos obtidos pelo modelo de PPO e  $R^2$  (0,990) com valor próximo a 1, sugerindo que a adsorção de  $N-NH_4^+$  é representada pela cinética de PSO, o que pode indicar a ocorrência de interação química entre os íons  $NH_4^+$  e os grupos funcionais presentes na superfície do biocárvão (HU et al., 2020). Adicionalmente, a equação de Vermeulen apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais (SQE = 0,215;  $X^2$  = 0,057; EM% = 2,623;  $R^2$  = 0,995), sugerindo que a difusão intrapartícula pode ser considerada como a etapa limitante do processo de adsorção (TAN et al., 2017).

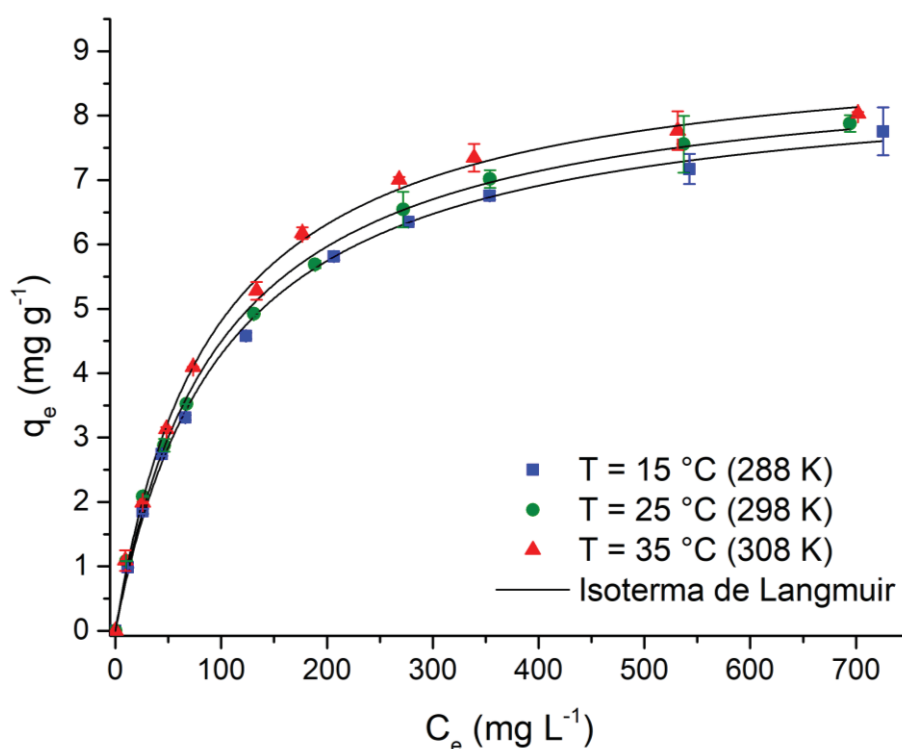
Portanto, considerando os parâmetros estatísticos apresentados no Quadro 19, os modelos de PSO e de Vermeulen são aqueles que produziram o melhor ajuste

aos dados experimentais e podem ser considerados para prever o comportamento cinético da adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ . Assim, de acordo com os resultados obtidos nesta pesquisa, a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  em biocarvão de casca de laranja pode incluir quimissorção, conforme discutido na caracterização do biocarvão, e ser limitada pela etapa de difusão intrapartícula.

#### 4.4.3 Isotermas de adsorção

Na Figura 35 são apresentadas as isotermas de adsorção nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C (288K, 298K e 308K), bem como o modelo de Langmuir ajustado aos dados experimentais. É possível observar que as isotermas foram do tipo favorável e o aumento da temperatura resultou em maior capacidade de adsorção, sugerindo processo endotérmico. A elevação da temperatura provavelmente favoreceu a interação entre o íon amônio e os grupos funcionais do biocarvão, resultando em maior difusão de  $\text{N-NH}_4^+$  da superfície do adsorvente para o interior dos poros (KIZITO et al., 2015).

FIGURA 35 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA



Nota: experimentos realizados em duplicata, utilizando agitador orbital (100 rpm; 15h). Frascos com 2g de biocarvão e 50 mL de solução de cloreto de amônio ( $\text{pH}_{\text{INICIAL}} = 6,5$ ), em diferentes concentrações (50 a 1000 mg L<sup>-1</sup>). Biocarvões ativados com solução 3M KOH, com razão de impregnação 1:5 (BC400B\_3M)

FONTE: a autora (2020)

A máxima capacidade teórica de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  no biocarvão de casca de laranja foi  $9,19 \text{ mg g}^{-1}$ , para a temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . Este valor é superior àqueles obtidos por outros autores que pesquisaram a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  em biocarvão de cascas de laranja não ativado (XUE et al., 2019; HU et al., 2020). Portanto, os resultados obtidos sugerem que o tratamento químico com solução 3M KOH potencializou a capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  pelo biocarvão produzido.

Além do modelo de Langmuir, os modelos de Freundlich e Sips também foram ajustados aos dados experimentais. Os resultados dos parâmetros calculados dos modelos são apresentados no Quadro 20, enquanto os parâmetros estatísticos são apresentados no Quadro 21.

QUADRO 20 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA

Modelo	Parâmetros	15°C (288K)	25°C (298K)	35°C (308K)
Langmuir	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	8,676	8,885	9,190
	$K_L \times 10$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,098	0,102	0,110
Freundlich	$K_F$ ( $\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,685	0,713	0,847
	n	2,634	2,633	2,787
Sips	$q_s$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	9,155	9,950	9,396
	$K_s$ ( $\text{L mmol}^{-1}$ )	0,013	0,016	0,012
	$n_s$	0,910	0,851	0,974

FONTE: a autora (2020)

QUADRO 21 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA

P.E.	Modelos								
	Langmuir			Freundlich			Sips		
	15°C	25°C	35°C	15°C	25°C	35°C	15°C	25°C	35°C
NP	11	11	11	11	11	11	11	11	11
NPM	2	2	2	2	2	2	3	3	3
SQE	0,120	0,186	0,153	2,247	1,898	3,543	0,074	0,053	0,166
$X^2$	0,041	0,115	0,081	0,669	0,508	0,903	0,015	0,017	0,070
EM%	2,963	4,179	3,308	13,967	11,264	15,673	1,499	1,786	3,253
$R^2$	0,998	0,998	0,998	0,970	0,975	0,957	0,999	0,999	0,998
AICc	-16,101	-13,998	-14,914	-2,088	-2,895	0,088	-14,462	-16,049	-10,599

Nota: P.E. – parâmetros estatísticos; NP – número de pontos; NPM – número de parâmetros do modelo; SQE – soma de quadrados dos erros;  $X^2$  – qui-quadrado; EM% - erro médio absoluto;  $R^2$  - coeficiente de determinação; AICc – critério de informação de Akaike corrigido

FONTE: a autora (2020)

A partir dos valores obtidos para os parâmetros SQE,  $X^2$ , EM% e  $R^2$ , é possível considerar que tanto o modelo de Langmuir quanto o de Sips podem ser utilizados para descrever a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  em biocarvão de casca de laranja. Os valores estatísticos médios, para as três temperaturas, obtidos para o modelo de Sips (SQE = 0,098;  $X^2$  = 0,034; EM% = 2,179;  $R^2$  = 0,998) foram ligeiramente melhores aos obtidos pelo modelo de Langmuir (SQE = 0,153;  $X^2$  = 0,079; EM% = 3,483;  $R^2$  = 0,999).

De acordo com Lima e colaboradores (2015) e Saadi e colaboradores (2015), modelos com maior número de parâmetros, como o modelo de Sips, tendem a apresentar melhor ajuste. Adicionalmente, para o modelo de Langmuir, os valores da capacidade teórica máxima de adsorção e de  $K_L$  aumentaram com a elevação da temperatura. Por outro lado, para o modelo de Sips, os valores da capacidade teórica máxima de adsorção e de  $K_S$ , constante de equilíbrio relacionada à afinidade adsorvente-adsorvato, aumentaram para a temperatura de 25°C e diminuíram para a temperatura de 35°C, não apresentando boa relação com a temperatura. Assim, o critério de informação de Akaike corrigido (AICc), que permite a comparação entre modelos com diferentes números de parâmetros, foi utilizado para a seleção do modelo mais adequado. Os valores médios de AICc, para as três temperaturas, foram de -15,004 para o modelo de Langmuir e de -13,703 para o modelo de Sips. Tendo em vista o menor valor de AICc, o modelo de Langmuir foi escolhido como aquele que melhor descreveu os dados experimentais.

Os resultados permitem afirmar que a adsorção de  $N-NH_4^+$  no biocarvão de casca de laranja ocorre em monocamada; que os sítios ativos são energeticamente semelhantes; e que há predominância de quimissorção (KIZITO et al., 2015; TRAN et al., 2017; VU et al., 2017). Estes resultados também são corroborados por outros estudos realizados com biocarvão de casca de laranja e nitrogênio amoniacal (XUE et al., 2019; HU et al., 2020). Além disso, é válido salientar que todos os valores de  $1/n$  obtidos a partir da equação de Freundlich (0,38, 0,38 e 0,36) encontram-se no intervalo entre 0 e 1, confirmando que as isotermas de adsorção se caracterizam de acordo com o tipo favorável (ALSHAMERI et al., 2018).

#### 4.4.3.1 Características termodinâmicas do processo de adsorção

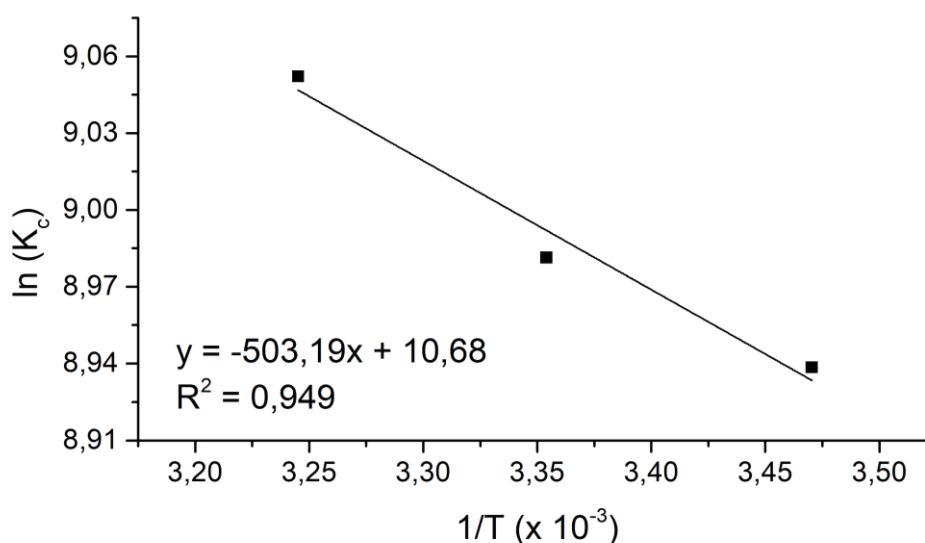
Para a avaliação das características termodinâmicas do processo de adsorção, a constante de equilíbrio ( $K_C$ ) foi calculada a partir do coeficiente de Langmuir ( $K_L$ ), para as três temperaturas estudadas. Por sua vez, a partir do gráfico  $\ln(K_C)$  versus  $1/T$  (FIGURA 36) e, também, por meio da regressão linear, obteve-se a equação de van't Hoff. Assim, os parâmetros termodinâmicos, resultantes do ajuste da reta de van't Hoff, foram calculados e são apresentados no Quadro 22.

Conforme apresentado nos Quadros 22 e 23, o aumento do valor da constante de equilíbrio termodinâmica ( $K_C$ ) em decorrência da elevação da temperatura, bem como o valor positivo da variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) indicam que a adsorção de N-



$\text{NH}_4^+$  caracteriza-se como processo endotérmico (XUE et al., 2019). Segundo Saha e Chowdhury (2011), em soluções aquosas, a adsorção do adsorvato ocorre apenas após a dessorção de moléculas de água previamente adsorvidas. Neste caso, é necessário que o íon amônio se desloque mais do que uma molécula de água para que ocorra a sua adsorção no biocarvão. Dessa forma, consumindo energia e caracterizando-se como processo endotérmico ( $\Delta H^\circ > 0$ ).

FIGURA 36 – EQUAÇÃO DE VAN'T HOFF PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA



FONTE: a autora (2020)

QUADRO 22 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA

Temperatura (K)	Equação de Van't Hoff	Kc	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
288,15	$y = -503.19x + 10,68$ $R^2 = 0,949$	7620,0	+ 4,184	+ 88,798	-21,847
298,15		7954,4			-22,735
308,15		8537,6			-23,623

FONTE: a autora (2020)

QUADRO 23 – CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA

Processo de adsorção	Características termodinâmicas	Este estudo
Endotérmico	$\Delta H^\circ$ (+)	+ 4,184
Afinidade entre o biocarvão e o íon amônio	$\Delta S^\circ$ (+)	+ 88,798
Viável e espontâneo	$\Delta G^\circ$ (-)	- 22,735*

Nota: \* valor médio para as três temperaturas (288K; 298K; 308K)

FONTE: a autora (2020)

Por sua vez, o valor positivo obtido para a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) reflete a afinidade entre o biocarvão e o íon amônio (SAHA e CHOWDHURY, 2011). Além disso, o valor positivo para  $\Delta S^\circ$  sugere maior aleatoriedade da interação na interface

sólido-líquido, com aumento do grau de liberdade do  $\text{NH}_4^+$  para substituir as moléculas de água do biocarvão (TRAN et al., 2016b). Este comportamento resulta em maior estabilidade e menor perda de íons  $\text{NH}_4^+$  para a solução (VITHANAGE et al., 2016).

Por outro lado, os valores negativos para a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indicam a viabilidade e a espontaneidade do processo de adsorção. O maior valor de  $\Delta G^\circ$ , em módulo, foi obtido para a temperatura de  $35^\circ\text{C}$  (308K), o que sugere que a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  é mais favorável em temperaturas mais elevadas (TAN et al., 2015; VITHANAGE et al., 2016). Este comportamento provavelmente ocorre devido à maior mobilidade dos íons amônio e à maior afinidade com o biocarvão em maiores temperaturas (SAHA e CHOWDHURY, 2011).

Adicionalmente, os parâmetros termodinâmicos podem fornecer informações sobre os mecanismos envolvidos no processo de adsorção. A relação de alguns dos parâmetros termodinâmicos com as interações físicas e químicas é apresentada por diversos autores (SAHA e CHOWDHURY, 2011; KIZITO et al., 2015; VITHANAGE et al., 2016; TRAN et al., 2016b). Segundo Tran e colaboradores (2016b), valores de  $\Delta G^\circ$  entre  $-20$  e  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  e entre  $-400$  e  $-80 \text{ kJ mol}^{-1}$  são relacionados à fisissorção e à quimissorção, respectivamente. Os valores obtidos para  $\Delta G^\circ$  foram intermediários aos dois intervalos, contudo, aproximam-se da faixa referente à fisissorção. Assim, de acordo com esta característica termodinâmica, a adsorção de  $\text{NH}_4^+$  seria predominantemente física ou, segundo Tran e colaboradores (2016b), poderia apresentar interações químicas menos intensas, devido à menor energia resultante em processos de adsorção envolvendo troca iônica.

Ao considerar as características termodinâmicas e os resultados dos experimentos realizados, é possível inferir que a adsorção de  $\text{NH}_4^+$  em biocarvão de casca de laranja pode ser atribuída a interações químicas. Assim, os mecanismos de adsorção predominantes envolvidos na remoção de  $\text{NH}_4^+$  incluiriam atração eletrostática e/ou troca iônica seguidas por complexação superficial (QUADRO 24), com interações entre os íons amônio e grupos funcionais na superfície do biocarvão.

