



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**HIAGO RODRIGUES DE MOURA**

**AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO VERTICAL DE  
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) EM  
SOLO AGRÍCOLA CONDICIONADO COM BIOCARVÃO**

***EVALUATION OF VERTICAL MIGRATION OF POLYCYCLIC  
AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) IN AGRICULTURAL SOIL  
CONDITIONED WITH BIOCHAR***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**HIAGO RORIGUES DE MOURA**

**AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO VERTICAL DE  
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) EM  
SOLO AGRÍCOLA CONDICIONADO COM BIOCARVÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre**

***EVALUATION OF VERTICAL MIGRATION OF POLYCYCLIC  
AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) IN AGRICULTURAL SOIL  
CONDITIONED WITH BIOCHAR***

*Dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe as partial fulfillment to obtain the degree of Master of Science in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

M929a Moura, Hiago Rodrigues de

Avaliação da migração vertical de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em solo agrícola condicionado com biocarvão / Iago Rodrigues de Moura ; orientador Marcelo da Rosa Alexandre - São Cristóvão, 2020.  
130 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Química. 2. Hidrocarbonetos. 3. Solos - Lixiviação. 4. Carvão. 5. Germinação. Alexandre, Marcelo da Rosa orient. II. Título.

CDU 54



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Hiago Rodrigues de Moura apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 20/02/2020.

*Marcelo da Rosa Alexandre*

---

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre  
Departamento de Química - UFS

*Lisiane Santos*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lisiane dos Santos Freitas  
Departamento de Química - UFS

*Airon José da Silva*

---

Prof. Dr. Airon José da Silva  
Departamento de Engenharia Agrônômica

## RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são formados no ambiente, principalmente, a partir de ações antropogênicas, e quando presentes no solo, representam um risco à saúde de animais e humanos. O solo é o principal destino dos HPA e a presença desses compostos contribuem para que a cada ano a quantidade de terra arável seja diminuída. Uma das técnicas utilizadas para a remediação desses compostos no solo é a adição de biocarvão, um produto formado através da pirólise da biomassa e que quando utilizado no solo pode imobilizar compostos poluentes, não permitindo que cheguem as reservas de águas subterrâneas e, ainda, possibilitar a melhora de suas características físico-químicas e aumentar a sua fertilidade. Sendo assim, o principal objetivo desse estudo foi avaliar a influência do biocarvão de esterco bovino e aguapé, produzido através da pirólise dessas biomassas a 500 °C, na mobilização vertical dos HPA em solo agrícola. O resultado de identificação e quantificação desses compostos no solo coletado mostraram que apenas 5 dos 16 HPA listados pela US EPA como poluentes prioritários foram encontrados, em uma quantidade total de 141,86 ng g<sup>-1</sup>. As quantidades totais dos HPA no lixiviado mostraram uma redução quando o solo foi condicionado com biocarvão de esterco bovino e de aguapé. O resultado também mostrou quantidades totais de HPA de 865,73 ng g<sup>-1</sup> no biocarvão de esterco bovino e 785,24 ng g<sup>-1</sup> no biocarvão de aguapé. As quantidades totais de HPA nos solos contendo os biocarvões foram maiores, inclusive com o aparecimento de HPA não antes quantificados, indicando que esse produto pode, a longo prazo, agir como uma fonte de HPA no solo. Os experimentos de germinação mostraram pouca influência do biocarvão no percentual e no índice de velocidade de germinação, porém as plantas germinadas no solo condicionado com biocarvão de esterco bovino apresentaram uma redução no tamanho das raízes, indicando uma possível liberação excessiva de HPA no solo.

**Palavras-chave:** *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Solo. Biocarvão. Lixiviação. Germinação.*

## ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are formed in the environment, mainly by anthropogenic actions such as chemical substances and biomass burning and, when present in the soil, represent a risk to the health of animals and humans. Soil is the main destination of PAH and the presence of these compounds contributes to reduce each year the amount of arable land. One of the techniques used for the remediation of these compounds in the soil is the addition of biochar, a product formed through the biomass pyrolysis and that when used in the soil can immobilize polluting compounds, not allowing to reach groundwater reserves, and also allowing improving in its physical-chemical characteristics and increasing its fertility. Thus, the main objective of this study was to evaluate the influence of biochar from cattle manure and water hyacinth, produced through the pyrolysis of these biomasses at 500 °C, in the vertical mobilization of PAH in agricultural soil. The result of identification and quantification of these compounds in the collected soil showed that only 5 of the 16 PAH listed by the US EPA as priority pollutants were found, in a total amount of 141.86 ng g<sup>-1</sup>. The total amounts of PAH in the leachate showed a reduction when the soil was conditioned with biochar of cattle manure and water hyacinth. The result also showed total amounts of PAH of 865.73 ng g<sup>-1</sup> in bovine manure biochar and 785.24 ng g<sup>-1</sup> in water hyacinth biochar. The total amounts of PAH in the soils containing the biochars were higher, including the appearance of PAH not previously quantified, indicating that this product may, in the long run, act as a source of PAH in the soil. The germination experiments show little influence of the biochar on the percentage and on the germination speed index, however, the plants germinated in the soil conditioned with bovine manure biochar show a reduction in the size of the roots, since they can exceed the PAH in the soil.

**Keywords:** *Aromatic polycyclic hydrocarbons. Soil. Biochar. Leaching. Germination.*

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos .....	4
1.1.1. Fontes.....	7
1.1.2. Impactos ambientais.....	8
1.1.3. Efeitos à saúde .....	9
1.2. Solo.....	12
1.3. Biocarvão .....	13
1.3.1. Biomassa .....	15
1.3.2. Propriedades Físico-químicas .....	20
1.3.3. Aplicações .....	23
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. Objetivo geral .....	26
2.2. Objetivos específicos .....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1. Área de estudo .....	27
3.2. Materiais e reagentes.....	28
3.3. Equipamentos .....	29
3.4. Coleta de amostras .....	29
3.5. Obtenção do biocarvão .....	31
3.6. Características físico-químicas do solo e do biocarvão.....	31
3.6.1. Avaliação granulométrica.....	31
3.6.2. Avaliação do teor de matéria orgânica .....	32
3.6.3. Determinação do potencial hidrogeniônico (pH) .....	32
3.6.4. Teor de umidade.....	32

3.6.5. Teor de voláteis .....	33
3.6.6. Teor de cinzas .....	34
3.6.7. Teor de carbono fixo .....	34
3.6.8. Densidade aparente .....	34
3.6.9. Determinação do potencial hidrogeniônico (pH) .....	35
3.7. Experimento de lixiviação .....	35
3.8. Extração, <i>clean-up</i> , fracionamento e análise dos HPA presentes no solo e nos biocarvões .....	36
3.9. Controle de qualidade analítica .....	39
3.9.1. Linearidade (Curvas de calibração) .....	39
3.9.2. Limites de quantificação e detecção .....	40
3.9.3. Precisão e exatidão .....	41
3.10. Experimento de germinação da semente da planta <i>Eruca sativa</i> (Rúcula) em solos condicionados com biocarvão .....	41
3.10.1. Cálculo da porcentagem de Germinação .....	42
3.10.2. Índice de velocidade de germinação (IVG) .....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
4.1. Controle de qualidade .....	43
4.1.1. Linearidade .....	43
4.1.2. Limites de detecção e quantificação .....	43
4.1.3. Recuperação .....	44
4.2. Análise do solo .....	44
4.2.1. Características do solo .....	44
4.2.2. Identificação e quantificação dos HPA no solo .....	46
4.3. Biocarvões .....	47
4.3.1. Análise imediata .....	48
4.3.2. Identificação e quantificação dos HPA nos biocarvões .....	52

4.4. Experimento de lixiviação.....	59
4.4.1. Lixiviado.....	59
4.4.2. Total de HPA no solo.....	65
4.5. Experimento de germinação.....	69
4.5.1. Porcentagem e Índice de velocidade de germinação .....	69
4.5.2. Qualidade das mudas.....	72
5. CONCLUSÃO .....	75
6. REFERÊNCIAS .....	77
7. APÊNDICES (Material Autoral).....	98

***Dedico este trabalho aos meus pais,  
Antônio e Ilma, e a minha irmã, Luana.***

***“A persistência é o caminho do êxito”***

**(Charlie Chaplin)**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela dádiva da vida e por me permitir realizar mais um sonho. Foram dois anos difíceis, com muitas surpresas, altos e baixos que me fizeram várias vezes pensar em desistir, mas, felizmente, em todos esses momentos Deus estava comigo me fazendo persistir e dando forças para seguir minha jornada.

Aos meus pais, Antônio e Ilma, por todo apoio oferecido durante toda a vida. Todo amor, carinho, compreensão, ensinamentos foram importantes para que eu me tornasse o que sou hoje. À minha irmã, Luana, por todo carinho, ajuda, risadas, conselhos, companheirismo. Sinto-me demasiadamente privilegiado por ter uma família tão especial. Vocês são a minha inspiração. AMO VOCÊS!!!

Agradeço aos meus tios Reginaldo e Genísia, por me encorajar a fazer o mestrado desde o momento que saí da graduação. Agradeço também as minhas avós, Terezinha e Marina, e a toda minha família por todo apoio.

Ao Prof. Dr. Marcelo, meu orientador, por todos os ensinamentos, paciência, incentivos, disponibilidade e por entender as minhas ausências durante esse período. Aos professores Alberto Wisniewski e Lisiane dos Santos por ajudarem no desenvolvimento do meu trabalho. Estendo esse agradecimento a todos os professores que tive durante o mestrado: Luciane Pimenta, Sandro Navickiene, Eliana Midori e Renata Kaminski.

À banca de qualificação, Prof. Dra. Flaviana Damasceno e Prof. Dr. Michel Rubens, pelas contribuições. Tentei seguir tudo que foi elencado por vocês.

Aos meus amigos do LCP, Laiane (minha coorientadora), Alan e Lukas, a rotina não teria sido tão legal sem vocês, que além de proporcionarem momentos de diversão, também me ensinaram bastaste. Agradeço a todos os meus amigos pelo companheirismo, ajudas, conselhos e momentos de distração.

Ao PPGQ, a UFS e todos que fizeram parte dessa jornada. Muito obrigado!!!

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

US EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês “*United States Environmental Protection Agency*”)

CG-EM – Cromatografia Gasosa hifenada à Espectrometria de Massas

EU- União Europeia (do inglês “*European Union*”)

MM- Massa Molecular

S- Solubilidade

PV- Pressão de Vapor

Kow- Coeficiente de partição octanol-água

QI- Quociente de Inteligência

IARC- Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (do inglês “*International Agency for Research on Cancer*”)

TPA- Terras Pretas da Amazônia

TPI- Terra Preta de Índio

CO<sub>2</sub>- Dióxido de carbono

CO- Monóxido de carbono

CH<sub>4</sub>- Metano

H<sub>2</sub>- Gás hidrogênio

CH<sub>3</sub>OH- Metanol

CH<sub>3</sub>COOH- Ácido acético

ABIEC- Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes

PIB- Produto Interno Bruto

CNA- Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

N- Nitrogênio

P- Fósforo

Pb- Chumbo

EC- *Eichhornia crassipes* (Planta aguapé)

Cd-Cádmio

H/C- Relação Hidrogênio / Carbono

O/C- Relação Oxigênio / Carbono

CTC- Capacidade de Troca Catiônica

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>- Carbonato

PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Fosfato

N<sub>2</sub>O- Óxido Nitroso

P.A- Para análise

PEB- Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa

UFS- Universidade Federal de Sergipe

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

N<sub>2</sub>- Gás nitrogênio

LCP- Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos Poluentes

PVC- Policloreto de Vinil

DCM - Diclorometano

MRM- Monitoramento de Reações Múltiplas (do inglês "*Multiple Reaction Monitoring*")

PI- Padrão Interno

LD- Limite de Detecção

LQ- Limite de Quantificação

IVG- Índice de Velocidade de Germinação

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

INMETRO- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

ITPS- Instituto Tecnológico e de Pesquisa do Estado de Sergipe

TC- Teor de Cinzas

$\text{KHCO}_3$ - Bicarbonato de potássio

$\text{CaCO}_3$ - Carbonato de cálcio

Fe- Ferro

Mn- Manganês

IBI- Iniciativa internacional para o biocarvão (do inglês “*International Biochar Initiative*”)

EBC- Certificado Europeu de Biocarvão (do inglês “*European Biochar Certificate*”)

BioA- Biocarvão de aguapé

BioB- Biocarvão de esterco bovino

CAN- Canadá

DIN- Dinamarca

ALE- Alemanha

NOR- Noruega

EUA- Estados Unidos da América

BRA- Brasil

NQ- Não Quantificável

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura dos HPA classificados como poluentes prioritários pela USEPA .....	5
Figura 2- Aguapé (Eichhornia Crassipes).....	19
Figura 3- Localização da cidade de Laranjeiras, Sergipe .....	27
Figura 4 – Aparato usado no experimento de lixiviação .....	36
Figura 5- Distribuição de HPA no solo coletado. ....	46
Figura 6- Distribuição dos HPA nos biocarvões.. ....	53
Figura 7- Agrupamento dos HPA formados de acordo com o número de anéis benzênicos.....	57
Figura 8- HPA presentes no lixiviado.....	62
Figura 9- Total de HPA presentes no lixiviado.....	64
Figura 10- Total de HPA presentes nos tubos. a) Total de HPA com Naftaleno. b) Total de HPA sem o naftaleno.....	66
Figura 11- Porcentagem média de germinação da planta Eruca sativa em solo sem e com tratamento com biocarvão originado de esterco bovino e de aguapé .....	70
Figura 12- Índice de germinação das sementes de Eruca sativa nos 3 tratamentos estudados .....	72
Figura 13- Plantas após o período de germinação. a) germinadas no solo condicionado com biocarvão de esterco bovino. b) germinadas no solo condicionado com biocarvão de aguapé. c) germinadas no solo sem biocarvão .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- HPA prioritários classificados pela USEPA e suas informações primárias.....	6
Tabela 2- Genotoxicidade e Carcinogenicidade de 16 HPA.....	11
Tabela 3- Condições cromatográficas utilizadas nas análises dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	39
Tabela 4- Características do solo coletado .....	45
Tabela 5 - Valores médios para os teores de umidade, voláteis, cinza e carbono fixo, densidade e pH.....	48
Tabela 6- Teor de celulose, hemicelulose e lignina para o esterco bovino e a planta <i>Eichhornia crassipes</i> .....	55
Tabela 7- Concentração de HPA nos biocarvões.....	56
Tabela 8- Comparação entre a quantidade de HPA encontrado em cada biocarvão e os padrões de qualidade para HPA em solo de alguns países (mg g <sup>-1</sup> ).....	59
Tabela 9- Volume do lixiviado após o 12 <sup>a</sup> dia de experimento .....	60

## 1. INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) compõe um grupo com centenas de compostos tóxicos quimicamente relacionados, ambientalmente persistentes, que consistem apenas em átomos de carbono e hidrogênio, e, apresentam dois ou mais anéis aromáticos em sua estrutura. Eles têm atraído a atenção de pesquisadores devido à carcinogenicidade, teratogenicidade e genotoxicidades já reconhecidas, representando um risco ambiental significativo para a saúde pública sendo que, por essas razões, 16 deles são classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e pela União Europeia.

Apesar desses compostos serem produzidos por processos naturais como erupções vulcânicas, incêndios florestais e decomposição de material biológico, a maior fonte de poluição por HPA no ambiente é resultante de ações antropogênicas como a combustão incompleta de combustíveis fósseis, seja de emissões de automóveis, atividades industriais, fumaça de cigarro, ou, da queima da biomassa. Independentemente do tipo de processo formador de HPA, o solo é o principal reservatório desses compostos poluentes podendo afetar suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

Solo é definido como sendo uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicas, formados por materiais minerais e orgânicos e que apresentam funções importantes para a manutenção da vida, como por exemplo, propiciam sustentação às plantas, agem como armazenador de água e, além disso, é um filtro natural de poluentes, não permitindo que esses consigam chegar até as águas subterrâneas. No entanto, a poluição dos solos é um grave problema que tem crescido em muitos países do mundo, levando a uma redução de áreas com grande potencial agrícola, permitindo, dessa forma, que os corpos d'água fiquem mais vulneráveis a contaminação, em um momento onde o uso do solo está ocorrendo de maneira mais intensiva, justamente para tentar suprir a demanda por alimentos.

Um outro problema constante, principalmente no nordeste do Brasil, é a acidez dos solos, o que impossibilita que os nutrientes necessários para o crescimento das plantas estejam disponíveis para a mesma, fazendo com que seja necessária a adição de produtos corretores, muitas vezes tóxicos ao ambiente. Porém, algumas alternativas vêm sendo estudadas ao longo dos anos para tentar minimizar a utilização desses modificadores químicos. Uma delas é a aplicação do biocarvão, promovendo uma alteração das características físico-químicas tanto a curto, como também a longo prazo.