QUADRO 24 – REPRESENTAÇÃO DOS MECANISMOS DE INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA E TROCA IÔNICA

Reações	Possíveis interações
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{ONH}_4 ; \text{R}-\text{C}-\text{O}^- + \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{R}-\text{C}-\text{ONH}_4$	atração eletrostática e complexação superficial
$\text{R}-\text{C}-\text{OK} + \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{R}-\text{C}-\text{ONH}_4 + \text{K}^+ ; \text{R}-\text{C}-\text{OH} + \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{R}-\text{C}-\text{ONH}_4 + \text{H}^+$	troca iônica e complexação superficial

FONTE: a autora (2020)

## 4.5 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

### 4.5.1 Caracterização dos lixiviados

Para avaliar a aplicabilidade do biocarvão de casca de laranja para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário, dois lixiviados com diferentes idades de maturação foram avaliados quanto à capacidade de adsorção e comparados com a solução padrão de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). O lixiviado de aterro velho é proveniente do Aterro Municipal de Curitiba, o qual teve suas atividades encerradas em 2010, enquanto o lixiviado de aterro com idade intermediária (ou novo), foi coletado em um aterro sanitário localizado no município de Fazenda Rio Grande, o qual está em operação desde 2010. A caracterização dos dois lixiviados é apresentada no Quadro 25 e comparada aos dados de Steiner-Ferreira (2014) e Baettker (2019).

QUADRO 25 – CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS

Parâmetro	Lixiviado do aterro velho		Lixiviado do aterro novo	
	Este estudo	Steiner-Ferreira (2014)	Este estudo	Baettker (2019)
pH	8,73 ± 0,01	8,8	8,84 ± 0,01	8,2 ± 0,1
N- $\text{NH}_4^+$ (mg L <sup>-1</sup> )	1274,4 ± 19,7	2387,7	3283,8 ± 122,2	2208,8 ± 1107,9
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	1324 ± 13	3063	4811 ± 69	5808 ± 2438
COD (mg L <sup>-1</sup> )	419,7 ± 2,4	538,1	1256,3 ± 2,3	1355,2 ± 621,3
K (mg L <sup>-1</sup> )	573,5 ± 33,8	-	1391,9 ± 45,5	-
Na (mg L <sup>-1</sup> )	605,8 ± 30,6	-	1525,6 ± 54,8	-
Ca (mg L <sup>-1</sup> )	22,2 ± 2,5	-	13,2 ± 0,8	-
Mg (mg L <sup>-1</sup> )	31,5 ± 1,7	-	100,2 ± 3,2	-
Fe (mg L <sup>-1</sup> )	3,74 ± 0,03	-	2,85 ± 0,13	24,08 ± 20,94
Zn (mg L <sup>-1</sup> )	0,13 ± 0,00	-	0,80 ± 0,02	0,81 ± 0,35
Cr (mg L <sup>-1</sup> )	0,10 ± 0,00	-	0,35 ± 0,02	0,28 ± 0,04
Cu (mg L <sup>-1</sup> )	0,005 ± 0,002	-	0,024 ± 0,002	0,04 ± 0,04
Cd (mg L <sup>-1</sup> )	nd	-	nd	nd
Pb (mg L <sup>-1</sup> )	nd	-	nd	0,01 ± 0,01

Nota: (nd) não detectado pelo equipamento; (-) dado não fornecido

FONTE: a autora (2020)

Como pode ser observado no Quadro 25, apesar da variabilidade e complexidade da composição do lixiviado, os dados obtidos neste estudo assemelham-se àqueles de outros pesquisadores, para os mesmos aterros sanitários. A diferença entre os valores é um pouco maior para o lixiviado mais antigo, o que pode estar relacionado à contínua estabilização das células do aterro após a análise realizada em 2014 (KJELDSEN et al., 2002).

De modo geral, os lixiviados utilizados nesta pesquisa apresentaram elevada concentração de nitrogênio amoniacal e pH básico. De acordo com McCarty (1964), a concentração elevada de nitrogênio amoniacal está associada à inibição e à

toxicidade dos microrganismos presentes nos sistemas de tratamento biológico de águas residuárias, em particular os componentes anaeróbios. Assim, reforça-se a necessidade de redução prévia da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  no lixiviado para tratamento biológico.

Ao comparar os lixiviados dos aterros com diferentes idades, observa-se que o lixiviado de aterro novo apresentou valor de pH ligeiramente superior ao do lixiviado de aterro velho. Contudo, ambas águas residuárias apresentaram pH superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do biocarvão de casca de laranja, o que seria favorável à adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ . Além disso, destaca-se a maior complexidade do lixiviado proveniente do aterro em operação desde 2010. Para aquele lixiviado, os valores obtidos, para a maioria dos parâmetros, são de 2 a 3 vezes maiores do que aqueles apresentados pelo lixiviado estabilizado. Adicionalmente, os dois lixiviados apresentam grande variedade e elevada concentração de cátions em suas composições (QUADRO 25), os quais podem competir com o íon amônio pelos sítios ativos do biocarvão.

#### 4.5.2 Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado em batelada

Após a realização dos experimentos de adsorção de nitrogênio amoniacal, os lixiviados de aterro sanitário foram novamente caracterizados. Os valores obtidos para os parâmetros analisados são apresentados no Quadro 26. Como pode ser observado, os ensaios de adsorção resultaram na alteração da concentração de diversos parâmetros, como por exemplo pH, DQO e metais.

QUADRO 26 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS LIXIVIADOS ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Parâmetro	Lixiviado de aterro mais antigo		Lixiviado de aterro mais recente	
	Antes da adsorção	Após a adsorção	Antes da adsorção	Após a adsorção
$\text{N-NH}_4^+$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1274,4 ± 19,7	927,9 ± 0,1	3283,8 ± 122,2	2796,3 ± 0,3
pH	8,73 ± 0,01	8,83 ± 0,09	8,84 ± 0,01	9,01 ± 0,06
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1324 ± 13	1499 ± 23	4811 ± 69	4615 ± 43
COD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	419,7 ± 2,4	-	1256,3 ± 2,3	-
K ( $\text{mg L}^{-1}$ )	573,5 ± 33,8	1268,6 ± 32,7	1391,9 ± 45,5	2131,9 ± 78,7
Na ( $\text{mg L}^{-1}$ )	605,8 ± 30,6	547,6 ± 13,6	1525,6 ± 54,8	1439,4 ± 35,2
Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ )	22,2 ± 2,5	5,1 ± 0,6	13,2 ± 0,8	23,8 ± 0,4
Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ )	31,5 ± 1,7	13,1 ± 0,7	100,2 ± 3,2	61,3 ± 2,0
Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3,7 ± 0,0	3,2 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,7 ± 0,0
Zn ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,13 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,80 ± 0,02	0,53 ± 0,01
Cr ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,101 ± 0,001	0,097 ± 0,002	0,348 ± 0,018	0,348 ± 0,003
Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,005 ± 0,002	0,009 ± 0,002	0,024 ± 0,002	0,024 ± 0,002
Cd ( $\text{mg L}^{-1}$ )	nd	nd	nd	nd
Pb ( $\text{mg L}^{-1}$ )	nd	nd	nd	nd

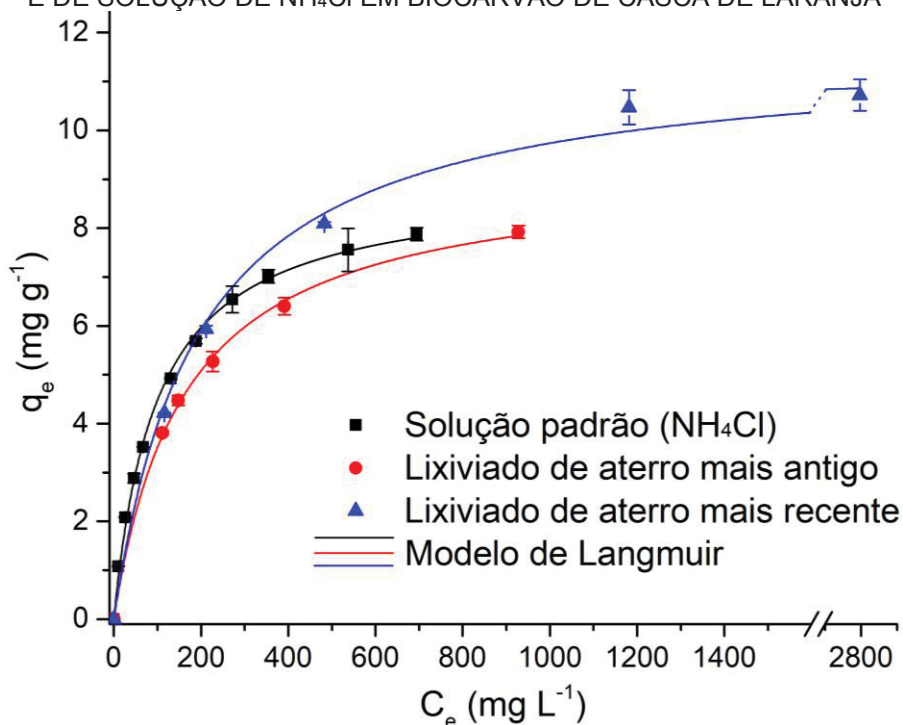
Nota: (nd) não detectado pelo equipamento; (-) dado não determinado

FONTE: a autora (2020)

Para o lixiviado de aterro novo, houve ligeira diminuição do valor da concentração de DQO, enquanto para o de aterro velho, houve ligeiro aumento. O aumento na concentração de DQO provavelmente está relacionado à solubilização de compostos originalmente presentes no biocarvão, os quais podem não ter sido completamente volatilizados na pirólise a 400°C. Por outro lado, ambos os lixiviados apresentaram redução na concentração da maioria das espécies metálicas analisadas. Este comportamento indica que a coexistência de cátions resultou na competição pelos sítios ativos na superfície do biocarvão devido ao mecanismo de troca iônica, identificado anteriormente. Por outro lado, houve aumento significativo na concentração de potássio (K) para os dois lixiviados após adsorção. Assim, é provável que este elemento, abundante na superfície do biocarvão, conforme identificado nos espectros de EDS (FIGURA 30), atue como trocador iônico na adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  pelo biocarvão (CUI et al., 2016).

Na Figura 37 são apresentadas as curvas de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  dos dois lixiviados e da solução padrão ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) em biocarvão de casca de laranja, a 25°C (298K). A equação de Langmuir foi ajustada aos dados experimentais.

FIGURA 37 – ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E DE SOLUÇÃO DE  $\text{NH}_4\text{Cl}$  EM BIOCARVÃO DE CASCA DE LARANJA



Nota: experimentos realizados em duplicata, utilizando agitador orbital (100 rpm; 25°C; 24h). Frascos com 2g de biocarvão e 50 mL de lixiviado. O lixiviado do aterro velho ( $\text{pH}_{\text{INICIAL}} = 8,7$ ) foi diluído nas proporções 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5. O lixiviado do aterro novo ( $\text{pH}_{\text{INICIAL}} = 8,8$ ) foi diluído nas proporções 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 e 1:12. Os biocarvões (BC400B\_3M) foram ativados com solução 3M KOH (razão 1:5)

FONTE: a autora (2020)

Os demais parâmetros do modelo são apresentados no Quadro 27. As informações apresentadas no Quadro 27 permitem afirmar que as isotermas são do tipo favorável. Entretanto, houve diminuição da afinidade entre os íons amônio e o biocarvão, representada pela constante de Langmuir ( $K_L$ ) (TRAN et al., 2017). O valor de  $K_L$  reduziu de 0,0102 (solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) para 0,0061 (lixiviado de aterro velho) e para 0,0052 (lixiviado de aterro novo), e pode estar associada a maior complexidade do efluente do aterro em operação.

QUADRO 27 – PARÂMETROS DO MODELO DE LANGMUIR PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO E SOLUÇÃO SINTÉTICA EM BIOCARVÃO

Solução	Parâmetros	25°C (298K)
Padrão	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	8,885
	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,010
	$R^2$	0,998
Lixiviado de aterro velho	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	9,222
	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,006
	$R^2$	0,999
Lixiviado de aterro novo	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	11,611
	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,005
	$R^2$	0,996

FONTE: a autora (2020)

Por outro lado, foi observado que a capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal pelo biocarvão foi maior para os lixiviados do que para a solução padrão, com destaque para o lixiviado de aterro novo, cujo valor para a capacidade máxima teórica de adsorção foi de  $11,61 \text{ mg g}^{-1}$ . Este comportamento pode estar relacionado ao pH inicial de cada solução, tendo em vista que este parâmetro influencia a atividade da superfície do material adsorvente e a presença de íons  $\text{H}^+$ , sendo um dos fatores mais significativos em processos de adsorção (LI et al., 2019).

O valor do pH inicial da solução padrão foi de 6,5, enquanto os valores dos lixiviados dos aterros velho e novo foram de 8,73 e 8,84, respectivamente. Assim, o lixiviado do aterro novo, além de apresentar  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , possui o valor de pH mais próximo de 9. O valor de  $\text{pH}_{\text{INICIAL}}$  igual a 9 foi o que resultou em maior capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$ , quando avaliado o efeito do  $\text{pH}_{\text{INICIAL}}$  da solução ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) no processo de adsorção (FIGURA 33). Dessa forma, o pH pode ter aumentado a disponibilidade de sítios ativos e a desprotonação de grupos funcionais, favorecendo a atração eletrostática (TAN et al., 2015; OMRl et al., 2016). Adicionalmente, as capacidades máximas de adsorção encontradas para os lixiviados avaliados assemelham-se aos valores encontrados por outros autores, que trabalharam com

lixiviado de aterro sanitário e outros materiais adsorventes (HALIM et al., 2010; FEITOSA et al., 2019), conforme apresentado no Quadro 28.

QUADRO 28 – ADSORÇÃO EM BATELADA DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO EM MATERIAIS ADSORVENTES

Parâmetro	Este estudo		Feitosa et al. (2019)	Halim et al. (2010)
	Lixiviado de aterro velho	Lixiviado de aterro novo	Lixiviado – Rio de Janeiro/Brasil	Lixiviado – Penang/Malásia
Adsorvente	BC400B_3M	BC400B_3M	Biocarvão de casca de laranja	Carvão ativado comercial
pH	8,73 ± 0,01	8,84 ± 0,01	8,1	8,29
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	1324,4 ± 12,6	4811,1 ± 68,5	4498,0	2338,3
COD (mg L <sup>-1</sup> )	419,7 ± 2,4	1256,3 ± 2,3	2769,0	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	1274,4 ± 19,7	3283,8 ± 122,2	1770,0	1891,0
q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )*	9,222	11,611	8,197	6,079

Nota: (\*) a partir do modelo de Langmuir

FONTE: a autora (2020)

Assim, o biocarvão de casca de laranja pode ser visto como alternativa eficiente e de baixo custo para a remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de soluções aquosas, inclusive de soluções complexas como o lixiviado de aterro sanitário. Além disso, o uso do biocarvão como material adsorvente possibilita a recuperação e reutilização do adsorvato, o qual pode ser utilizado como fonte de nitrogênio para a fertilização de solos e plantas.

## 4.6 RETORNO DO BIOCARVÃO AO SOLO

### 4.6.1 Biocarvões utilizados no experimento

Visando avaliar a aplicabilidade do biocarvão de casca de laranja como fertilizante nitrogenado, foram selecionados os biocarvões, com e sem ativação, que apresentaram a maior capacidade de adsorção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. O BC400 (biocarvão granular pirolisado a 400°C) foi utilizado sem posteriores modificações, enquanto o BC400B\_3M (biocarvão granular pirolisado a 400°C e ativado com solução 3M KOH) foi submetido à adsorção de nitrogênio amoniacal, conforme descrito anteriormente. A concentração estimada de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvida pelo BC400B\_3M, a partir de solução padrão de NH<sub>4</sub>Cl, foi de 8,31 mg N g<sup>-1</sup>. Assim, os biocarvões BC400 e BC400B\_3M foram incorporados ao solo, previamente corrigido e adubado, em diferentes proporções.

A descrição dos 7 tratamentos realizados, assim como a concentração estimada de nitrogênio presente em cada um dos tratamentos é apresentada no Quadro 29.

QUADRO 29 – DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS UTILIZADOS (DOSES DE BIOCARVÃO E DE NITROGÊNIO EQUIVALENTES)

Tratamento	Descrição*	Produto (g vaso <sup>-1**</sup> )	Produto (g L <sup>-1</sup> )	N (mg vaso <sup>-1</sup> )	N (mg L <sup>-1</sup> )
A	Apenas solo	0	0	0	0
B	BC400	8	20	0	0
C	BC400B_3M	2	5	16,62	41,55
D	BC400B_3M	4	10	33,24	83,1
E	BC400B_3M	8	20	66,48	166,2
F	BC400B_3M	12	30	99,72	249,3
G	Ureia	0,142	0,355	64	160

Nota: \*BC400 - biocarvão granular pirolisado a 400°C; BC400B\_3M - biocarvão granular pirolisado a 400°C, ativado com solução 3M KOH (1:5) e submetido à adsorção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; \*\*vaso com volume útil de solo de 400 mL

FONTE: a autora (2020)

#### 4.6.2 Avaliação do biocarvão como fertilizante nitrogenado

O uso do biocarvão como fertilizante nitrogenado foi avaliado a partir de uma série de parâmetros. Os parâmetros para os 7 tratamentos realizados, em valores médios por vaso, são apresentados no Quadro 30.

QUADRO 30 – RESUMO DOS PARÂMETROS AVALIADOS EM PLANTAS DE RÚCULA DE ACORDO COM TRATAMENTOS COM BIOCARVÃO

Parâmetro	Tratamentos – valores médios por vaso						
	A	B	C	D	E	F	G
N (mg L <sup>-1</sup> )	0	0	41,55	83,1	166,2	249,3	160
Altura (cm)	9,4 ± 0,3	9,4 ± 0,8	10,0 ± 0,3	11,1 ± 1,1	11,1 ± 0,9	9,7 ± 2,1	11,7 ± 0,7
NF	52,8 ± 1,8	43,6 ± 2,3	57,0 ± 4,7	56,6 ± 8,1	38,7 ± 1,7	38,3 ± 6,2	54,8 ± 6,5
LMF (cm)	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,2	2,4 ± 0,2	2,7 ± 0,3	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,3	3,1 ± 0,2
CMF (cm)	7,4 ± 0,2	6,3 ± 0,4	8,6 ± 0,8	9,5 ± 1,1	11,9 ± 0,6	11,2 ± 1,5	10,9 ± 0,8
MFPA (g)	6,5 ± 0,9	4,3 ± 1,0	10,2 ± 2,0	10,6 ± 2,7	9,8 ± 1,3	10,3 ± 2,0	10,6 ± 3,2
MFR (g)	1,6 ± 0,3	1,1 ± 0,8	2,3 ± 0,1	1,9 ± 0,5	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,3	2,4 ± 0,8
MSPA (g)	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,2	1,6 ± 0,3
MSR (g)	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,4 ± 0,1
Cor	RO e VC	RO e VC	RO e VC	RO e VC	VC e AM	VC e AM	VE e AM
NHF	4,3 ± 1,6	1,8 ± 1,3	5,0 ± 1,4	4,3 ± 3,3	NA	NA	0,9 ± 1,0
AHF (cm)	17,9 ± 4,2	10,6 ± 6,8	18,5 ± 4,1	17,0 ± 10,9	NA	NA	8,4 ± 8,7

Nota: NF – número de folhas; LMF – largura da maior folha; CMF – comprimento da maior folha; MFPA – massa fresca da parte aérea; MFR – massa fresca das raízes; MSPA – massa seca da parte aérea; MSR – massa seca das raízes; RO – roxo; VC – verde claro; AM – amarelado; VE – verde escuro; NHF – número de hastas florais; AHF – altura da haste floral; NA – não apresentou

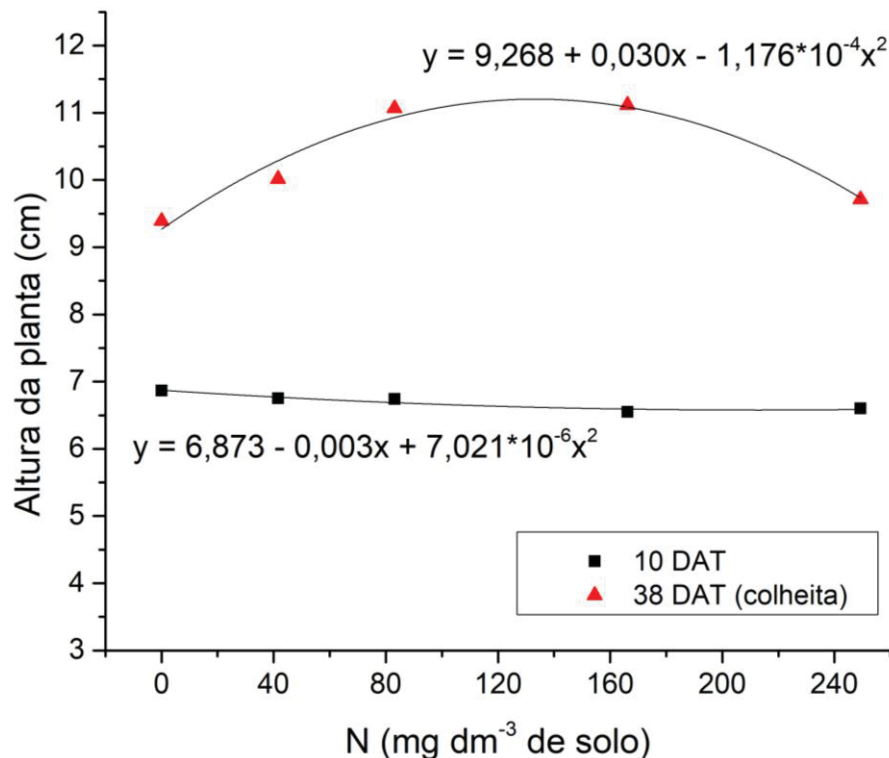
FONTE: a autora (2020)

Para avaliar o efeito da aplicação de diferentes doses de biocarvão nitrogenado no crescimento das plantas, os tratamentos C a F foram comparados ao tratamento A (controle, N = 0). A regressão foi realizada para as datas referentes aos 10 e 38 dias (colheita) após o transplântio (DAT) das mudas. Conforme apresentado na Figura 38, as regressões para as duas datas foram de segunda ordem. Para o primeiro período, praticamente não houve variação de altura entre as plantas. No segundo período, é possível observar aumento do crescimento das plantas, com o



máximo obtido na dose de 127,6 mg N dm<sup>-3</sup>. Esta dose foi aplicada com 15,4 g de biocarvão por dm<sup>-3</sup> ou 6,1 g de biocarvão por vaso. Ao considerar uma incorporação do produto a 0,2 m de profundidade no solo, normalmente realizada pelos produtores da hortaliça, a dose é equivalente a 30,7 t ha<sup>-1</sup>. Contudo, doses maiores resultaram em diminuição da altura das plantas. Comportamento similar foi observado por Gonzaga e colaboradores (2018) ao avaliar o efeito da aplicação de biocarvão de diferentes matrizes no crescimento de plantas de milho. Segundo os autores, elevadas doses de biocarvão podem estar associadas à diminuição da disponibilidade de nutrientes e possível toxicidade, em decorrência do aumento da alcalinidade do solo. Vale destacar que houve a necessidade do descarte de 1 vaso de cada repetição do tratamento F devido ao precário desenvolvimento das plantas. Além das justificativas trazidas por Gonzaga e colaboradores (2018), é possível que o biocarvão tenha retido excessivamente a água proveniente da irrigação.

FIGURA 38 – EFEITO DE DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADAS COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NA ALTURA DE PLANTAS DE RÚCULA AOS 10 E 38 (COLHEITA) DIAS APÓS O TRANSPLANTIO (DAT) DAS MUDAS

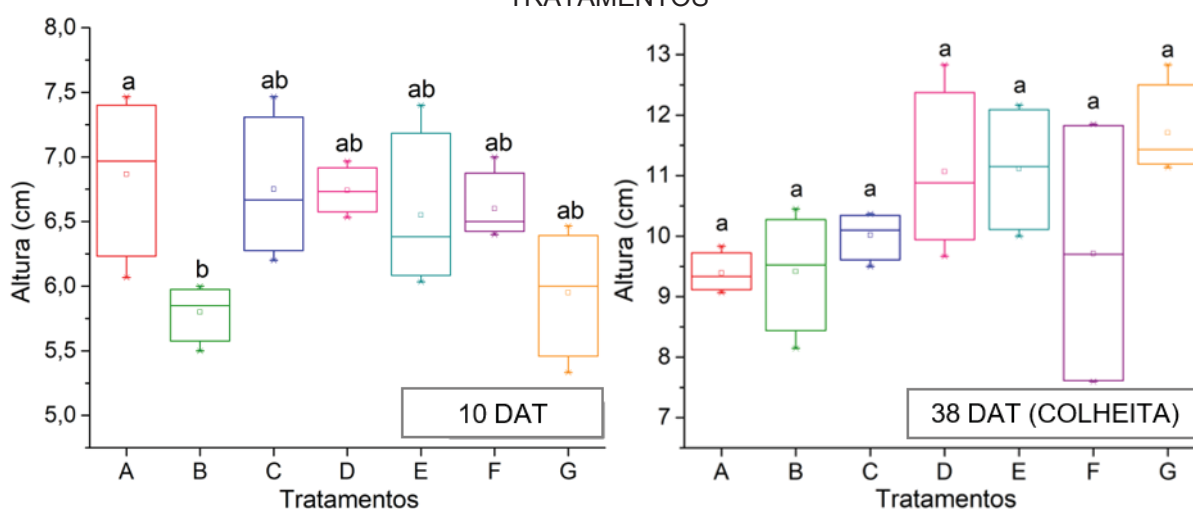


FONTE: a autora (2020)

A distribuição das alturas das plantas e a significância estatística das diferenças entre os 7 tratamentos avaliados são apresentadas na Figura 39. Para a data da colheita, apesar da variabilidade entre os dados de altura e da tendência de crescimento, observada a partir da regressão quadrática, não houve diferença

significativa entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ). Ao avaliar os valores de altura medidos no décimo DAT das mudas, identificou-se diferença significativa apenas entre os tratamentos A ( $6,9 \pm 0,5$  cm) e B ( $5,8 \pm 0,2$  cm). Contudo, tanto o tratamento A quanto o B, assemelham-se estatisticamente aos demais tratamentos. Esse efeito negativo do biocarvão no crescimento inicial das plantas pode indicar a competição do produto com as plantas pelo N disponível no solo, uma vez que o biocarvão tem capacidade de adsorção deste nutriente.

FIGURA 39 – ALTURA DAS PLANTAS AOS 10 E 38 DAT (COLHEITA) PARA OS SETE TRATAMENTOS



Nota: letras diferentes, acima das colunas, indicam diferença significativa entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ). Média e desvio padrão das 4 repetições. A avaliação estatística foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA) e de testes de diferença mínima significativa entre as médias (Tukey)

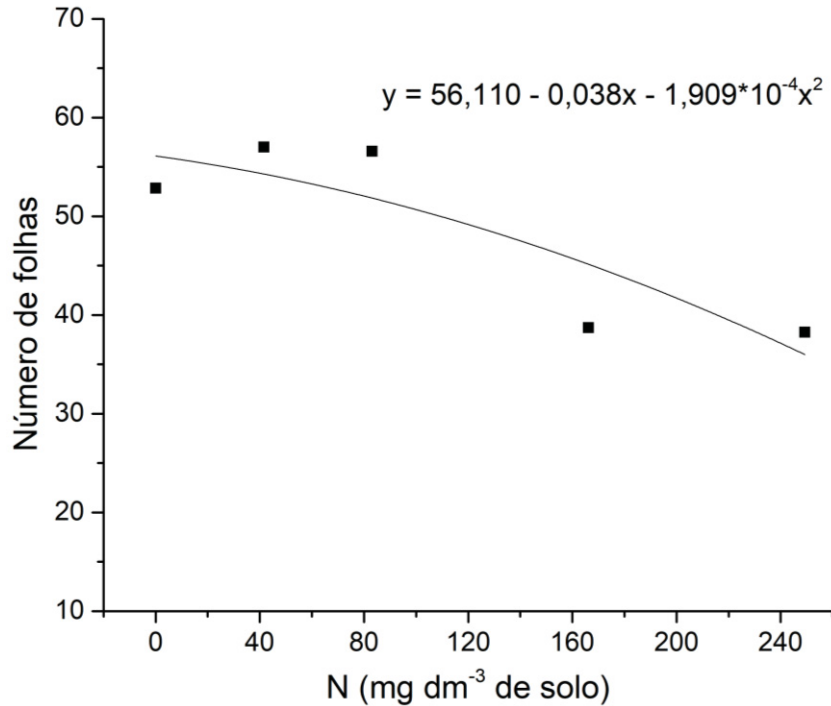
FONTE: a autora (2020)

Conforme apresentado na Figura 40, as doses de  $41,55 \text{ mg N L}^{-1}$  e  $83,1 \text{ mg N L}^{-1}$ , representadas pelos tratamentos C ( $57,0 \pm 4,7$ ) e D ( $56,6 \pm 8,1$ ), respectivamente, resultaram em aumento no número de folhas por planta quando comparadas à dose 0 (tratamento A =  $52,8 \pm 1,8$ ). Entretanto, posteriores aumentos na dose de N (tratamento E e F) resultaram em decréscimo no número de folhas. Ao considerar a análise por regressão quadrática, observou-se que a DMET foi de  $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$  de N (biocarvão –  $1,2 \text{ g dm}^{-3}$ ;  $0,5 \text{ g vaso}^{-1}$ ), equivalente à incorporação de  $2,4 \text{ t ha}^{-1}$  de biocarvão em  $0,2 \text{ m}$  de solo.