O biocarvão é um material complexo consistindo principalmente de carbono, compostos inorgânicos e hidrocarbonetos voláteis, elevada área superficial e porosidade. Quando aplicado ao solo, o biocarvão pode proporcionar aumento do pH, da capacidade de troca catiônica, da fixação biológica de nitrogênio e da disponibilidade de outros nutrientes essenciais para o crescimento das plantas, da capacidade de retenção de água, diminuindo as perdas de nutrientes e não permitindo que compostos poluentes consigam ser lixiviados, sendo usados também como um remediador de solos contaminados.

Uma das formas de produzir biocarvão é através da conversão térmica da biomassa, como a pirólise, que é a transformação termoquímica da biomassa que ocorre em condições anaeróbicas ou na presença de uma pequena quantidade de oxigênio, porém, insuficiente para ocorrer a combustão.

Esse processo tem grande importância para a área ambiental atualmente, pois através dele, resíduos orgânicos podem ser transformados num produto com maior valor agregado, como o biocarvão, para o uso como um remediador ou um condicionante de solo, dado que além dos benefícios anteriormente citados, também ajuda na conversão de um passivo ambiental, num insumo benéfico para melhorar a qualidade do solo e, assim, aumentar a produção de alimentos.

Por exemplo, a pecuária bovina apresenta como principal resíduo o esterco, um produto com baixo valor agregado e com uma produção diária de 45 a 48 kg por cabeça de gado, o que pode gerar desequilíbrios químicos, físicos e biológicos no solo, lixiviação desse para lagos e rios próximos, podendo causar

doenças em animais e humanos que utilizem desses, além da poluição por odor. Um outro exemplo de resíduo orgânico, é a planta *Eichhornia crassipes*, mais conhecida como aguapé, que apresenta como principal característica a alta capacidade de reprodução e crescimento, que podem causar do ponto de vista ambiental, alterações nas características físicas da água, e do ponto de vista social, aumento na proliferação de insetos vetores de doenças humanas, além de prejuízos a navegação pesca e geração de energia.

Por esses motivos, que a produção de biocarvão e conseqüentemente o uso desse produto para melhorar as características físicas e químicas do solo, é vista como uma possível solução para o reaproveitamento de resíduos orgânicos que causam malefícios ao homem e ao meio ambiente. Porém, a aplicação do biocarvão no solo pode gerar conseqüências não intencionais, como a presença em sua estrutura, através do processo de produção, de contaminantes que incluem sais, metais pesados, hidrocarbonetos clorados, dioxinas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Os destinos ambientais dos HPA associados ao biocarvão quando adicionados no solo são pouco compreendidos, contudo, uma vez presentes na estrutura do biocarvão, esses podem ficar disponíveis, ser absorvidos pelos diversos tipos de plantações que, por ventura, cresçam sobre esse solo, agora contaminado e, ainda ser lixiviado para os rios, lagos e também para os lençóis freáticos, podendo ser expostos ao homem principalmente através da ingestão direta e pela absorção dérmica.

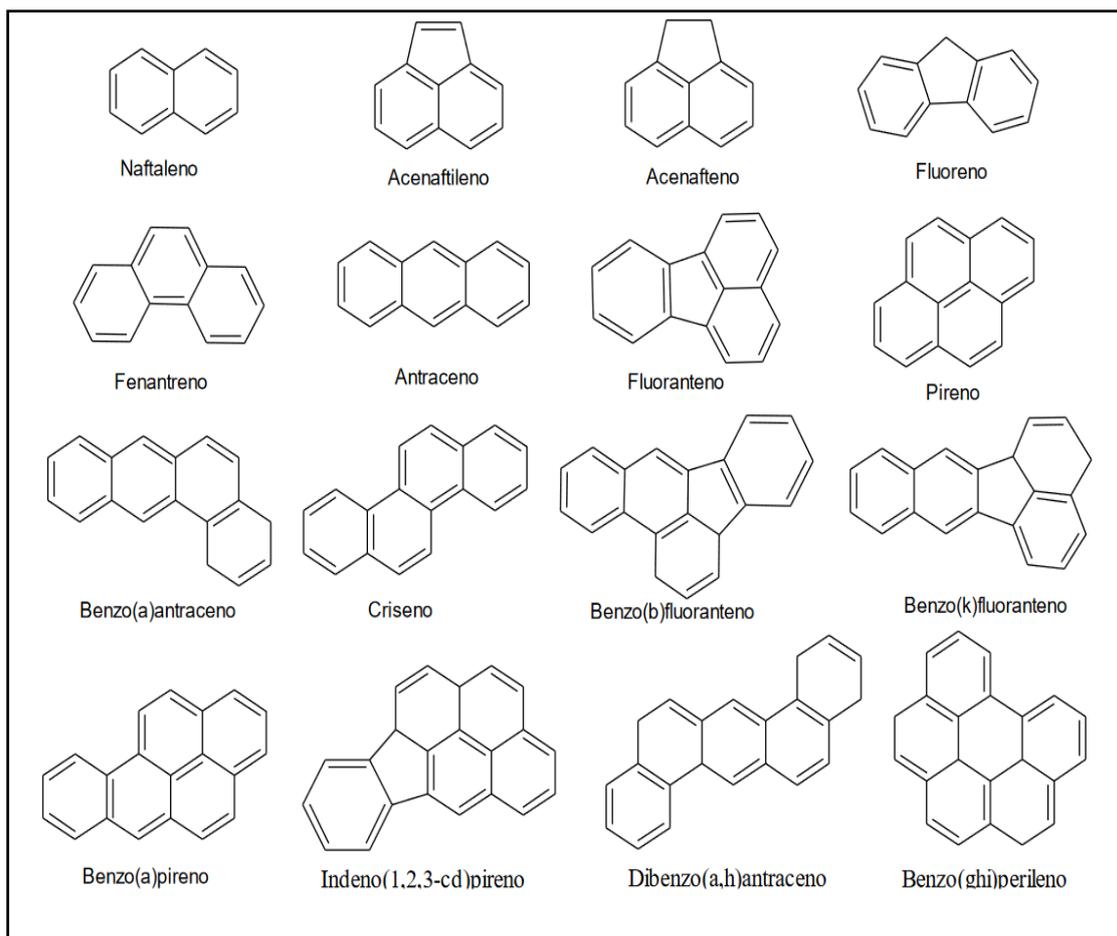
Portanto, nesse estudo, foi analisada a presença dos 16 HPA considerados prioritários pela US EPA: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indenol[1,2,3,c-d]perileno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno em amostra de solo agrícola coletada na cidade de Laranjeiras, Sergipe. Com isso, foi possível investigar a lixiviação desses compostos no solo, quando a esse foi adicionado biocarvão de esterco bovino e aguapé com o intuito de observar a influência desse produto na migração vertical dos HPA. Além disso, foi realizada a

identificação e quantificação desses compostos poluentes nos biocarvões, a fim de averiguar possíveis riscos ecológicos que podem ser gerados com a utilização desse produto para fins agrícolas.

A técnica utilizada para extração dos HPA no solo e nos biocarvões foi o ultrassom. Já a extração dos HPA no lixiviado foi realizada pela técnica de extração líquido-líquido com fracionamento em coluna aberta. A determinação dos HPA foi feita por cromatografia gasosa - espectrometria de massas (CG-EM).

### 1.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ou hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (HPA) integram um grupo de centenas de compostos quimicamente relacionados, ambientalmente persistentes, com toxicidade e estrutura química variada [1]. Eles têm atraído a atenção de pesquisadores por estarem onipresentes no ambiente e também devido à carcinogenicidade, teratogenicidade e genotoxicidades já reconhecidas [2,3], sendo que, por essas razões, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e a União Europeia (EU) classificam 16 deles como poluentes prioritários, necessitando serem monitorados [3,4]. As estruturas desses compostos são apresentadas na Figura 1.



**Figura 1-** Estrutura dos HPA classificados como poluentes prioritários pela USEPA.  
**Fonte:** Autoria Própria

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos puros são geralmente sólidos, coloridos e cristalinos à temperatura ambiente. Suas propriedades físicas variam com a massa molecular (MM) e a estrutura, sendo assim, divididos em dois grupos: Os compostos de baixa massa molecular (menos de 4 anéis aromáticos) e os compostos de alta massa molecular (constituídos com 4 ou mais anéis aromáticos) [5,6].