A variação do número de folhas para os sete tratamentos é apresentada na Figura 41. É possível observar que a diminuição do número de folhas por planta ocasionada pelos tratamentos E ( $38,7 \pm 1,7$ ) e F ( $38,3 \pm 6,2$ ) foi significativa estatisticamente. Os valores obtidos por esses tratamentos se assemelharam apenas ao tratamento B ( $43,6 \pm 2,3$ ), no qual foi utilizado biocarvão sem nitrogênio. Assim, é

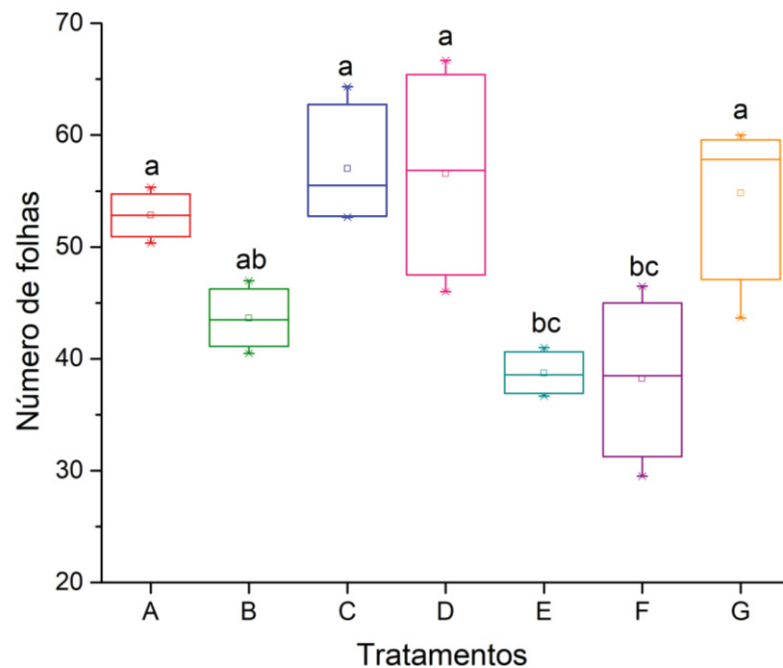
possível aferir que tanto a aplicação de biocarvão não nitrogenado, quanto o uso de elevadas doses de biocarvão nitrogenado foram prejudiciais ao número de folhas acima de 0,5 cm.

FIGURA 40 – EFEITO DAS DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADO COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NO NÚMERO DE FOLHAS MAIORES QUE 0,5 cm POR PLANTA



FONTE: a autora (2020)

FIGURA 41 – NÚMERO DE FOLHAS POR PLANTA PARA OS SETE TRATAMENTOS

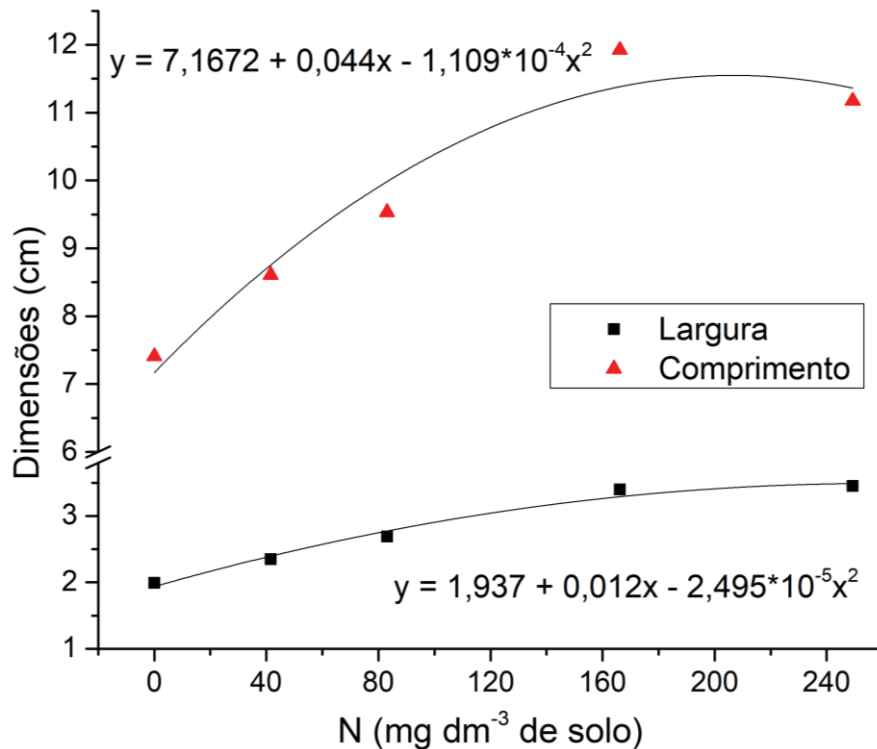


Nota: letras diferentes, acima das colunas, indicam diferença significativa entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ). Média e desvio padrão das 4 repetições. A avaliação estatística foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA) e de testes de diferença mínima significativa entre as médias (Tukey)

FONTE: a autora (2020)

Em contrapartida, o aumento da dose de biocarvão nitrogenado resultou em folhas com maior área folicular (FIGURA 42). Os tratamentos E e F apresentaram comportamento semelhante em relação à largura de folha. Enquanto para o comprimento da maior folha, o tratamento F resultou em ligeiro declínio ao ser comparado com às médias obtidas pelo tratamento E. Para a largura da folha, a dose de máxima eficiência técnica (DMET) foi de 240,5 mg N dm<sup>-3</sup>, correspondente a 28,9 g de biocarvão por dm<sup>-3</sup> ou 11,6 g de biocarvão por vaso. Esta dose é equivalente a 57,9 t de biocarvão por ha, ao considerar altura de solo de 0,2 m. Por sua vez, para o comprimento de maior folha, a DMET foi de 198,4 mg N dm<sup>-3</sup> (biocarvão – 23,9 g dm<sup>-3</sup>; 9,6 g vaso<sup>-1</sup>), o que equivale à incorporação de 47,7 t ha<sup>-1</sup> de biocarvão no solo.

FIGURA 42 – EFEITO DAS DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADAS COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NAS DIMENSÕES DA MAIOR FOLHA POR PLANTA

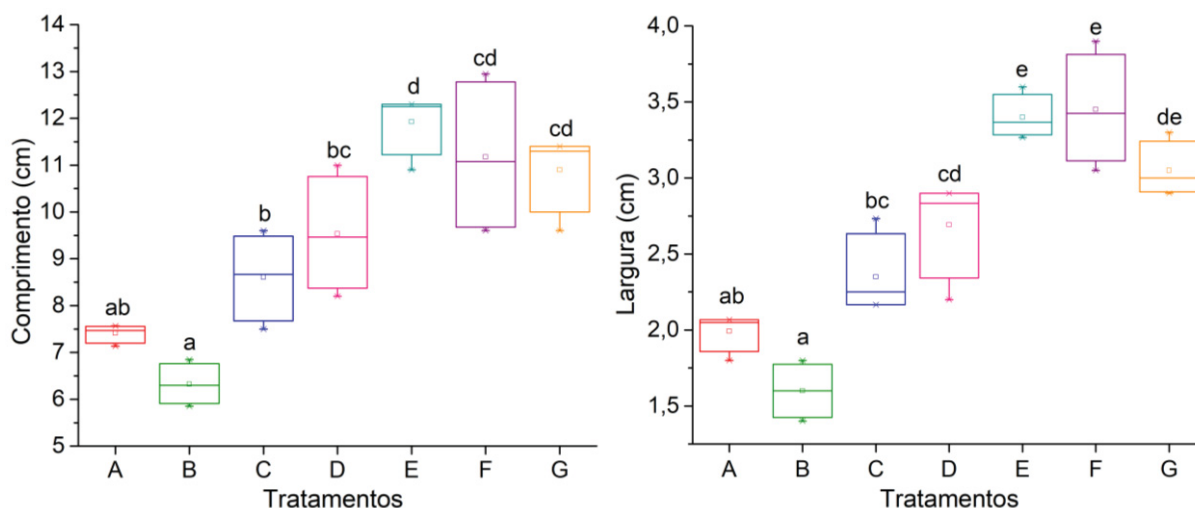


FONTE: a autora (2020)

Conforme apresentado na Figura 43, o comprimento e a largura da maior folha para os tratamentos E (11,9 ± 0,6 cm; 3,4 ± 0,1 cm) e F (11,2 ± 1,5 cm; 3,5 ± 0,3 cm) foram significativamente superiores aos obtidos pelos tratamentos A (7,4 ± 0,2 cm; 2,0 ± 0,1 cm) a D (9,5 ± 1,1 cm; 2,7 ± 0,3 cm), e equivaleram aos valores obtidos pelo tratamento com ureia (G = 10,9 ± 0,8 cm; 3,1 ± 0,2 cm). De acordo com Grangeiro e colaboradores (2011) e Silva (2017), a rúcula apresenta ciclo curto, caracterizado por

crescimento inicial lento e elevada demanda nutricional ao se aproximar do final do ciclo, período associado à máxima área foliar.

FIGURA 43 – DIMENSÕES DA MAIOR FOLHA (COMPRIMENTO E LARGURA) DAS PLANTAS PARA OS SETE TRATAMENTOS



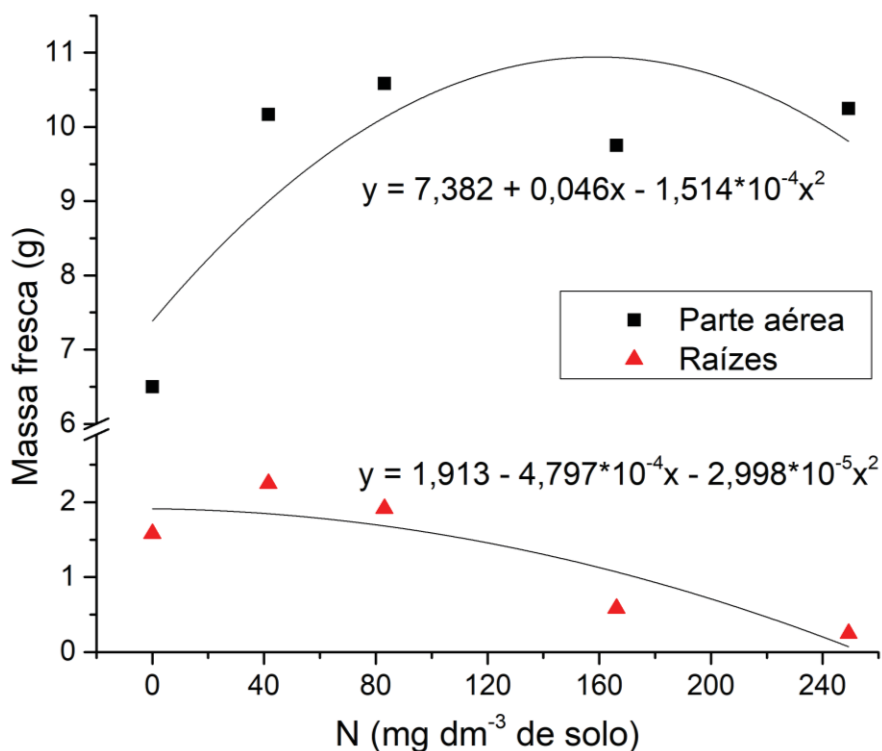
Nota: letras diferentes, acima das colunas, indicam diferença significativa entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ). Média e desvio padrão das 4 repetições. A avaliação estatística foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA) e de testes de diferença mínima significativa entre as médias (Tukey)

FONTE: a autora (2020)

Conforme discutido anteriormente, as maiores doses de biocarvão podem ter resultado em competição pelos nutrientes do solo e retenção demasiada de água ao início do ciclo. Contudo, tendo em vista as maiores dimensões foliares, os tratamentos E e F foram capazes de fornecer os nutrientes exigidos ao final do ciclo, equivalendo-se ao tratamento convencional.

O efeito de diferentes doses de biocarvão nitrogenado na massa fresca da parte aérea e das raízes das plantas, em comparação ao tratamento A ( $N = 0$ ), é apresentado na Figura 44. As menores doses de biocarvão proporcionaram maiores valores médios de massa fresca da parte aérea do que o tratamento sem biocarvão (A). Posteriores aumentos na dose de biocarvão resultaram em ligeiro declínio de massa, porém, com valores superiores ao tratamento A. A DMET, para este parâmetro, foi de  $151,9 \text{ mg N dm}^{-3}$  (biocarvão –  $18,3 \text{ g dm}^{-3}$ ;  $7,3 \text{ g vaso}^{-1}$ ), correspondente a  $36,6 \text{ t}$  de biocarvão por ha ( $h_{\text{SOLO}} = 0,2 \text{ m}$ ). Por outro lado, os tratamentos com biocarvão resultaram em diminuição dos valores de massa fresca das raízes em comparação ao proporcionado pelo tratamento sem biocarvão. Neste caso, a DMET obtida a partir da regressão quadrática resultou em valor negativo, indicando que os tratamentos com biocarvão foram desfavoráveis.

FIGURA 44 – EFEITO DAS DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADAS COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NA MASSA FRESCA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES POR PLANTA



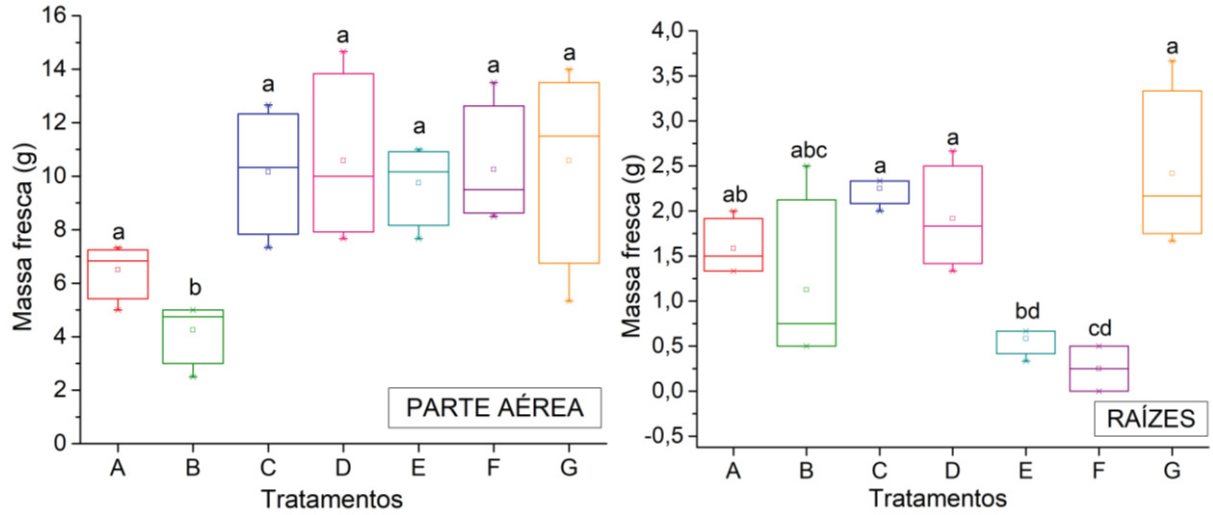
FONTE: a autora (2020)

Na Figura 45 são apresentadas as distribuições de massa fresca da parte aérea e das raízes das rúculas para os 7 tratamentos. Em relação à massa da parte aérea, é possível observar que não houve diferença significativa entre os tratamentos com biocarvão nitrogenado e os tratamentos controle A (solo;  $6,5 \pm 0,9$  g) e G (ureia;  $10,6 \pm 3,2$  g). Contudo, o tratamento com biocarvão sem nitrogênio (B =  $4,3 \pm 1,0$  g) apresentou desempenho inferior aos demais. Para as raízes, destaca-se o menor valor em massa fresca obtida pelos tratamentos E ( $0,6 \pm 0,1$  g) e F ( $0,3 \pm 0,3$  g). Conforme abordado anteriormente, é possível que elevadas doses de biocarvão nitrogenado resultem em intoxicação das raízes e em competição por nutrientes nos períodos iniciais do ciclo de vida das plantas.

O efeito de diferentes doses de biocarvão nitrogenado na massa seca das plantas é apresentado na Figura 46. Como pode ser observado, as menores doses de biocarvão nitrogenado, tratamentos C e D, resultaram em aumento da massa seca da parte aérea e das raízes das plantas em relação à dose 0 (A;  $1,4 \pm 0,1$  g;  $0,3 \pm 0,0$  g). Por outro lado, destaca-se a redução em massa apresentado pelas maiores doses, tratamentos E e F. Para a massa seca da parte aérea, a DMET foi de  $53,6$  mg N dm<sup>-3</sup> (biocarvão –  $6,5$  g dm<sup>-3</sup>;  $2,6$  g vaso<sup>-1</sup>), enquanto para a massa seca das raízes a

DMET foi de 37,3 mg N dm<sup>-3</sup> (biocarvão – 4,5 g dm<sup>-3</sup>; 1,8 g vaso<sup>-1</sup>). Estas doses são equivalentes a 12,9 (parte aérea) e 9,0 (raízes) t de biocarvão por ha, ao considerar altura de solo de 0,2 m.

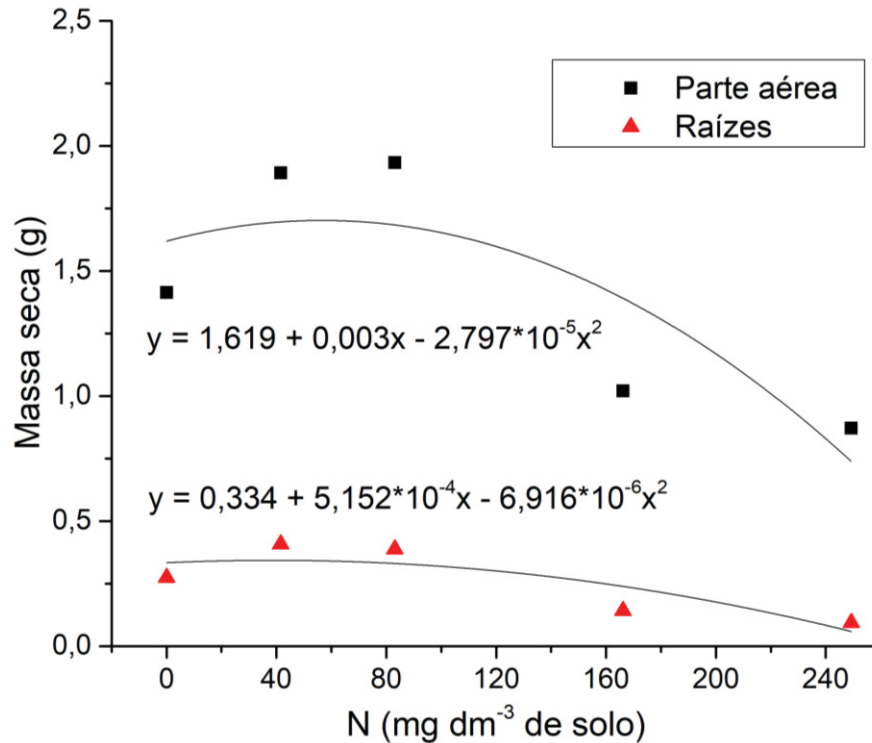
FIGURA 45 – MASSA FRESCA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES DAS PLANTAS PARA OS SETE TRATAMENTOS



Nota: letras diferentes, acima das colunas, indicam diferença significativa entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ). Média e desvio padrão das 4 repetições. A avaliação estatística foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA) e de testes de diferença mínima significativa entre as médias (Tukey)

FONTE: a autora (2020)

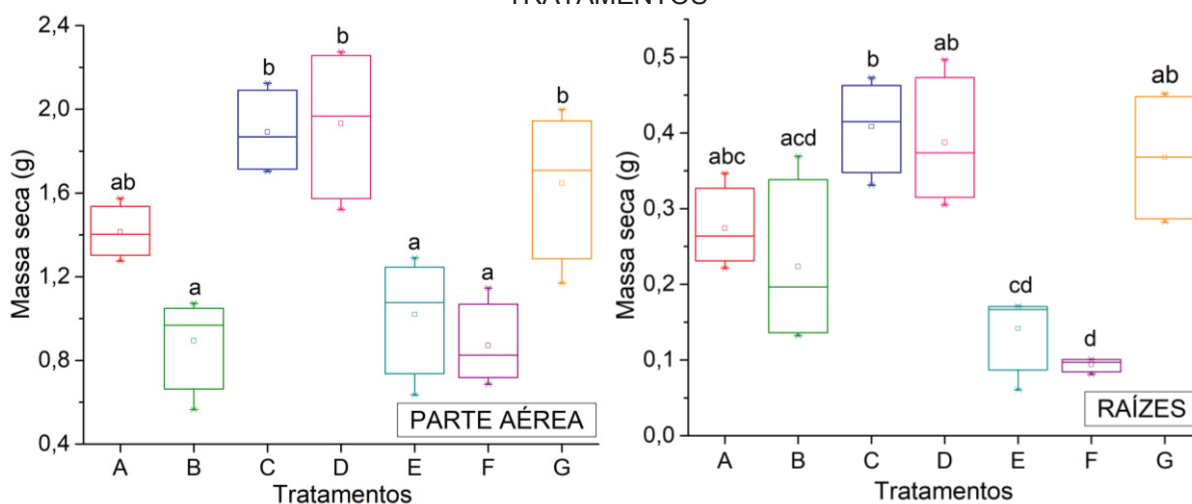
FIGURA 46 – EFEITO DAS DOSES DE NITROGÊNIO, APLICADAS COMO BIOCARVÃO ATIVADO, NA MASSA SECA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES POR PLANTA



FONTE: a autora (2020)

Na Figura 47 é apresentada a avaliação estatística das diferenças entre as massas secas da parte aérea e das raízes obtidas pelos 7 tratamentos realizados. Para a parte aérea, é possível observar que os tratamentos com as menores doses de biocarvão nitrogenado (C =  $1,9 \pm 0,2$  g e D =  $1,9 \pm 0,3$  g) e o tratamento com ureia (G =  $1,6 \pm 0,3$  g) resultaram em massa seca significativamente maior do que os tratamentos com as maiores doses (E =  $1,0 \pm 0,2$  g e F =  $0,9 \pm 0,2$  g) e do que o tratamento com biocarvão sem nitrogênio (B =  $0,9 \pm 0,2$  g). Em relação às raízes, foi observado comportamento similar ao obtido para a avaliação de massa fresca, com os tratamentos E ( $0,1 \pm 0,0$  g) e F ( $0,1 \pm 0,0$  g) resultando em desempenho inferior.

FIGURA 47 – MASSA SECA DA PARTE AÉREA E DAS RAÍZES DAS PLANTAS PARA OS SETE TRATAMENTOS



Nota: letras diferentes, acima das colunas, indicam diferença significativa entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ). Média e desvio padrão das 4 repetições. A avaliação estatística foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA) e de testes de diferença mínima significativa entre as médias (Tukey)

FONTE: a autora (2020)

As doses de máxima eficiência obtidas para os parâmetros avaliados são apresentadas resumidamente no Quadro 31. Como é possível observar, as doses altas de biocarvão, semelhantes aos tratamentos E e F, estão associadas ao maior desenvolvimento de área foliar. Por outro lado, doses baixas de biocarvão favoreceram o número de folhas por planta e o desenvolvimento de massa seca, tanto da parte aérea, quanto das raízes. Além disso, para a massa fresca das raízes, os tratamentos com biocarvão mostraram-se ineficientes, provavelmente devido à intoxicação das raízes e à competição por nutrientes nos períodos iniciais do ciclo de vida das plantas, conforme abordado anteriormente. Para a altura e a massa fresca da parte aérea, doses intermediárias de biocarvão (entre 4 e 8 g vaso<sup>-1</sup>) resultaram nas maiores eficiências. O mesmo foi observado em relação à avaliação da média



entre as doses de máxima eficiência dos diferentes parâmetros, obtendo-se valor equivalente a 4,9 g de biocarvão por vaso.

QUADRO 31 – RESUMO DAS DOSES DE MÁXIMA EFICIÊNCIA TÉCNICA PARA OS PARÂMETROS AVALIADOS EM PLANTAS DE RÚCULA

Parâmetro	DMET (mg dm <sup>-3</sup> N)	D <sub>BIOCARVÃO</sub> (g dm <sup>-3</sup> )	D <sub>BIOCARVÃO</sub> (g vaso <sup>-1</sup> )*	D <sub>BIOCARVÃO</sub> (t ha <sup>-1</sup> )**
Altura (cm)	127,6	15,4	6,1	30,7
NF	10,0	1,2	0,5	2,4
CMF (cm)	198,4	23,9	9,6	47,7
LMF (cm)	240,5	29,0	11,6	57,9
MFPA (g)	151,9	18,3	7,3	36,6
MFR (g)	-8,0	-1,0	-0,4	-1,9
MSPA (g)	53,6	6,5	2,6	12,9
MSR (g)	37,3	4,5	1,8	9,0
Média	101,4	12,2	4,9	24,4

Nota: NF – número de folhas; LMF – largura da maior folha; CMF – comprimento da maior folha; MFPA – massa fresca da parte aérea; MFR – massa fresca das raízes; MSPA – massa seca da parte aérea; MSR – massa seca das raízes; DMET – dose de máxima eficiência técnica; D<sub>BIOCARVÃO</sub> – dose de biocarvão; \*vaso com volume útil de solo de 400 mL; \*\*altura de solo de 0,2 m

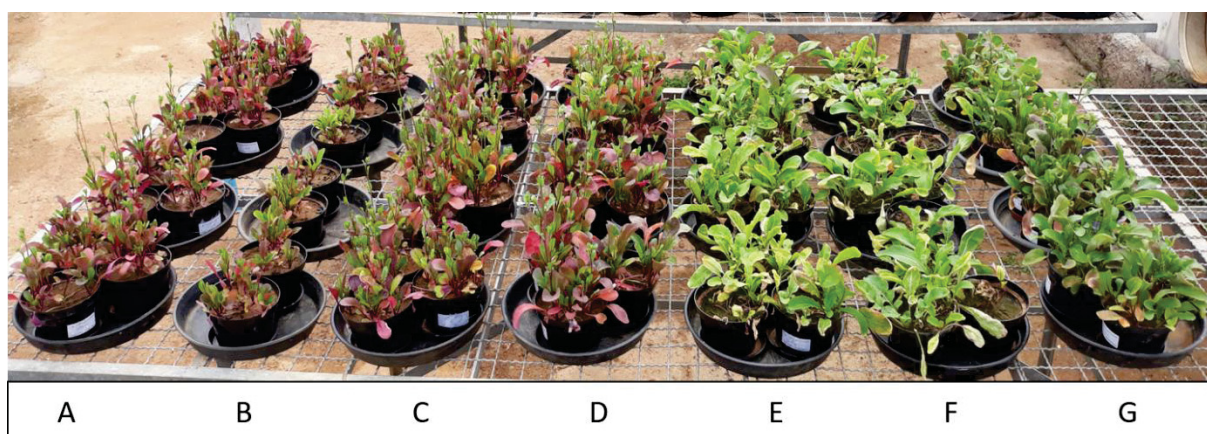
FONTE: a autora (2020)

A avaliação do efeito dos diferentes tratamentos na coloração das plantas foi realizada por percepção visual. Como pode ser observado na Figura 48, há predominância da cor roxa para as folhas de rúcula dos tratamentos A a D. Por outro lado, apesar de os tratamentos E e F terem resultado em prejuízo para as plantas em relação a alguns parâmetros mencionados anteriormente, é possível observar que estes tratamentos resultaram em folhas com predominância da cor verde claro. Dessa forma, os tratamentos com maiores doses de biocarvão nitrogenado foram aqueles que proporcionaram coloração mais semelhante à esperada, a qual foi obtida somente pelo tratamento com ureia (verde escuro). Segundo Silva (2017), o nitrogênio é um dos principais nutrientes responsáveis pela capacidade fotossintética da rúcula, sendo então, associado à permanência da coloração verde nas folhas por mais tempo. Assim, é provável que os tratamentos com maiores doses de biocarvão nitrogenado tenham, de fato, possibilitado fornecimento de nitrogênio para as plantas. Contudo, para a comprovação e quantificação do teor assimilado pelas plantas seria necessário o uso de técnicas quantitativas, como a análise elementar.

Adicionalmente, é possível avaliar o efeito do biocarvão como fertilizante nitrogenado a partir da comparação entre os tratamentos B e E. Como apresentado anteriormente (QUADRO 29), os vasos do tratamento B receberam 8g do BC400, biocarvão não ativado e não submetido à adsorção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Por sua vez, para o tratamento E, a relação (massa/volume) também foi de 8g por vaso, porém com

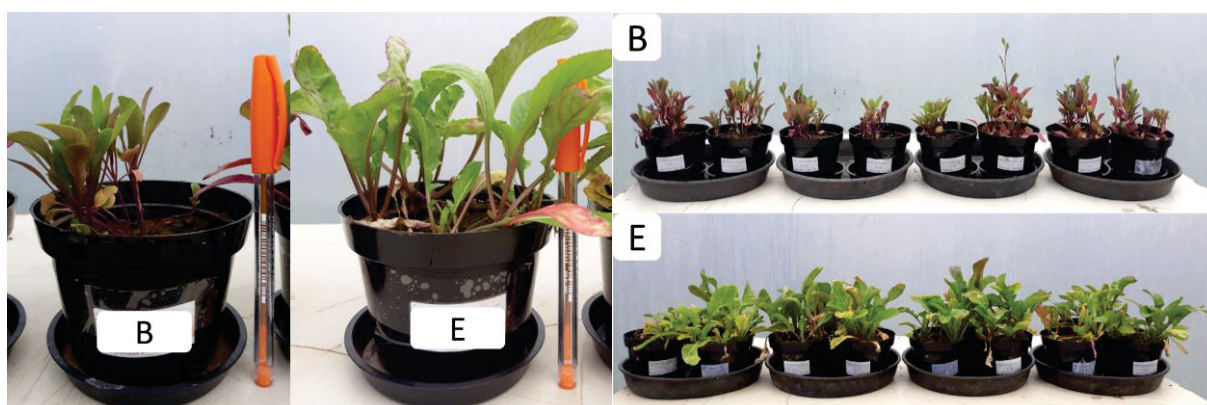
utilização do BC400B\_3M, biocarvão ativado com 3M KOH e submetido à adsorção de  $N-NH_4^+$ . Tendo como estimativa a capacidade de adsorção de  $8,31 \text{ mg N g}^{-1}$  obtida pelo BC400B\_3M, o tratamento E representaria uma dose de  $166,2 \text{ mg N L}^{-1}$  (40,0 t de biocarvão por ha de solo), equivalente à dose de adubação recomendada de  $160 \text{ mg N L}^{-1}$ . Ao comparar os dois tratamentos, pode-se afirmar que o tratamento E apresentou desempenho significativamente superior ao tratamento B em relação aos parâmetros de comprimento ( $E = 11,9 \pm 0,6 \text{ cm}$ ;  $B = 6,3 \pm 0,4 \text{ cm}$ ) e largura ( $E = 3,4 \pm 0,1 \text{ cm}$ ;  $B = 1,6 \pm 0,2 \text{ cm}$ ) da maior folha e de massa fresca da parte aérea ( $E = 9,8 \pm 1,3 \text{ g}$ ;  $B = 4,3 \pm 1,0 \text{ g}$ ). Além disso, foi possível observar maior predominância de folhas verdes para o tratamento E (FIGURA 49). Em relação aos demais parâmetros avaliados, não foi observada diferença significativa entre os dois tratamentos.