As propriedades químicas desses compostos são determinadas, especialmente, pelo número de anéis aromáticos presentes e pelo sistema de duplas ligações conjugadas encontrado na sua estrutura [3,5,7–9]. Algumas propriedades físicas e químicas são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1-** HPA prioritários classificados pela USEPA e suas informações primárias. **Fontes:** Paris *et al.* (2018) [10]; May *et al.* (1978) [11]; Mabey *et al.* (1982) [12]; Singh *et al.* (2016) [13] ; Tobiszewski & Namieśnik (2012) [14].

<b>HPA</b>	<b>MM</b> <b>(g mol<sup>-1</sup>)</b> [10]	<b>S</b> <b>(mg L<sup>-1</sup>)</b> [11,12]	<b>PV</b> [13]	<b>Log</b> <b>K<sub>ow</sub></b> [14]
<b>Naftaleno</b>	128	320	11,14	3,37
<b>Acenaftileno</b>	152	3,9	3,87	4,40
<b>Acenafteno</b>	154	3,4	3,07	4,00
<b>Fluoreno</b>	166	1,7	1,66	4,18
<b>Antraceno</b>	178	4,5 10 <sup>-2</sup>	1,06 × 10 <sup>-1</sup>	4,57
<b>Fenantreno</b>	178	1,0	8,6 × 10 <sup>-4</sup>	4,54
<b>Fluoranteno</b>	202	2,1 10 <sup>-1</sup>	8,61 × 10 <sup>-4</sup>	5,22
<b>Pireno</b>	202	1,3 10 <sup>-1</sup>	5,0 × 10 <sup>-4</sup>	5,18
<b>Benz[a]antraceno</b>	228	5,7 10 <sup>-3</sup>	5,43 × 10 <sup>-4</sup>	5,91
<b>Criseno</b>	228	1,8 10 <sup>-3</sup>	4,0 × 10 <sup>-6</sup>	5,75
<b>Benzo[b]fluoranteno</b>	252	1,4 10 <sup>-2</sup>	5,0 × 10 <sup>-7</sup>	6,60
<b>Benzo[k]fluoranteno</b>	252	4,3 10 <sup>-3</sup>	5,2 × 10 <sup>-8</sup>	6,80
<b>Benzo[a]pireno</b>	252	3,8 10 <sup>-3</sup>	6,0 × 10 <sup>-8</sup>	6,06
<b>Indenol[1,2,3,c,d]pireno</b>	276	5,3 10 <sup>-4</sup>	1,33 × 10 <sup>-8</sup>	6,60
<b>Benzo[g,h,i]perileno</b>	276	2,6 10 <sup>-4</sup>	1,27 × 10 <sup>-7</sup>	7,04
<b>Dibenzo[a,h]antraceno</b>	278	5,0 10 <sup>-4</sup>	1,38 × 10 <sup>-8</sup>	6,75

**Legenda:** MM- Massa molecular; S- solubilidade em água; PV- Pressão de vapor; K<sub>ow</sub>- Coeficiente de partição octanol-água.

Como pode ser observado na Tabela 1, a solubilidade em água dos HPA varia grandemente, sendo altamente insolúveis para os compostos de maior

massa molecular, como por exemplo o Dibenzo[a,h]antraceno com MM de 278 g mol<sup>-1</sup> e pouco solúveis para os compostos de menor massa molecular, como o Naftaleno, que apresenta MM de 128 g mol<sup>-1</sup> [11,12].

Como a volatilidade é uma propriedade inversamente proporcional a massa molecular, observa-se, portanto, que existe uma diferença acentuada na volatilidade dos HPA. A maioria deles são classificados como semivoláteis e, os compostos de maior massa molecular são identificados como pouco voláteis. Essa característica é explicitada pela pressão de vapor [13].

Outra característica dos HPA é a sua natureza hidrofóbica. Em conformidade com os valores de  $K_{OW}$ , estas substâncias são classificadas como lipossolúveis, sendo esta característica maior com o aumento da massa molecular, indicando que os HPA, principalmente os mais pesados, são facilmente adsorvidos por uma matriz com maior teor de matéria orgânica, como o solo [15–17].

#### 1.1.1. Fontes

Os HPA podem ser oriundos não apenas de fontes naturais como erupções vulcânicas e queimadas espontâneas, mas também de diversas fontes antropogênicas, no qual podemos citar a queima de carvão, biomassa e combustíveis fósseis em automóveis, geração de energia, coqueificação industrial, fumaça de cigarro, dentre outras [18–21].

A principal fonte de formação dos HPA é a antropogênica e, quando dispersos no ambiente, passam por um processo de transporte atmosférico de longo alcance chegando em outras áreas, como por exemplo, em montanhas remotas e até mesmo na região polar, as quais praticamente não têm fontes de emissão [15–17].

Os HPA encontrados no solo vieram, em grande parte, através da deposição atmosférica. Na atmosfera os HPA estão em fase gasosa, adsorvidos em aerossóis ou em materiais particulados. O descenso dessas substâncias na superfície ocorre por deposição seca ou úmida, fazendo com que o solo seja o principal receptor desses contaminantes [22]. Os fatores meteorológicos, como

chuvas, direção do fluxo de vento e, temperatura influenciam significativamente a deposição de poluentes orgânicos no meio [23].

Uma das maneiras usadas para diferenciar as fontes de contaminação dos HPA é o emprego de razões diagnósticas [24–26]. Essas relações permitem a distinção entre fontes relacionadas ao petróleo e fontes relacionadas a combustão, permitindo dessa forma entender melhor a distribuição dos HPA e diagnosticar as possíveis fontes [27]. Essa técnica é baseada na estabilidade termodinâmica relativa de alguns isômeros de HPA. Um dos isômeros é oriundo de rápidas reações químicas e apresentam baixa estabilidade, sendo formados durante processos de combustão ou tratamentos químicos. Já o outro isômero é proveniente de processos que levam mais tempo, sendo por esse motivo mais estáveis, sendo esses isômeros ligados a fontes petrogênicas [26].

A razão entre os isômeros fluoranteno e pireno (Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno)) é um exemplo de como essa técnica é utilizada. A predominância do fluoranteno em relação ao pireno pode sugerir que a origem dos HPA é pirogênica, enquanto que a condição contrária sugere que os HPA foram originados de fontes petrogênicas .

#### 1.1.2. Impactos ambientais

Como o solo é o principal destino dos HPA, o que faz dele um bom indicador da contaminação ambiental a longo prazo, o seu monitoramento se tornou um fator essencial para a saúde dos ecossistemas nos quais esses contaminantes podem ser levados [28]. Após a deposição na superfície dos solos, os HPA podem ser sorvidos por este, persistindo por muito tempo ou, se acumular em vegetais, ser transportados para rios e lagos, através da lixiviação, contaminando outras biotas e sendo transferidos para os humanos, sobretudo, via cadeia alimentar [29]. Cabe salientar que os HPA de 2 ou 3 anéis são mais facilmente volatilizados, lixiviados ou degradados que os HPA com 4, 5 ou 6 anéis [30].

Para os não fumantes, a alimentação é conhecida como a principal forma de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, contribuindo com

mais de 70% do total de exposição [31,32]. A contaminação dos alimentos pode ocorrer em diversas etapas de produção. Estudos indicam que os alimentos como vegetais e frutas têm um menor nível de HPA do que a carne, provavelmente pelo menor teor de lipídios e também devido a cadeia alimentar dos animais que são utilizados para alimentação humana [33]. Martorell *et al.* (2010) mostraram que os teores de HPA (peso úmido) são respectivamente inferiores a  $1 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $4,1 \mu\text{g kg}^{-1}$  para frutas e legumes da Catalunha, enquanto seus níveis atingem  $365 \mu\text{g kg}^{-1}$  em carne (salame) [31]. Chás, amendoins torrados, cafés, óleos vegetais refinados, cereais, espinafre e muitos outros alimentos podem conter HPA. Algumas culturas, como trigo, centeio e lentilhas, podem sintetizar os HPA ou absorvê-los da água, do ar ou solo [6].

A contaminação dos alimentos pode ocorrer durante o crescimento, transporte, armazenamento de animais e plantas. Nos animais, o contágio pode ocorrer através das vias cutânea, digestiva e respiratória, podendo estes estocar HPA em seu organismo. Já nas plantas, a contaminação pode ocorrer pela absorção desses poluentes pelas raízes, sendo incorporado ao crescimento destas. As plantas em comparação com os animais apresentam menores quantidades de HPA, entretanto, como são consumidas em grandes quantidades, representando cerca de 31% do consumo total de alimentos, são consideradas uma fonte importante de contágio pelos humanos, responsável por entre 5 e 10% da absorção de HPA [10,28,31–33].