FIGURA 48 – EFEITO DOS SETE TRATAMENTOS NA COLORAÇÃO DAS PLANTAS



FONTE: a autora (2020)

FIGURA 49 – COMPARAÇÃO VISUAL ENTRE OS TRATAMENTOS COM BIOCARVÃO NITROGENADO (E) E NÃO NITROGENADO (B)



FONTE: a autora (2020)

Assim, com base nos resultados obtidos neste experimento de retorno do biocarvão ao solo, é possível afirmar que o processo de adsorção de nitrogênio

amoniaco em biocarvão resultou em um material com nitrogênio passível de assimilação pelas plantas. Além disso, foi observado que o biocarvão nitrogenado (E) apresentou, de modo geral, melhores resultados do que o biocarvão sem modificação (B), ao ser aplicado no solo na mesma relação massa/volume. O uso das maiores doses de biocarvão nitrogenado (E e F), resultou em maior eficiência para parâmetros relevantes à comercialização de rúculas, como área foliar e coloração, em relação às menores doses (C e D). Contudo, ocasionou a diminuição dos valores de alguns parâmetros quando comparado aos tratamentos C e D e ao tratamento com ureia (G), como número de folhas, massa fresca das raízes e massa seca total (parte aérea e raízes). É possível que o biocarvão tenha adsorvido parte dos nutrientes do solo por determinado período do ciclo de vida das plantas. Dessa forma, para a obtenção da condição de equilíbrio entre o biocarvão e o solo, seria recomendável considerar a permanência do biocarvão no solo por um período prévio ao transplante das mudas (GONZAGA et al., 2018). A partir das análises de regressão quadrática, pode-se afirmar que, de modo geral, doses intermediárias de biocarvão, entre 4 e 8 g vaso<sup>-1</sup> (83,1 e 166,2 mg N dm<sup>-3</sup>) seriam mais vantajosas para o desenvolvimento das plantas em futuros experimentos. Adicionalmente, é recomendada a realização de experimentos com diferentes tipos de solo e, principalmente, com plantas com maiores ciclos de vida, tendo em vista que o biocarvão aparenta atuar como fertilizante de liberação lenta (TAGHIZADEH-TOOSI et al., 2012; SHARKAWI et al., 2018).

Por fim, tendo como base os resultados promissores obtidos pelo presente trabalho, é possível afirmar que a produção de biocarvão a partir de resíduos agroindustriais, como as cascas de laranja, resulta em material adsorvente eficiente para a remoção de nitrogênio amoniacal de soluções aquosas e, ainda, possibilita o reaproveitamento do adsorvato como biofertilizante nitrogenado passível de assimilação por plantas, contribuindo para a aplicação dos conceitos da economia circular.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo geral, o biocarvão de casca de laranja mostrou-se como material adsorvente eficiente para a remoção de nitrogênio amoniacal de soluções aquosas. Contudo, esse estudo demonstrou que a temperatura de pirólise e as condições de ativação podem influenciar a capacidade de adsorção do biocarvão. O biocarvão BC400\_3M, produzido a 400°C e modificado quimicamente com solução 3M KOH na proporção 1:5 (massa/volume), obteve a maior capacidade de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  ( $q = 8,49 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Para melhor compreender o efeito que a etapa de produção teve nas características físicas e químicas da biomassa e do biocarvão, foram realizadas uma série de caracterizações. Dos resultados obtidos, destaca-se que o processo de pirólise elevou o pH, naturalmente ácido, das cascas de laranja; possibilitou a formação de poros de diferentes tamanhos e formas; aumentou o teor de carbono; e contribuiu para a geração de estruturas aromáticas e poliméricas. Ao comparar as temperaturas de pirólise de 400°C e 600°C, a partir das análises de EDS, Raman e FTIR, foi observado que a temperatura mais amena permitiu a preservação de maior número de grupos funcionais na superfície do biocarvão, enquanto a temperatura mais elevada promoveu maior aromaticidade na estrutura do material. Essas análises permitiram, também, inferir que as interações entre os grupos funcionais e os íons  $\text{NH}_4^+$  ocorrem por meio dos mecanismos de troca iônica e complexação superficial. Em relação à modificação com KOH, foi possível observar que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do BC400B\_3M (8,20) foi ligeiramente superior ao do BC400 (8,18) e que a ativação resultou em maior exposição da estrutura porosa do biocarvão.

Por ter apresentado a maior capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  nos experimentos preliminares, o BC400B\_3M foi submetido aos demais testes de adsorção. Ao avaliar o efeito do pH da solução, foi possível observar que as menores capacidades de adsorção foram associadas a valores de pH ácido (3–5), enquanto as maiores capacidades foram obtidas em pH superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  ( $\text{pH} > 8,20$ ). Esse comportamento foi atribuído à redução da competição entre íons  $\text{H}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  com o aumento do pH, assim como ao favorecimento da atração eletrostática devido à maior disponibilidade de sítios ativos negativos, principalmente para  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ .

Além disso, o estudo cinético indicou que a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  em biocarvão de casca de laranja é caracterizada por um início rápido e que desacelera à medida

que os sítios ativos são ocupados, atingindo equilíbrio em torno dos 360 min. Os modelos de pseudo-segunda ordem e de Vermeulen foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais, sugerindo que a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  no BC400B\_3M pode incluir quimissorção e ser limitada pela etapa de difusão intrapartícula. As isotermas de adsorção foram obtidas experimentalmente para as temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C (288K, 298K e 308K). O modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais, indicando que a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  ocorre em monocamada, com predominância de quimissorção e que os sítios ativos são energeticamente semelhantes. A máxima capacidade teórica de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  foi de 9,19  $\text{mg g}^{-1}$ , para a maior temperatura, sugerindo processo endotérmico.

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir das isotermas de adsorção. O valor positivo obtido para a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) reforça que a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  caracteriza-se como processo endotérmico. Por sua vez, o valor positivo para a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) reflete a afinidade entre o biocarvão e o íon amônio e a maior aleatoriedade da interação na interface sólido-líquido. Por outro lado, os valores negativos para a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indicam a viabilidade e a espontaneidade do processo de adsorção. Os valores obtidos para  $\Delta G^\circ$ , em torno de  $-23 \text{ kJ mol}^{-1}$ , não se enquadram nas faixas apresentadas na literatura para fisissorção ( $-20$  a  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e para quimissorção ( $-400$  a  $-80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Contudo, a maior proximidade à faixa de valores associada à fisissorção sugere adsorção predominantemente física ou, então, que existe a possibilidade de predominância de interações químicas mais fracas, como a troca iônica. Assim, ao considerar todos os resultados das análises realizadas neste estudo, é possível afirmar que a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  em biocarvão de casca de laranja ocorre por meio de interações químicas, como a troca iônica, seguida por complexação superficial.

Após ter sido comprovada a efetividade da adsorção  $\text{N-NH}_4^+$  de solução padrão ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) em biocarvão de casca de laranja, o BC400B\_3M foi submetido à experimentos com dois lixiviados com diferentes idades de maturação. As capacidades máximas de adsorção teóricas de  $\text{N-NH}_4^+$ , a partir do modelo de Langmuir, foram de 11,61  $\text{mg g}^{-1}$  para o lixiviado de aterro novo e de 9,22  $\text{mg g}^{-1}$  para o lixiviado de aterro velho. Ambos os valores foram superiores ao obtido para a solução padrão ( $q = 8,89 \text{ mg g}^{-1}$ ), na temperatura de 25°C. Este comportamento pode estar relacionado ao pH inicial de cada solução, que foi igual a 6,5 para a solução padrão, 8,73 para o lixiviado de aterro velho e 8,84 para o lixiviado de aterro novo. O

pH do lixiviado de aterro novo, além de ser superior ao  $pH_{PCZ}$ , é o mais próximo de 9, valor de pH que resultou na maior capacidade de adsorção quando avaliado o efeito do pH da solução de  $NH_4Cl$ . Assim, é possível considerar que o pH do lixiviado de aterro novo pode ter favorecido a atração eletrostática, por meio do aumento da disponibilidade de sítios ativos e da desprotonação de grupos funcionais. Adicionalmente, a redução na concentração da maioria das espécies metálicas analisadas para os dois lixiviados, após a adsorção, indica que houve competição pelos sítios ativos do biocarvão. Por outro lado, foi observado aumento expressivo da concentração de potássio (K), tanto para o lixiviado de aterro velho (de  $574 \pm 34 \text{ mg L}^{-1}$  para  $1269 \pm 33 \text{ mg L}^{-1}$ ), quanto para o lixiviado de aterro novo (de  $1392 \pm 46$  para  $2132 \pm 79 \text{ mg L}^{-1}$ ). Este comportamento sugere a atuação do potássio como trocador iônico na adsorção de  $N-NH_4^+$  pelo biocarvão.

Para a realização do experimento de retorno do biocarvão ao solo, como fertilizante nitrogenado, foram utilizadas amostras de biocarvão após a adsorção de  $N-NH_4^+$  de solução padrão, apesar do lixiviado de aterro novo ter resultado em maior capacidade de adsorção de  $N-NH_4^+$ . Esta opção foi adotada para facilitar o controle das condições de contorno, tendo em vista a complexidade da composição do lixiviado e o maior risco de intoxicação das plantas por substâncias adsorvidas no biocarvão. Contudo, mesmo utilizando a solução padrão, elevadas concentrações de biocarvão apresentaram indícios de toxicidade (tratamentos E e F, resultados apresentados na sessão 4.6.2). Ao serem comparados com as menores doses (tratamentos C e D) e com o tratamento com ureia (G), esses tratamentos resultaram em redução significativa do número de folhas, da massa fresca das raízes e da massa seca total. Assim, é possível que, até ser atingida a condição de equilíbrio, os tratamentos E e F tenham adsorvido parte dos nutrientes do solo e os deixado indisponíveis durante o início do ciclo de vida das plantas. Por outro lado, é possível afirmar que ao final do ciclo de vida das plantas, período de maior exigência de nutrientes, os tratamentos E e F tenham disponibilizado nitrogênio para as plantas de forma satisfatória. Esse comportamento poderia ser representado pela obtenção de valores de dimensão da maior folha, de massa fresca da parte aérea e de coloração de folhas semelhantes aos proporcionados pelo tratamento com ureia.

Ao considerar a dose média de DMET de  $4,9 \text{ g vaso}^{-1}$  ( $101,4 \text{ mg dm}^{-3}$  de N;  $24,4 \text{ t ha}^{-1}$  de biocarvão), obtida neste estudo, seria possível fertilizar cerca de 15 mil hectares com o biocarvão (BC400\_3M, após adsorção de N) produzido a partir dos

17,5 milhões de toneladas de laranja colhidas anualmente no Brasil. Para este cálculo, considerou-se que 50% da massa das laranjas é convertida em resíduo; 65% do resíduo é composto de cascas; as cascas possuem cerca de 80% de umidade; o rendimento do biocarvão pirolisado a 400°C é de 32%; e que o BC400\_3M adsorveu 8,31 mg g<sup>-1</sup> de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Assim, a utilização de biocarvão de casca de laranja para a adsorção de nitrogênio amoniacal e, posteriormente, para a aplicação como biofertilizante no solo, pode ser considerada como estratégia para a mitigação de resíduos, assim como para enfrentar a escassez de recursos e nutrientes.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados produzidos por essa pesquisa, é possível afirmar que a temperatura de pirólise e as condições de ativação desempenham papel importante na capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal em biocarvão de casca de laranja. De forma que, a menor temperatura de pirólise (400°C) e o tratamento com solução básica (3M KOH) favoreceram a conservação de grupos funcionais na superfície do biocarvão e exposição de sua estrutura porosa, evidenciados pelas caracterizações químicas e físicas realizadas.

Os estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos indicaram que a adsorção ocorre em monocamada, por meio de quimissorção e pode ser limitada pela etapa de difusão intrapartícula. Além disso, os parâmetros termodinâmicos calculados sugerem que o processo de adsorção é endotérmico, espontâneo e viável, com afinidade entre o íon amônio e o biocarvão.

Os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram o de pseudo-segunda ordem e o de Vermeulen, para a cinética, e de Langmuir, para as isotermas, sendo que a máxima capacidade teórica de adsorção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi de 9,19 mg g<sup>-1</sup>. Ao avaliar a adsorção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de lixiviado de aterro sanitário pelo biocarvão produzido, foram obtidas capacidades máximas de adsorção superiores às obtidas com a solução padrão, com valores de 9,22 mg g<sup>-1</sup> (lixiviado de aterro velho) e 11,61 mg g<sup>-1</sup> (lixiviado de aterro novo). Este comportamento pode ser atribuído aos valores de pH dos efluentes e à atuação do potássio como trocador iônico.

No experimento de aplicação do biocarvão no solo, o biocarvão utilizado para a adsorção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> mostrou-se capaz de disponibilizar nitrogênio assimilável para as plantas utilizadas, atuando como fertilizante nitrogenado.

Assim, é possível concluir que a pirólise de materiais não convencionais, abundantes e de baixo custo, como as cascas de laranjas, seja uma alternativa atrativa para reduzir a disposição de resíduos em aterros, atuando como ferramenta de gestão e gerenciamento. Além disso, o biocarvão produzido a partir de cascas de laranja pode ser considerado um adsorvente sustentável e eficiente para a remoção de nitrogênio amoniacal de soluções aquosas, inclusive soluções com composição complexa e ricas em nitrogênio, como o lixiviado de aterro sanitário. De forma que, a aplicação do biocarvão para remoção de nitrogênio amoniacal, tanto em etapa anterior



ao tratamento biológico quanto previamente ao lançamento de águas residuárias em corpos hídricos, pode resultar em impactos ambientais e econômicos positivos.

Adicionalmente, e não menos importante, o reaproveitamento do biocarvão após a adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  como biofertilizante nitrogenado de liberação lenta mostra-se como alternativa promissora, podendo substituir os fertilizantes convencionais e atuar no fechamento de ciclos, conforme os preceitos da economia circular.

Por fim, incentiva-se que trabalhos futuros:

- avaliem a produção de biocarvão de casca de laranja em temperaturas inferiores a  $400^\circ\text{C}$ , para maior preservação dos grupos funcionais;
- realizem análises de área superficial específica e volume total de poros (BET/BJH) para o biocarvão de casca de laranja produzido;
- realizem análises aproximadas (umidade, teor de cinzas, carbono fixo e materiais voláteis) e elementar (C, H, N e O) para o biocarvão produzido;
- desenvolvam estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos com lixiviado;
- realizem experimentos com lixiviados coletados após o tratamento biológico, e não somente com o efluente bruto e diluído;
- estudem a adsorção de nitrogênio amoniacal de solução padrão e de lixiviado em coluna de leito fixo, utilizando biocarvão de casca de laranja;
- avaliem a resposta do biocarvão nitrogenado em cultivares com maiores ciclos de vida;
- possibilitem a permanência do biocarvão no solo por um período prévio ao transplântio das mudas, para a obtenção da condição de equilíbrio;
- considerem a realização de experimentos com biocarvões contendo doses intermediárias de nitrogênio, de 80 a 170 mg de N por  $\text{dm}^3$  de solo;
- realizem experimentos com biocarvão nitrogenado e diferentes tipos de solo.

## REFERÊNCIAS

- ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**, 2017.
- ACEVEDO-GARCÍA, V.; ROSALES, E.; PUGA, A.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Synthesis and use of efficient adsorbents under the principles of circular economy: Waste valorisation and electroadvanced oxidation process regeneration. **Separation and Purification Technology**, p. 116796, 2020.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- AKAIKE, H. Information theory and an extension of the maximum likelihood principle. In: **Proceedings of the Second International Symposium on Information**, Czaki, Akademiai Kiado, Budapest, 1973.
- ALSHAMERI, A.; HE, H.; ZHU, J.; XI, Y.; ZHU, R.; MA, L.; TAO, Q. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Applied Clay Science**, v. 159, p. 83-93, 2018.
- AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Application of the biochar derived from orange peel for effective biosorption of copper and cadmium in batch studies: isotherm models and kinetic studies. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 12, n. 2, p. 46, 2019a.
- AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Comparative Sorption of Nickel from an Aqueous Solution Using Biochar Derived from Banana and Orange Peel Using a Batch System: Kinetic and Isotherm Models. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, n. 12, p. 10105-10116, 2019b.
- ANDO, N.; MATSUI, Y.; KUROTOBI, R.; NAKANO, Y.; MATSUSHITA, T.; OHNO, K. Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated carbon. **Water research**, v. 44, n. 14, p. 4127-4136, 2010.
- APHA – American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington, 1998.
- ARTIOLI, Y. Adsorption. In: **Ecological Processes**, 2008.
- AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2-3, p. 413-421, 2008.
- BABIĆ, B. M.; MILONJIĆ, S. K.; POLOVINA, M. J.; KALUDIEROVIĆ, B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477-481, 1999.