### 1.1.3. Efeitos à saúde

Os efeitos da exposição desses poluentes dependem da via e do tempo de contato, do HPA e da sua concentração. Alguns autores ainda adicionam a esses fatores as condições de saúde anterior a exposição [6].

Apesar de ainda hoje não existir um completo entendimento dos efeitos causados pela exposição em curto prazo aos HPA, sabe-se que altos níveis de misturas contendo HPA podem causar irritação e inflamação nos olhos e na pele, náuseas, febre, dor de cabeça, mal-estar e diarreia. O antraceno, o benzo[a]pireno e o naftaleno são exemplos de HPA irritantes diretos à pele [34].

Os efeitos da exposição a longo prazo aos HPA podem causar catarata, além de danos à função imunológica, renal e hepática e, anormalidades da função pulmonar com sintomas semelhantes aos da asma [35–37]. O naftaleno, por exemplo, pode causar a quebra dos glóbulos vermelhos se inalado ou ingerido em grandes quantidades [38]. Além disso, os HPA têm a capacidade de interferir no sistema hormonal, podendo exercer efeitos prejudiciais sobre a reprodução, estar ligado a obesidade, ao estresse oxidativo, que é um desequilíbrio entre a geração de compostos oxidantes e a atuação nos sistemas de defesa, além de afetar no correto desenvolvimento cognitivo entre crianças [35–37,39–41].

Estudos do Centro de Saúde Ambiental Infantil ainda mostram que a exposição aos HPA durante a gravidez pode estar relacionada a resultados adversos do nascimento, incluindo baixo peso ao nascer, parto prematuro malformações cardíacas, problemas comportamentais entre seis e oito anos de idade e um quociente de inteligência (QI) mais baixo aos três anos de idade [42].

O problema de saúde mais importante causado pela exposição humana aos HPA é devido ao fato de que alguns deles demonstraram ser altamente carcinogênicos, tendo sido implicados em diferentes tipos de cânceres, principalmente mama, pulmão e cólon [31].

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classificou benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, criseno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3,c,d]pireno em grupos de acordo com a sua carcinogenicidade. As possibilidades de serem genotóxicos e a classificação da IARC (*International Agency for Research on Cancer*) quanto a carcinogenicidade podem ser mais bem verificadas na Tabela 2.

**Tabela 2-** Genotoxicidade e Carcinogenicidade de 16 HPA. **Fonte:** Singh *et al.* (2016) [13].

<b>HPA</b>	<b>Genotoxicidade</b>	<b>Classificação IARC</b>
<b>Naftaleno</b>	Positivo	2B
<b>Acenaftileno</b>	Questionável	NA
<b>Acenafteno</b>	Questionável	NA
<b>Fluoreno</b>	Negativo	3
<b>Antraceno</b>	Negativo	3
<b>Fenantreno</b>	Questionável	3
<b>Fluoranteno</b>	Positivo	3
<b>Pireno</b>	Questionável	3
<b>Benz[a]antraceno</b>	Positivo	2B
<b>Criseno</b>	Positivo	2B
<b>Benzo[b]fluoranteno</b>	Positivo	2B
<b>Benzo[k]fluoranteno</b>	Positivo	2B
<b>Benzo[a]pireno</b>	Positivo	1
<b>Indenol[1,2,3,c,d]pireno</b>	Positivo	2B
<b>Benzo[g,h,i]perileno</b>	Positivo	3
<b>Dibenzo[a,h]antraceno</b>	Positivo	2A

Legenda: NA- Não avaliado; 1- Carcinogênico; 2A- Provavelmente carcinogênico; 2B- Possivelmente Carcinogênico; 3- Não classificado.

## 1.2. Solo

O solo normalmente é considerado como a terra fina que cobre as superfícies terrestres como resultado do intemperismo de materiais rochosos ou da matéria orgânica e mineral que foi transportada pela água, ventos e gelo. A característica ímpar dos solos é a presença de material orgânico [43].

O material orgânico é constituído por materiais originários de resíduos vegetais em diferentes estágios de decomposição, excluindo raízes vivas, mas incluindo fragmentos de carvão finamente divididos e biomassa, podendo estar associado a material mineral em proporções variáveis. Já o material mineral é aquele formado predominantemente por compostos inorgânicos, em vários estágios de intemperismo [44].

O solo atua como um reservatório de nutrientes e água, suprimindo as necessidades das plantas ao longo do seu crescimento, funciona como suporte para o desenvolvimento animal e das atividades humanas, como por exemplo, servindo de base para a construção de edifícios e na produção agrícola, além de fornecer um ambiente para a decomposição de materiais adicionados na superfície tais como restos de animais e plantas, resíduos de compostagem, pesticidas e outros contaminantes [43].

O Brasil, apesar de possuir uma grande variedade de solo, é composto predominantemente pelos tipos latossolos, argissolos e neossolos, correspondendo a cerca de 70% do território nacional. As classes latossolos e argissolos são solos profundos, altamente intemperizados, ácidos e com baixa fertilidade natural. Em Sergipe, o argissolo é o tipo de solo mais comumente encontrado, presente nas zonas litorâneas, central, em grande parte da zona do Rio São Francisco e ainda em pequenas áreas do Oeste e na zona do Sertão do São Francisco. Assim como na maior parte do país, são solos com baixa fertilidade natural, sendo esse o seu principal fator limitante para o uso deste para fins agrícolas. Sendo assim, para serem utilizados para agricultura, requerem, racionalmente, adubações e calagens, controle de erosão e irrigação, principalmente em áreas com precipitações pluviométricas insuficientes [44,45].

A busca pelo melhoramento na qualidade do solo para permitir e garantir o plantio e a conseqüente alimentação mundial, sem que para isso tenha que esbarrar em futuros problemas ambientais é o principal desafio da agricultura. Porém, juntamente com o crescimento da produção de alimentos ocorre a intensificação do uso de substâncias químicas, que nem sempre tem o seu comportamento conhecido quando em contato com o solo [43]. Uma vez presentes no solo, essas substâncias químicas, muitas vezes nocivas à saúde humana, como os HPA, podem ser lixiviadas até corpos d'água subterrânea, até então protegidos pelos solos.

Medidas de imobilização, como por exemplo, a compactação, vedação, cobertura vegetal são usadas agindo de maneira que os poluentes presentes no solo são contidos de tal forma que a lixiviação para outros ambientes, sobretudo para reservatórios subterrâneos de água, é impedida ou reduzida. Todavia, essas medidas, geralmente, levam muito tempo para serem totalmente empregadas, ou ainda, não permitem a utilização durante o processo de imobilização.

Recentemente, a aplicação do biocarvão tem ganhado destaque, pois de acordo com muitos estudos [46–48], provou desempenhar papel importante no que diz respeito ao aumento do rendimento de culturas como fertilizante, da qualidade do solo como um agente condicionante e na diminuição de poluentes do solo como uma prática de remediação. Porém, a aplicação do biocarvão no solo não é apenas comprovada benéficamente, mas também pode trazer malefícios, como a presença em sua estrutura, devido ao processo de produção, de contaminantes persistentes como os HPA, fazendo com que, em alguns casos atue como fonte de contaminação [46,49].

### 1.3. Biocarvão

Biocarvão é um material complexo consistindo principalmente de carbono, compostos inorgânicos e hidrocarbonetos voláteis; apresenta elevada área superficial e porosidade, o que implica em alta capacidade para adsorver uma

variedade de compostos, incluindo nutrientes, água, contaminantes orgânicos, e alguns gases [50]. É semelhante ao carvão, diferindo deste, principalmente, no sentido de que o seu uso primário não é para a geração de energia, mas sim, no melhoramento de solos, promovendo o desenvolvimento das características destes [51].

Contudo, essa melhoria na qualidade do solo não é uma inovação, pois, essa técnica já era conhecida e aplicada na agricultura desde os anos de 1900, tendo seu interesse retomando recentemente [52]. Primeiro, pelo melhor entendimento de como o biocarvão modifica as características físico-químicas do solo, possibilitando um maior enriquecimento das terras em que esse produto foi empregado, uma reabilitação de terras degradadas e, conseqüentemente, uma melhor e maior utilização dessas terras para a produção de alimentos para a sociedade [53,54]. Em segundo lugar, pela descoberta de novas aplicações, tendo como exemplo, na gestão de resíduos industriais, urbanos e agrícolas, na remediação e imobilização de contaminantes do solo, na geração e maior utilização da energia renovável e como uma ferramenta na mitigação climática, resultando em uma maior retenção do carbono orgânico fotossintetizado [52–54].

O uso do biocarvão como uma emenda de solos foi inspirado nas Terras Pretas da Amazônia (TPA), também conhecida como Terra Preta de Índio (TPI), que apresentam altos níveis de carbono e fertilidade, provavelmente, resultado das técnicas utilizadas pelos índios, onde se misturavam pedaços de carvão obtidos de árvores carbonizadas e fragmentos de argila, barro, lama e, até mesmo, peixes e detritos de animais, formando uma mistura argilosa com boas propriedades de sorção e uma boa base para numerosos microrganismos, que quando adicionado ao solo aumentava a sua fertilidade [53,55,56].

Porém, apesar de terem sido produzidas por pessoas que vivem na Bacia Amazônica há cerca de 2500 anos, alguns pesquisadores estimam que esses solos ocupem de 1% (63 mil km<sup>2</sup>) até 10% de toda a área de floresta na Amazônia, sendo capaz de produzir rendimentos extraordinários até hoje, revelando que o solo consegue manter suas propriedades químicas e físicas por centenas de anos [55].

Atualmente, a pirólise é o principal processo de formação deste produto. Essa tecnologia é geralmente expressada como a decomposição térmica de qualquer material orgânico em baixas concentrações ou ausência de oxigênio [57–59], usada para a produção de vários produtos desde o tempo do Egito antigo, sendo hoje, considerado como um promissor método termoquímico para a produção a partir da biomassa de combustível, hidrocarbonetos valiosos e outros produtos, como o biocarvão, e que podem ser utilizados em diversas aplicações [87].

A dinâmica do processo de formação do biocarvão começa com a secagem da biomassa, sendo aquecida até aproximadamente 120 °C, liberando água e matéria volátil. Esses compostos voláteis podem formar gases permanentes, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), metano ( $\text{CH}_4$ ) e gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) ou compostos orgânicos condensáveis, tendo como exemplo o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e o ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Acima de 120 °C, começa a ocorrer a decomposição térmica dos constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina, passando por algumas vias de reação que incluem reticulação, despolimerização e fragmentação, formando estruturas aromáticas amorfas. A partir de 300 °C, os compostos voláteis mais pesados são liberados. Acima de 600 °C, a carbonização consolida o carvão em estruturas semelhantes a grafeno, que estabiliza cada vez mais o carbono no produto sólido. Temperaturas ainda mais altas permitem gaseificação de grande parte das macromoléculas, retirando átomos de carbono para produzir biogás [55].

### 1.3.1. Biomassa

Biomassa, a matéria-prima para a formação do biocarvão, é definida como sendo toda matéria orgânica que existe na natureza ou é gerada pelo homem e/ou animais, como resíduos de atividades agrícolas, industriais e resíduos urbanos [60,61]. É também uma das fontes mais abundantes de energia disponível para a humanidade e tem sido usada como fonte de combustível desde os primórdios da civilização, quando o homem descobriu o fogo [62].

A composição química da biomassa é complexa e difere muito dos combustíveis fósseis, podendo ser classificada em dois grupos. O primeiro, constituído por macromoléculas orgânicas com função estrutural na planta, como lignina, celulose e hemicelulose, que estão presentes em grandes proporções na biomassa. O segundo, consiste em compostos com menor massa molecular e com funções fisiológicas, protetoras ou de reserva. É formado por compostos orgânicos (extrativos) e inorgânicos (cinzas). A composição química da biomassa lignocelulósica é variável por fatores inerentes ao próprio material, como espécies e idade da planta, além das condições climáticas e manejo [63].

A utilização da biomassa como fonte adicional e alternativa de energia tem a tornado cada vez mais importante no mundo, principalmente, devido ao aumento da demanda energética, ao alto custo dos combustíveis fósseis e a uma necessidade de redução das emissões de gases que contribuem para o efeito estufa [64].

No entanto, devido a problemática ambiental, no que tange a gestão de resíduos, principalmente oriundos da agricultura e pecuária, biomassas consideradas como resíduo, mas cujo potencial energético ainda não é tão conhecido, estão sendo utilizadas na tentativa de transformação em produtos energéticos. Pode-se citar como exemplos, plantas com elevadas taxas de reprodução, consideradas como ervas daninhas, e os resíduos oriundos de animais e atividades industriais. Porém, muitas dessas biomassas não apresentam satisfatórios rendimentos energéticos, sendo a pirólise, uma alternativa para a produção de uma variedade de produtos, com pouco desperdício e emissões, maximizando os ganhos ambientais e econômicos [56,57,65].

#### 1.3.1.1. Esterco bovino

O resíduo bovino é constituído por material orgânico formado por uma mistura de alimentação não digerida, metabólitos formados durante a digestão e do material utilizado nas instalações em que são criados, sendo sua composição altamente dependente de fatores como a ração utilizada, idade dos animais e tempo de armazenamento [66,67].

De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes (ABIEC), o Brasil detinha em 2018 mais de 214 milhões de cabeças de gado, sendo com isso, o país com o maior rebanho comercial do mundo e que contribuiu, no mesmo período, com quase 9% do produto interno bruto (PIB) do país [68]. Para o ano de 2019, a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) projeta um crescimento de 7,2% no Valor Bruto da Produção, indicando que as exportações deveram aumentar, alcançando cerca de 234 bilhões de reais [69].

A crescente demanda da produção agropecuária tem como consequência a adoção de um sistema de criação intensiva que se caracteriza pela elevada deposição de resíduos. Segundo a EMBRAPA, a produção diária de esterco (fezes + urina) dos bovinos leiteiros é de aproximadamente 10% de seu peso corporal, o que significa, uma quantidade de 45 a 48 kg/vaca/dia. Já bovinos de corte confinados produzem em torno de 30 a 35 kg/cabeça/dia. Há uma série de problemas ambientais associados a esse sistema de criação de gado, podendo citar como exemplos, a poluição de corpos d'água por nitrogênio (N) e fósforo (P), emissões de metano, poluição por odores e acúmulo de resíduos, sobretudo de esterco, sobre o solo [70].

A utilização de estercos se tornou uma alternativa amplamente adotada para o suprimento de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, em áreas de agricultura familiar na região semiárida do Nordeste do Brasil. No entanto, o fornecimento é feito, na maioria das vezes, de forma empírica, onde não há o estabelecimento de doses com base em critérios apropriados, como análise do solo [71]. Assim sendo, uma gestão sustentável desses resíduos tem sido recomendada como forma de diminuir tanto o acúmulo desses resíduos, como também, dos problemas gerados [72–74]. Uma tecnologia viável para a gestão de estercos, oferecendo potencial para valorizar esses resíduos, muitas vezes aplicados ou descartados sem o devido tratamento, é a pirólise, tendo o biocarvão como um dos produtos produzidos [75].

Como os resíduos de animais são materiais ricos em nutrientes, a pirólise desses estercos gera, normalmente, um biocarvão alcalino, com estruturas de carbono aromáticas predominantemente estáveis, ricas em minerais inorgânicos. A concentração de minerais não voláteis como fósforo e potássio

pode ser benéfica para o uso de biocarvão à base de estrume, não apenas como condicionador do solo, mas também como fertilizante alternativo [76].

Cao *et al.* (2011) contrastaram a eficiência do carvão ativado e do biocarvão de esterco de vaca na imobilização de chumbo (Pb) e atrazina, um pesticida utilizado, principalmente, para conter o crescimento de ervas daninhas. Os resultados mostram que o carvão ativado conseguiu ser eficaz na imobilização da atrazina, contudo, não obteve a mesma eficácia para deter o chumbo. Já o experimento com biocarvão de esterco de vaca se mostrou eficaz na imobilização dos dois poluentes estudados, mostrando a capacidade que o biocarvão proveniente dessa biomassa tem de servir como um agente remediador de solos contaminados [77].

Sukatarno *et al.* (2011) compararam a aplicação do esterco e do biocarvão da mesma biomassa na produtividade de uma cultura de milho na Indonésia. Os resultados mostraram que no primeiro ano de cultivo as produtividades foram equivalentes, porém, no segundo ano de cultivo, enquanto que a produtividade para o tratamento com biocarvão se manteve similar à do ano anterior, a produção com o tratamento com esterco foi menor, indicando que ao contrário do esterco, o biocarvão não necessita de ser aplicado anualmente [78].