BAETTKER, E. C. **Avaliação da tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário combinado com esgoto sanitário em reator anaeróbio tipo UASB**. 2019. 228 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/1884/63303>>. Acesso em: 24 set. 2019.

BALU, A. M.; BUDARIN, V.; SHUTTLEWORTH, P. S.; PFALTZGRAFF, L. A.; WALDRON, K.; LUQUE, R.; CLARK, J. H. Valorisation of orange peel residues: waste to biochemicals and nanoporous materials. **ChemSusChem**, v. 5, n. 9, p. 1694-1697, 2012.

BARQUILHA, C. E. R. Adsorção aplicada ao tratamento de águas e efluentes. 03 mar. 2020, 11 ago. 2020. Notas de aula. Não publicado.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 43-50, 2019.

BASU, S.; GHOSH, G.; SAHA, S. Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 125-142, 2018.

BATISTA, E. M.; SHULTZ, J.; MATOS, T. T.; FORNARI, M. R.; FERREIRA, T. M.; SZPOGANICZ, B.; FREITAS, R. A.; MANGRICH, A. S. Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 10677, 2018.

BEDIAKO, J. K.; LIN, S.; SARKAR, A. K.; ZHAO, Y.; CHOI, J. W.; SONG, M. H.; CHO, C. W.; YUN, Y. S. Evaluation of orange peel-derived activated carbons for treatment of dye-contaminated wastewater tailings. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 1, p. 1053-1068, 2020.

BELLO, O. S.; ALAGBADA, T. C.; ALAO, O. C.; OLATUNDE, A. M. Sequestering a non-steroidal anti-inflammatory drug using modified orange peels. **Applied Water Science**, v. 10, n. 7, p. 1-11, 2020.

BEZERRA, J.; TURNHOUT, E.; VASQUEZ, I. M.; RITTL, T. F.; ARTS, B.; KUYPER, T. W. The promises of the Amazonian soil: Shifts in discourses of Terra Preta and biochar. **Journal of Environmental Policy & Planning**, v. 21, n. 5, p. 623-635, 2019.

BHATTACHARJEE, N.; BISWAS, A. B. Pyrolysis of orange bagasse: Comparative study and parametric influence on the product yield and their characterization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102903, 2019.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water research**, v. 18, n. 12, p. 1501-1507, 1984.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em: 5 abr. 2020.

BULUT, Y.; KARAER, H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by crosslinked chitosan/bentonite composite. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 61-67, 2015.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. **Sociological methods & research**, v. 33, n. 2, p. 261-304, 2004.

CAI, Y.; QI, H.; LIU, Y.; HE, X. Sorption/desorption behavior and mechanism of  $\text{NH}_4^+$  by biochar as a nitrogen fertilizer sustained-release material. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 64, n. 24, p. 4958-4964, 2016.

CANO, V.; VICH, D. V.; ROUSSEAU, D. P.; LENS, P. N.; NOLASCO, M. A. Influence of recirculation over COD and N-NH<sub>4</sub> removals from landfill leachate by horizontal flow constructed treatment wetland. **International journal of phytoremediation**, p. 1-7, 2019.

CAPODAGLIO, A. G.; HLAVÍNEK, P.; RABONI, M. Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review. **Revista Ambiente & Agua**, v. 10, n. 3, p. 481-498, 2015.

CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; RYU, C.; JEON, J. K.; SHIN, M. C.; PARK, Y. K. Production and utilization of biochar: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1-15, 2016.

CHEN, B. CHEN, Z.; LV, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 716-723, 2011.

CHEN, B.; CHEN, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. **Chemosphere**, v. 76, n. 1, p. 127-133, 2009.

CHOJNACKA, K.; MOUSTAKAS, K.; WITEK-KROWIAK, A. Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy. **Bioresource Technology**, v. 295, p. 122223, 2020.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659-718, 2001.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005.

CÓRDOVA, R. N.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; MATIAS, W. G.; MULLER, J. M.; DE CASTILHOS JUNIOR, A. B. Removal of organic matter and ammoniacal nitrogen

from landfill leachate using the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical process. **Environmental technology**, v. 40, n. 6, p. 793-806, 2019.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil—An overview. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 110-116, 2019.

COSTA, F.M. **Estudo da biodegradabilidade e toxicidade de lixiviados com diferentes características após processos oxidativos avançados**. 2016. 149 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <<http://tpqb.tempsite.ws/download/biodegradabilidade-e-toxicidade-de-lixiviados-apos-processos-oxidativos-avancados.pdf>>. Acesso em: 24 set. 2019.

COUTO, M.C.L.; BRAGA, F.S.; LANGE, L.C. Leachate treatment by rapid infiltration process as an alternative for small towns. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 223-234, 2013.

CUI, X.; HAO, H.; ZHANG, C.; HE, Z.; YANG, X. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 566-575, 2016.

CURITIBA, Prefeitura Municipal de Curitiba, Instituto Municipal de Administração Pública. Relatório de Gestão da Prefeitura de Curitiba, 2011, 584p.

CYPRIANO, D. Z.; DA SILVA, L.; TASIC, L. High value-added products from the orange juice industry waste. **Waste Management**, v. 79, p. 71-78, 2018.

DAHMAN, Y.; DEONANAN, K.; DONTOS, T.; IAMMATTEO, A. Nanopolymers. In: **Nanotechnology and Functional Materials for Engineers**, 2017.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DE MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

DEMIRAK, A.; KESKIN, F.; ŞAHIN, Y.; KALEMCI, V. Removal of ammonium from water by pine cone powder as biosorbent. **Mugla Journal of Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 5-12, 2015.

DEVECI, H.; KAR, Y. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 190-196, 2013.

DIAS, N. C. **Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em coluna de leito fixo com vermiculita expandida**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/32115>>. Acesso em: 25 set. 2019.

DIAS, N. C.; STEINER, P. A.; BRAGA, M. C. B. Characterization and modification of a clay mineral used in adsorption tests. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 3, n. 04, p. 277, 2015.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Guia prático para interpretação de resultados de análises de solos. Documentos, Embrapa Tabuleiros Costeiros, ISSN 1678-1953; 206. Aracaju, 2015. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/142260/1/Doc-206.pdf>>

ERNST, W. R.; HENNIGAR, P.; DOE, K.; WADE, S.; JULIEN, G. Characterization of the chemical constituents and toxicity to aquatic organisms of a municipal landfill leachate. **Water Quality Research Journal**, v. 29, n. 1, p. 89-102, 1994.

FAHMI, A. H.; JOL, H.; SINGH, D. Physical modification of biochar to expose the inner pores and their functional groups to enhance lead adsorption. **RSC advances**, v. 8, n. 67, p. 38270-38280, 2018.

FANG, L.; Li, J. S.; Donatello, S.; Cheeseman, C. R.; Poon, C. S.; Tsang, D. C. Use of Mg/Ca modified biochars to take up phosphorus from acid-extract of incinerated sewage sludge ash (ISSA) for fertilizer application. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118853, 2020.

FARQUHAR, G. J. Leachate: production and characterization. **Canadian journal of civil engineering**, v. 16, n. 3, p. 317-325, 1989.

FEITOSA, A. A.; RITTER, E.; TEIXEIRA, W. G.; DE REZENDE, F. A.; KERN, J. Sorption of Ammonium in Banana Peel and Orange Bagasse Biochars. In: **The International Congress on Environmental Geotechnics**. Springer, Singapore, 2019. p. 577-584.

FENG, N. C.; GUO, X. Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 5, p. 1224-1231, 2012.

FERNANDES, T. V.; KEESMAN, K. J.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J. B. Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin. **Biomass and bioenergy**, v. 47, p. 316-323, 2012.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 79-84, 2009.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource technology**, v. 160, p. 3-14, 2014.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 54-60, 2009.

FREUNDLICH, Herbert. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification

and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 2, n. 1, p. 239-259, 2014.

GHYSELBRECHT, K.; MONBALLIU, A.; SOMERS, M. H.; SIGURNJAK, I.; MEERS, E.; APPELS, L.; MEESSCHAERT, B. Stripping and scrubbing of ammonium using common fractionating columns to prove ammonium inhibition during anaerobic digestion. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 9, n. 4, p. 447-455, 2018.

GLIBERT, P. M.; MARANGER, R.; SOBOTA, D. J.; BOUWMAN, L. The Haber Bosch-harmful algal bloom (HB-HAB) link. **Environmental Research Letters**, v. 9, n. 10, p. 105001, 2014.

GÖNEN, F.; SERIN, D. S. Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 5, p. 1250-1258, 2012.

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

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GOOGLE EARTH. GOOGLE. Aterro Municipal de Curitiba (25°37'29"S; 49°20'01,66"O) e Aterro Sanitário Estre (25°39'36,4"S; 49°20'35,1"O). Google Earth Pro App, 2020. Acesso em: 6 set. 2020.

GRANGEIRO, L. C.; Freitas, F. C. L.; Negreiros, M. Z.; Marrocos, S. T. P.; Lucena, R. R.; Oliveira, R. A. Crescimento e acúmulo de nutrientes em coentro e rúcula. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 6, n. 1, p. 11-16, 2011.

GUPTA, V. K.; SADEGH, H.; YARI, M.; SHAHRYARI GHOSHEKANDI, R.; MAAZINEJAD, B.; CHAHARDORI, M. Removal of ammonium ions from wastewater: A short review in development of efficient methods. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 1, n. 2, p. 149-158, 2015.

HAGEMANN, N.; SPOKAS, K.; SCHMIDT, H. P.; KÄGI, R.; BÖHLER, M. A.; BUCHELI, T. D. Activated carbon, biochar and charcoal: linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs. **Water**, v. 10, n. 2, p. 182, 2018.

HALIM, A. A.; AZIZ, H. A.; JOHARI, M. A. M.; ARIFFIN, K. S. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. **Desalination**, v. 262, n. 1-3, p. 31-35, 2010.

HALIM, S. F.; YONG, S. K.; TAY, C. C. Ammonia nitrogen adsorption using spent mushroom substrate biochar (SMSB). **Pertanika Journal of Science & Technology**, v. 25, p. 9-20, 2017.

HE, W.; GONG, H.; FANG, K.; PENG, F.; WANG, K. Revealing the effect of preparation parameters on zeolite adsorption performance for low and medium concentrations of ammonium. **Journal of Environmental Sciences**, 2019.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process safety and environmental protection**, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. **Separation and purification methods**, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000.

HOMRICH, A. S.; GALVÃO, G.; ABADIA, L. G.; CARVALHO, M. M. The circular economy umbrella: Trends and gaps on integrating pathways. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 525-543, 2018.

HU, X.; Zhang, X.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Wen, H.; Li, C.; Ma, C. Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. **Science of the Total Environment**, v. 707, p. 135544, 2020.

HUANG, J.; KANKANAMGE, N. R.; CHOW, C.; WELSH, D. T.; LI, T.; TEASDALE, P. R. Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 63, p. 174-197, 2018.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal, 2017.

IBI – INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. **Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil**. Product Definition and Specification Standards, v. 2.1, 2015.

INGUANZO, M.; MENENDEZ, J. A.; FUENTE, E.; PIS, J. J. Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO<sub>2</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58, p. 943-954, 2001.

INYANG, M. I.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.; MOSA, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 406-433, 2016.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. **Pure & Appl. Chem.**, vol. 46, pp. 71-90. Pergamon Press, 1976.

JELLALI, S.; WAHAB, M. A.; ANANE, M.; RIAHI, K.; JEDIDI, N. Biosorption characteristics of ammonium from aqueous solutions onto *Posidonia oceanica* (L.) fibers. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 40-49, 2011.

JING, Q. X.; CHAI, L. Y.; HUANG, X. D.; TANG, C. J.; HUAN, G. U. O.; WEI, W. A. N. G. Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, n. 7, p. 1627-1635, 2017.



JOKELA, J. P. Y.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; RINTALA, J. A. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4079-4087, 2002.

JOSHI, R.; PANT, D. Landfill biodegradation process and leachate. In: **Waste Bioremediation**. Springer, Singapore, 2018. p. 233-247.

KAYHANIAN, M. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. **Environmental technology**, v. 20, n. 4, p. 355-365, 1999.

KAZA, S.; YAO, L. C.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. Urban Development. Washington, DC, 2018.

KINIDI, L.; TAN, I. A. W.; WAHAB, A.; BINTI, N.; TAMRIN, K. F. B.; HIPOLITO, C. N.; SALLEH, S. F. Recent development in ammonia stripping process for industrial wastewater treatment. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2018, 2018.

KIZITO, S.; WU, S.; KIRUI, W. K.; LEI, M.; LU, Q.; BAH, H.; DONG, R. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 102-112, 2015.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KJELDSEN, P.; CHRISTOPHERSEN, M. Composition of leachate from old landfills in Denmark. **Waste Management & Research**, v. 19, n. 3, p. 249-256, 2001.

KOPPAR, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P. Anaerobic digestion of peel waste and wastewater for on site energy generation in a citrus processing facility. **Energy**, v. 60, p. 62-68, 2013.

KRUEMPELBECK, I.; EHRIG, H. J. Long-term behavior of municipal solid waste landfills in Germany. In: **Proceedings of the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy, 4-8 October 1999**. 1999. p. 27-36.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5981-5985, 2008.

KUMAR, G.; BEAUDOIN, S. Undercut removal of micrometer-scale particles from surfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 2, p. G175-G181, 2006.

KUMARATHILAKA, P.; MAYAKADUWA, S.; HERATH, I.; VITHANAGE, M. Biochar: State of the Art. In: OK, Y. S.; UCHIMIYA, S. M.; CHANG, S. X.; BOLAN, N. (Ed). **Biochar: Production, Characterization, and Applications**. USA, 2015. p. 26-30.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LAM, S. S.; LIEW, R. K.; CHENG, C. K.; RASIT, N.; OOI, C. K.; MA, N. L.; NG, J. H.; LAM, W. H.; CHONG, C. T.; CHASE, H. A. Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. **Journal of Environmental Management**, V. 213, P. 400-408, 2018.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LEITE, V. D.; PAREDES, J. M.; DE SOUSA, T. A.; LOPES, W. S.; DE SOUSA, J. T. Ammoniacal nitrogen stripping from landfill leachate at open horizontal flow reactors. **Water Environment Research**, v. 90, n. 5, p. 387-394, 2018.

LI, L.; ZOU, D.; XIAO, Z.; ZENG, X.; ZHANG, L.; JIANG, L.; WANG, A.; GE, D.; ZHANG, G.; LIU, F. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of cleaner production**, 2019.

LI, S. X.; WANG, Z. H.; STEWART, B. A. Responses of crop plants to ammonium and nitrate N. In: **Advances in agronomy**. Academic Press, p. 205-397, 2013.

LI, Z.; REN, X.; ZUO, J.; LIU, Y.; DUAN, E.; YANG, J.; CHEN, P.; WANG, Y. Struvite precipitation for ammonia nitrogen removal in 7-aminocephalosporanic acid wastewater. **Molecules**, v. 17, n. 2, p. 2126-2139, 2012.