#### 1.3.1.2. *Eichhornia crassipes* (Aguapé)

A planta *Eichhornia crassipes* (EC) (Figura 2), conhecida popularmente como jacinto d'água ou aguapé, é uma erva perene com brotação parcialmente cheia de ar que vive em ecossistemas de água doce [79]. Acredita-se que essa planta seja nativa da bacia do Amazonas, porém, foi difundida por turistas e colecionadores em mais de 80 países do mundo nos últimos 100 anos, graças a beleza de suas flores e folhagens [80,81].



**Figura 2-** Aguapé (*Eichhornia Crassipes*). **Fonte:** Imagem do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa, PEB.

A aguapé apresenta alta capacidade de reprodução, se utilizando tanto da reprodução assexuada como da sexuada, via sementes. Em condições ambientais adequadas, essa planta pode duplicar a sua biomassa através da reprodução assexuada em 6 dias, e em oito meses, dez plantas podem ser capazes de produzir 655 360 novas plantas, que são suficientes para cobrir a superfície de aproximadamente metade de 1 hectare [79,82,83]. Por essa razão, a *Eichhornia crassipes* está na lista das dez principais ervas daninhas malignas do mundo [79].

No entanto, suas notórias características de crescimento são um benefício quando essa planta é utilizada para a remediação de contaminantes, por exemplo, metais pesados, corantes e outros contaminantes orgânicos e inorgânicos [82]. Uma outra aplicação importante para a *Eichhornia crassipes* é a sua aplicação na recuperação de solos pobres, pois estas contêm nutrientes valiosos e que podem proporcionar o aumento da fertilidade. Porém, essa aplicação não deve ocorrer sem um tratamento específico, uma vez que sua biomassa é essencialmente celulósica e se incorporada dessa forma, o carbono presente na biomassa irá se decompor prontamente, sendo liberado para a atmosfera [84]. A conversão da biomassa do aguapé em biocarvão e a

exploração de aplicações benéficas é uma maneira sustentável de abordar as ameaças criadas por eles [85,86].

Najmudeem *et al.* (2019) estudaram o efeito do uso do biocarvão de aguapé no solo usado para plantação de arroz, na qual foram testadas cinco proporções de aplicação (1, 2, 3, 4 e 5%) sendo observados o comprimento da raiz, da parte aérea e a altura da planta. Os resultados mostraram que os maiores desempenhos de crescimento foram observados quando ao solo foi aplicado um percentual de biocarvão de 4%, tendo sido considerado pelos autores do estudo como um resultado promissor para a utilização do biocarvão derivado dessa planta como um melhorador de solos [86].

Li *et al.* (2016) estudaram a aplicação do biocarvão derivado de aguapé em águas contaminadas com cádmio (Cd). Os resultados mostraram que quando o pH da solução contendo o contaminante foi aumentado para 5, quase 90% do cádmio foi removido da água, o que mostra que o biocarvão desta biomassa pode ser um adsorvente promissor para o tratamento de águas residuais, convertendo um problema ambiental em uma tecnologia de limpeza. Os resultados mostraram que quando o pH da solução contendo o contaminante foi aumentado para 5, quase 90% do cádmio foi removido da água [87].

### 1.3.2. Propriedades Físico-químicas

As propriedades físico-químicas do biocarvão geralmente dependem das condições de pirólise e das características da matéria-prima, podendo, portanto, variar bastante [52]. Dentre as condições de pirólise que podem ser modificadas, destaca-se a temperatura, que apresenta grande influência em muitas propriedades do biocarvão justamente porque a decomposição térmica é o principal processo envolvido. A primeira delas é a composição do biocarvão, normalmente formado por substâncias orgânicas aromáticas e condensadas, com poucos grupos funcionais, ou seja, uma baixa relação H/C e elementos inorgânicos. As relações H/C e O/C são ainda menores à medida que a temperatura de pirólise é aumentada, resultando em biocarvões com ainda menos grupos funcionais e mais estruturas aromáticas [52,88]. Esse tipo de estrutura proporciona uma maior estabilidade termodinâmica e é preferível

quando o biocarvão é utilizado para alterações do solo ou propósitos metalúrgicos, pois essas aplicações necessitam de uma maior estabilidade a longo prazo [88,89]. Portanto, um aumento na temperatura da reação leva a um aumento no teor de carbono e uma diminuição dos teores de hidrogênio e oxigênio [88].

A temperatura também é determinante para outra importante propriedade quando o biocarvão é utilizado para fins agrícolas. Com o aumento da temperatura, ocorre um maior desprendimento de grupos funcionais, levando a cargas parciais negativas não pareadas e, portanto, aumenta a predisposição a aceitar prótons, tornando o biocarvão mais alcalino, ou seja, com um maior valor de pH [88,90,91]. Uma consequência da aplicação do biocarvão com um alto valor de pH, principalmente em solos ácidos, é o aumento do pH do mesmo, elevando com isso a capacidade de troca catiônica e a fertilidade do solo. Porém, a resposta da aplicação do biocarvão no solo, depende da quantidade adicionada e do pH inicial do solo.

A capacidade de troca catiônica (CTC) é a quantidade de cátions trocáveis que um material é capaz de reter. Diferente das outras propriedades químicas já mencionadas, a temperatura tem uma influência negativa [88,92]. Quanto maior a temperatura em que a carbonização está ocorrendo, menor será a capacidade de troca catiônica. Isso ocorre porque essa propriedade é resultado da combinação entre grupos funcionais carregados e área superficial. Ao se elevar a temperatura, tem-se um aumento da área superficial, em comparação com a matéria-prima, porém os grupos funcionais vão sendo retirados da estrutura, tendo como resultado uma diminuição de cargas negativas, atraíndo cada vez menos cátions, com isso, menos cargas estarão acessíveis para serem usadas pelas plantas e microorganismos, que absorvem quase todos os seus nutrientes na forma iônica [88,92,93].

Já a porosidade, definida como sendo a porcentagem do volume de partículas do biocarvão não preenchidos por sólidos e calculado a partir da diferença entre as densidades, tem uma variação muito maior quando a temperatura é alterada, de modo que quanto maior a temperatura, maior será a porosidade do biocarvão. Isso ocorre devido a grande quantidade de gases que

são desprendidos da estrutura da biomassa sólida durante o processo de carbonização, resultando em um biocarvão mais leve [88,94,95]. Os poros no biocarvão podem variar em várias ordens de grandeza, sendo classificados como macroporos (diâmetro maior que 0,5  $\mu\text{m}$ ), mesoporos (diâmetro de poro entre 0,5 e 0,002  $\mu\text{m}$ ) e microporos (diâmetro variando entre 0,002 e 0,0001  $\mu\text{m}$ ) [94].

Essa propriedade física é muito importante, pois, a depender do tamanho dos poros, o biocarvão pode ser aplicável a um fim específico. Por exemplo, biocarvões com poros muito finos não são usados para fins agrícolas e na adsorção de gases, uma vez que as plantas não conseguem superar as forças capilares que retêm a água nesses pequenos poros e ainda, o diminuto tamanho dos poros pode não ser acessível a alguns gases, diminuindo, assim, a capacidade em adsorvê-los [88,94].

Também resultado de alterações na estrutura da matéria-prima, que foi submetida a pirólise, a hidrofobicidade e a capacidade de retenção de água são duas das mais importantes propriedades físicas. Essa importância é devida a mudanças na mobilidade e no armazenamento da água nos solos, quando estes são condicionados com biocarvão [96].

Os resultados de uma melhor mobilidade e armazenamento de água no solo são uma maior distribuição de nutrientes para as plantas e microorganismos que fazem parte dessa biota, reduzindo o uso de fertilizantes, dos processos erosivos do solo, e a possibilidade de uma adição menor de água, contribuindo desse modo para a conservação de outro recurso natural de extrema importância [88].

Intimamente ligada a porosidade e as capacidades de troca cationica e retenção de água está a área de superfície, que assim como as demais, também é uma outra propriedade pré-requisito para várias aplicações do biocarvão, pois está ligada. O tempo de residência e, especialmente, a temperatura são peças-chaves para a produção de biocarvões com diferentes áreas superficiais, sendo essa influência positiva só até uma determinada temperatura. A redução a partir de uma certa temperatura é devido, principalmente, ao aumento do número de poros, como resultado da perda de voláteis [88,97].

Embora todas essas propriedades possam ser controladas pela escolha da temperatura de pirólise, além, é claro, do tipo de biomassa utilizada no processo de conversão, a interação dos biocarvões com a água não é muito bem compreendida e resultados contraditórios são comuns de serem encontrados na literatura [88,98].