LIANG, Z.; LIU, J. Landfill leachate treatment with a novel process: Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) combined with soil infiltration system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 202-212, 2008.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*. Springer, Cham, p. 33-69, 2015.

LIU, H.; DONG, Y.; WANG, H.; LIU, Y. Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent—Boston ivy leaf powder. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 10, p. 1513-1518, 2010.

LIU, Z.; XUE, Y.; GAO, F.; CHENG, X.; YANG, K. Removal of ammonium from aqueous solutions using alkali-modified biochars. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 28, n. 1-4, p. 26-32, 2016.

LU, J. H.; CHEN, C.; HUANG, C.; LEE, D. J. Glucose fermentation with biochar-amended consortium: microbial consortium shift. **Bioengineered**, v. 11, n. 1, p. 272-280, 2020.

MACARTHUR, E. Towards the Circular Economy, Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition. Ellen MacArthur Found, Cowes, UK, 2015.

MACLEOD, J. M.; ROSEI, F. **Directed Assembly of Nanostructures**, 2011.

MAINARDIS, M.; FLAIBANI, S.; MAZZOLINI, F.; PERESSOTTI, A.; GOI, D. Techno-economic analysis of anaerobic digestion implementation in small Italian breweries and evaluation of biochar and granular activated carbon addition effect on methane yield. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103184, 2019.

MARAÑÓN, E.; ULMANU, M.; FERNÁNDEZ, Y.; ANGER, I.; CASTRILLÓN, L. Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. **Journal of Hazardous Materials**, **137 (3)**, 2006.

MARÍN, F. R.; SOLER-RIVAS, C.; BENAVENTE-GARCÍA, O.; CASTILLO, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. A. et al. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. **Food chemistry**, v. 100, n. 2, p. 736-741, 2007.

MARTÍNEZ, E. J.; ROSAS, J. G.; SOTRES, A.; MORÁN, A.; CARA, J.; SÁNCHEZ, M. E.; GÓMEZ, X. Codigestion of sludge and citrus peel wastes: Evaluating the effect of biochar addition on microbial communities. **Biochemical Engineering Journal**, v. 137, p. 314-325, 2018.

MARTINS, T. H.; SOUZA, T. S.; FORESTI, E. Ammonium removal from landfill leachate by Clinoptilolite adsorption followed by bioregeneration. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 1, p. 63-68, 2017.

MATHUR, S. S.; DZOMBAK, D. A. Surface complexation modeling: goethite. Chapter 16. In: **Surface Complexation Modelling**, 2006.

MATSUI, Y.; NAKAO, S.; SAKAMOTO, A.; TANIGUCHI, T.; PAN, L.; MATSUSHITA, T.; SHIRASAKI, N. Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics. **Water research**, v. 85, p. 95-102, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical Engineering**. 5. ed. New York: McGraw Hill International Ed., 1993.

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals, Part III, Toxic materials and their control. **Public works**, v. 95, p. 91-94, 1964.

MIAO, L.; YANG, G.; TAO, T.; PENG, Y. Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments—a review. **Journal of environmental management**, v. 235, p. 178-185, 2019.

MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 28-41, 2014.

MIRELES, S.; PARSONS, J.; TRAD, T.; CHENG, C. L.; KANG, J. Lead removal from aqueous solutions using biochars derived from corn stover, orange peel, and

pistachio shell. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-10, 2019.

MORAVIA, W.G., LANGE, L.C., AMARAL, M.C.S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

MORENO-CASTILLA, C.; LOPEZ-RAMON, M. V.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000.

MUMME, J.; SROCKE, F.; HEEG, K.; WERNER, M. Use of biochars in anaerobic digestion. **Bioresource technology**, v. 164, p. 189-197, 2014.

NAJA, G.; VOLESKY, B. The mechanism of metal cation and anion biosorption. In: **Microbial biosorption of metals**, p. 19-58. Springer, Dordrecht, 2011.

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R. D.; SOUZA, A. A. D.; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.

OAKTON. **Ammonia gas-sensing electrode**. Instruction manual.

ODUM, E. P.; BARRETT, G. W. **Fundamentos da ecologia**. Tradução Pégasus Sistemas e Soluções, vol. 5. São Paulo, 2014.

OLIVEIRA, M.; MACHADO, A. V.; NOGUEIRA, R. Development of Permeable Reactive Barrier for Phosphorus Removal. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 1365-1370, 2010.

OMRI, A.; WALI, A.; BENZINA, M. Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Arabian journal of chemistry**, v. 9, p. S1729-S1739, 2016.

PANDIARAJAN, A.; KAMARAJ, R.; VASUDEVAN, S.; VASUDEVAN, S. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. **Bioresource technology**, v. 261, p. 329-341, 2018.

PAULETTI, V.; MOTTA, A. C. V. (Coord.). Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná. 2. ed. Curitiba: Núcleo Estadual Paraná da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – NEPAR-SBCS, 289p. 2019.

PENG, Y.; ZHANG, S.; ZENG, W.; ZHENG, S.; MINO, T.; SATOH, H. Organic removal by denitritation and methanogenesis and nitrogen removal by nitritation from landfill leachate. **Water Research**, v. 42, n. 4-5, p. 883-892, 2008.

PIMENTA, A. S.; MIRANDA, N. O.; DE CARVALHO, M. A. B.; DA SILVA, G. G. C.; OLIVEIRA, E. M. M. Effects of biochar addition on chemical properties of a sandy soil from northeast Brazil. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 12, n. 3, p. 70, 2019.

PRADO, L. L. **Utilização de lodo de esgoto pirolisado como adsorvente de amônio de lixiviado de aterro sanitário**. 2018. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/1884/59994>>. Acesso em: 6 ago. 2019.

PRATER, J. **Improved production of magnesium ammonium phosphate (struvite) from landfill leachate**. 98 p. Final report - College of Natural Resources University of Wisconsin-Stevens Point, 2014.

PURWONO, A. R.; HIBBAAN, M.; BUDIHardjo, M. A. Ammonia-Nitrogen (NH<sub>3</sub>-N) and Ammonium-Nitrogen (NH<sub>4</sub>-N) equilibrium on the process of removing nitrogen by using tubular plastic media. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 8, p. 4915-4922, 2017.

QUEIROZ, L. M.; AMARAL, M. S.; MORITA, D. M.; YABROUDI, S. C.; ALEM SOBRINHO, P. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 4, 2011.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D. I.; SINGH, G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. **Bioresource technology**, v. 143, p. 632-641, 2013.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAL, M. G.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014.

REIKE, D.; VERMEULEN, W. J. V.; WITJES, S. The circular economy: new or refurbished as CE 3.0?—exploring controversies in the conceptualization of the circular economy through a focus on history and resource value retention options. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 135, p. 246-264, 2018.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposals for the residues recovery: orange waste as raw material for new products. **Food and bioproducts processing**, v. 90, n. 4, p. 606-614, 2012.

RITTL, T. F.; ARTS, B.; KUYPER, T. W. Biochar: An emerging policy arrangement in Brazil?. **Environmental Science & Policy**, v. 51, p. 45-55, 2015.

RIVAS, B.; TORRADO, A.; TORRE, P.; CONVERTI, A.; DOMÍNGUEZ, J. M. Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 2380-2387, 2008.

ROY, T.; TOSUN, M.; CAO, X.; FANG, H.; LIEN, D. H.; ZHAO, P.; CHEN, Y. Z.; CHUEH, Y.L.; GUO, J.; JAVEY, A. Dual-gated MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> van der Waals tunnel diodes and transistors. **ACS nano**, v. 9, n. 2, p. 2071-2079, 2015.

ROŽIĆ, M.; CERJAN-STEFANOVIĆ, Š.; KURAJICA, S.; VANČINA, V.; HODŽIĆ, E. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. **Water Research**, v. 34, n. 14, p. 3675-3681, 2000.

SAADI, R.; SAADI, Z.; FAZAELI, R.; FARD, N. E. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 5, p. 787-799, 2015.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. **Thermodynamics**, v. 16, p. 349-364, 2011.

SANTOS, V. S. Ciclo do Nitrogênio. **Brasil Escola**. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/biologia/ciclo-nitrogenio.htm>>. Acesso em 17 de setembro de 2019.

SEGHEZZO, L. **Anaerobic treatment of domestic Wastewater in subtropical regions**. Ph.D thesis, Wageningen University, Wageningen, 2004.

SHABAN, M.; ABUKHADRA, M. R.; NASIEF, F. M.; EL-SALAM, H. A. Removal of ammonia from aqueous solutions, ground water, and wastewater using mechanically activated clinoptilolite and synthetic zeolite-a: kinetic and equilibrium studies. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 11, p. 450, 2017.

SHANG, L.; XU, H.; HUANG, S.; ZHANG, Y. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by the modified biochar and its application as an effective N-fertilizer. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 10, p. 320, 2018.

SHARKAWI, H. M.; TOJO, S.; CHOSA, T.; MALHAT, F. M.; YOUSSEF, A. M. Biochar-ammonium phosphate as an uncoated-slow release fertilizer in sandy soil. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, p. 154-160, 2018.

SHEN, H.; XIA, X.; OUYANG, Y.; JIAO, X.; MUTAHIR, S.; MANDLER, D.; HAO, Q. Preparation of Biomass-Based Porous Carbons with High Specific Capacitance for Applications in Supercapacitors. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 14, p. 3599-3605, 2019.

SIAL, T. A.; LAN, Z.; KHAN, M. N.; ZHAO, Y.; KUMBHAR, F.; LIU, J.; ZHANG, A.; HILL, R. L.; LAHORI, A. H.; MEMON, M. Evaluation of orange peel waste and its biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties within a loess soil. **Waste Management**, v. 87, p. 125-134, 2019.

SILES, J. A.; VARGAS, F.; GUTIÉRREZ, M. C.; CHICA, A. F.; MARTÍN, M. A. Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting technologies. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 173-182, 2016.

SILVA, P. H. S. **Adubação nitrogenada em rúcula: efeitos no crescimento, produtividade e nutrição**. 2017. 36 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista,

Jaboticabal, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/152289>>. Acesso em: 10 ago. 2020.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SIZMUR, T.; FRESNO, T.; AKGÜL, G.; FROST, H.; MORENO-JIMÉNEZ, E. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 34-47, 2017.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

STEINER, C. Biochar carbon sequestration. **University of Georgia, Biorefining and Carbon Cycling Program, Athens, GA**, v. 30602, 2008.

STEINER-FERREIRA, P. A. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção**. 2014. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/40010>>. Acesso em: 6 ago. 2019.

STEINER-FERREIRA, P. A.; SCHEER, A. P.; BRAGA, M. C. B. Estudo do equilíbrio da adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em zeólita. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2015.

TAGHIZADEH-TOOSI, A.; CLOUGH, T. J.; SHERLOCK, R. R.; CONDRON, L. M. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. **Plant and soil**, v. 350, n. 1-2, p. 57-69, 2012.

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

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015.

TANG, Y.; ALAM, M. S.; KONHAUSER, K. O.; ALESSI, D. S.; XU, S.; TIAN, W.; LIU, Y. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. **Journal of cleaner production**, v. 209, p. 927-936, 2019.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 2, p. 129-138, 2016a.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016b.

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L. H.; KLASSON, K. T.; FORTIER, C. A.; LIMA, I. M. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2501-2510, 2011.

UĞURLU, M.; KARAOĞLU, M. H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 139, n. 1-3, p. 173-178, 2011.

USDA - United States Department of Agriculture. Citrus: world markets and trade. **Foreign Agricultural Service. Office of Global Analysis**, 2015.

VERMEULEN, T. Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 45, n. 8, p. 1664-1670, 1953.

VITHANAGE, M.; MAYAKADUWA, S. S.; HERATH, I.; OK, Y. S.; MOHAN, D. Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. **Chemosphere**, v. 150, p. 781-789, 2016.

VOCCIANTE, M.; D'AURIS, A. F.; FINOCCHI, A.; TAGLIABUE, M.; BELLETTATO, M.; FERRUCCI, A.; REVERBERI, A. P.; FERRO, S. Adsorption of ammonium on clinoptilolite in presence of competing cations: Investigation on groundwater remediation. **Journal of cleaner production**, v. 198, p. 480-487, 2018.

VU, M. T.; CHAO, H. P.; VAN TRINH, T.; LE, T. T.; LIN, C. C.; TRAN, H. N. Removal of ammonium from groundwater using NaOH-treated activated carbon derived from corncob wastes: Batch and column experiments. **Journal of cleaner production**, v. 180, p. 560-570, 2018.

VU, T. M.; DOAN, D. P.; VAN, H. T.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 612-619, 2017.

WAHAB, M. A.; JELLALI, S.; JEDIDI, N. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. **Bioresource technology**, v. 101, n. 14, p. 5070-5075, 2010.

WANG, Z.; GUO, H.; SHEN, F.; YANG, G.; ZHANG, Y.; ZENG, Y.; WANG, L.; XIAO, H.; DENG, S. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). **Chemosphere**, v. 119, p. 646-653, 2015.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240-261, 2018.

WETZEL, R. G. Limnology. **Saunders College Publishing**, v. 2. Philadelphia, 1983.



- WIKANDARI, R.; NGUYEN, H.; MILLATI, R.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Improvement of biogas production from orange peel waste by leaching of limonene. **BioMed research international**, v. 2015, 2015.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental chemistry letters**, v. 4, n. 1, p. 51-61, 2006.
- XU, D.; CAO, J.; LI, Y.; HOWARD, A.; YU, K. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: A case study on ammonium adsorption capacity. **Waste management**, v. 87, p. 652-660, 2019.
- XU, J.; TANG, H.; SU, S.; LIU, J.; XU, K.; QIAN, K.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; HUA, S.; ZHANG, A.; XIANG, J. A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics: The insights from micro-Raman spectroscopy based on 32 kinds of Chinese coals. **Applied energy**, v. 212, p. 46-56, 2018.
- XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L.; WANG, H.; YU, H.; GAO, B. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 1, p. 358-368, 2013.
- XUE, S.; ZHANG, X.; NGO, H. H.; GUO, W.; WEN, H.; LI, C.; ZHANG, Y.; MA, C. Food waste based biochars for ammonia nitrogen removal from aqueous solutions. **Bioresource technology**, v. 292, p. 121927, 2019.
- YESILKIR-BAYDAR, S.; OZTEL, O. N.; CAKIR-KOC, R.; CANDAYAN, A. Evaluation techniques. In: **Nanobiomaterials Science, Development and Evaluation**. Woodhead Publishing, 2017. p. 211-232.
- YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and purification technology**, v. 52, n. 3, p. 403-415, 2007.
- YIN, Q.; WANG, R.; ZHAO, Z. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. **Journal of cleaner production**, v. 176, p. 230-240, 2018.
- YU, J.; SUN, L.; BERRUECO, C.; FIDALGO, B.; PATERSON, N.; MILLAN, M. Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 130, p. 127-134, 2018.
- YU, Q.; XIA, D.; LI, H.; KE, L.; WANG, Y.; WANG, H.; ZHENG, Y.; LI, Q. Effectiveness and mechanisms of ammonium adsorption on biochars derived from biogas residues. **RSC Advances**, v. 6, n. 91, p. 88373-88381, 2016.
- ZHANG, M.; LU, L. Biochar for Organic Contaminant Management in Water and Wastewater. In: **Biochar production, characterization, and applications**, 2015.
- ZHANG, Y.; LI, Z.; MAHMOOD, I. B. Recovery of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> by corn cob produced biochars and its potential application as soil conditioner. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 8, n. 6, p. 825-834, 2014.

ZHU, Y.; KOLAR, P.; SHAH, S. B.; CHENG, J. J.; LIM, P. K. Avocado seed-derived activated carbon for mitigation of aqueous ammonium. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 34-41, 2016.