Estudos realizados por Chun *et al.* (2004) e Pimchuai *et al.* (2010) relataram que temperatura mais altas de pirólise resultam em um caráter cada vez mais hidrofóbico do biocarvão fazendo com que este adsorva uma menor quantidade de água na sua superfície interna [99,100].

Já Kinney *et al.* (2012), mostra nos resultados dos seu estudo a mesma influência observada por Chun *et al.* (2004) e Pimchuai *et al.* (2010), afirmando que a hidrofobicidade está fortemente relacionada à presença de funcionalidades de alquila, sugerindo que essa propriedade deriva de domínios alifáticos na superfície de biocarvões de baixa temperatura. Contudo, esse mesmo estudo aponta uma tendência inversa na hidrofobicidade quando estes são tratados a temperaturas mais elevadas, sendo seus produtos caracterizados como menos hidrofóbicos e, alguns tipos de biocarvão, hidrofílicos [101].

Os resultados relatados por Zornoza *et al.* (2016), corroboram com ambos os estudos, pois os biocarvões produzidos nesse estudo nas temperaturas de 300 e acima de 500 °C, apresentaram hidrofobicidades diferentes, o primeiro mais hidrofóbico, e, o segundo não exibiu nenhuma hidrofobicidade [102].

### 1.3.3. Aplicações

Um das características mais atraentes do biocarvão é o fato dele ser obtido através de um processo sustentável e de fácil produção, permitindo com isso a produção de materiais com aplicações extensivas a um custo menor em comparação com materiais de processos petroquímicos ou outros processos químicos. Dentre as muitas aplicações do biocarvão, podem-se destacar a sua utilização como adsorvente de poluentes do ar e da água, precursor para a fabricação de catalisadores e a sua utilização como um agente modificador das características do solo [65,103].

Uma grande variedade de biocarvões têm sido aplicados para remover poluentes do ar e da água. Esses poluentes têm efeitos diversos, a depender do tipo, concentração e do tempo de exposição, quando em contato com humanos, animais e plantas [104]. Dentre os poluentes mais estudados destacam-se o zinco, cobre, cádmio, chumbo, formaldeídos e dióxido de carbono [65]. As principais características para que um biocarvão seja considerado um bom adsorvente de poluentes são a sua grande área superficial, alta porosidade e a presença nesses espaços de grupos funcionais oxigenados e compostos aromáticos [105].

Xu *et al.* (2013), em seus estudos compararam a eficiência do biocarvão originado de casca de arroz e esterco de vaca, produzidos sob as mesmas condições, na adsorção de chumbo, cobre, zinco e cádmio em água. Os resultados mostraram que a adsorção desses compostos estava relacionada com a presença de componentes minerais, como o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e o fosfato ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) [106].

Lima (2018), em seu estudo sobre a remediação de metais pesados em água utilizando biocarvão de aguapé, mostrou que esse produto pode ser utilizado para adsorver esses contaminantes. A porcentagem de adsorção do cobre chegou a 85,9%, enquanto que a remoção de zinco foi ainda maior, chegando a 95,9% [107].

Um outro tipo de aplicação bastante utilizada é o uso dos biocarvões como um agente precursor de catálises e também como um catalisador. Um exemplo da capacidade do biocarvão de agir tanto com um agente precursor, como também um agente protagonista é o uso deste produto para a limpeza do gás de síntese produzido durante a gaseificação da biomassa, que ao final do processo apresenta uma quantidade considerável de alcatrão. Quando utilizado como coadjuvante no processo de catálise, ele atua como um agente redutor, convertendo óxidos metálicos nos seus estados metálicos, melhorando assim o desempenho catalítico. Quando atua como catalisador no processo, ajuda na adsorção dos íons metálicos e do alcatrão, melhorando a qualidade do gás de síntese [103].

Contudo, a principal aplicação do biocarvão se dá quando ele é utilizado no solo. Dentre os benefícios dessa aplicação estão a mitigação de gases do efeito

estufa, aumento da qualidade do solo e da produtividade de culturas tanto a longo como a curto prazo [103].

A mitigação de gases do efeito estufa se dá devido a uma rota diferente dada para a deposição de várias biomassas. Enquanto que o manejo tradicional, como a deposição em aterros ou o corte e a queima das biomassas levam a uma liberação de metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), a transformação dessas biomassas em biocarvão através da pirólise estabiliza o carbono em uma forma que é mais resistente à decomposição quando aplicado ao solo. Ao passo que o carbono lábil tem meia-vida de um a cinco anos e o carbono húmico de décadas, o carbono orgânico inerte, como o do biocarvão, pode durar milhares de anos [103,108].

Como visto anteriormente, a mudança dessas propriedades físico-química do solo está relacionada as propriedades físico-químicas do biocarvão aplicado. De forma geral os mecanismos que explicam os efeitos da adição do biocarvão ao solo estão ligados às propriedades particulares de cada biocarvão, que variam de acordo com a matéria-prima e condições de produção, as condições iniciais do solo e dos fatores climáticos [109].

No entanto, ainda existem muitas incertezas sobre a sua utilização na agricultura, pois a maioria dos trabalhos publicados supervaloriza o potencial do biocarvão como a sua capacidade de manutenção e melhoria da fertilidade do solo e aumento da produtividade agrícola e dão menor importância ao esclarecimento dos riscos envolvidos, como na possibilidade de poluir os solos com compostos gerados durante o processo de pirólise [108]. Esses contaminantes podem estar adsorvidos na estrutura do biocarvão e a aplicação desse produto no solo pode, portanto, causar um impacto negativo ao meio ambiente e ser fontes de poluentes orgânicos, como os HPA [110].

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Avaliar a influência do biocarvão de esterco bovino e aguapé na mobilização vertical dos HPA em solo agrícola.

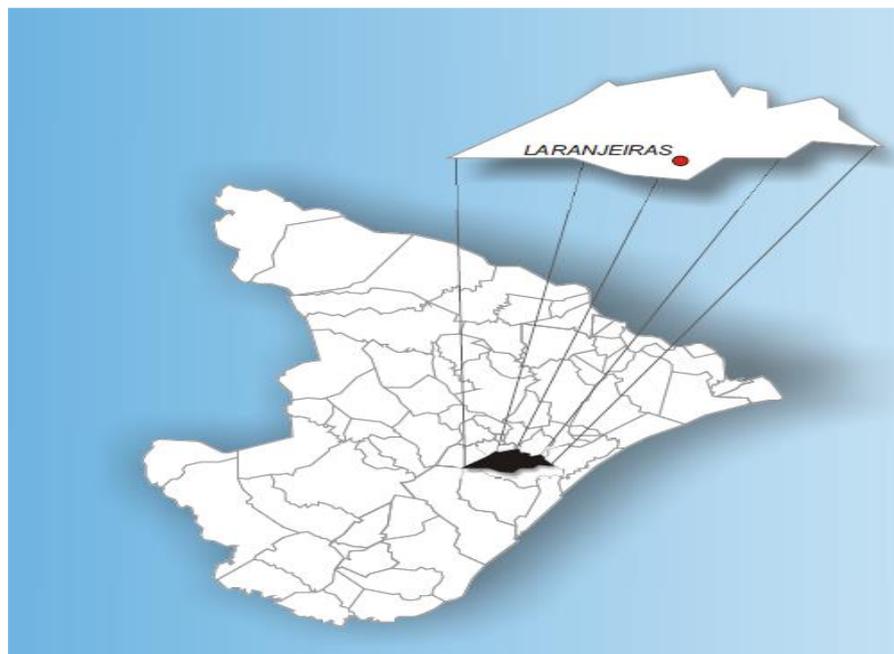
### 2.2. Objetivos específicos

- Identificar e quantificar os HPA presentes na amostra de solo coletado verificando suas possíveis fontes;
- Verificar a presença dos HPA nos biocarvões produzidos através da pirólise a 500 °C;
- Realizar experimentos de lixiviação com o propósito de avaliar a mobilidade vertical dos HPA no solo não condicionado e condicionado com biocarvão de esterco bovino e aguapé;
- Avaliar, através do experimento de germinação, possíveis alterações na plântula associadas a utilização do biocarvão como um condicionante de solo agrícola.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Área de estudo

O município de Laranjeiras (Figura 3), cuja área ocupa 163,4 Km<sup>2</sup>, está localizado na região leste do Estado de Sergipe, limitando-se a norte com os municípios de Maruim e Riachuelo, a sul com Nossa Senhora do Socorro, a oeste com Areia Branca e Itaporanga d'Ajuda e a leste com Santo Amaro das Brotas. Distancia-se cerca de 18 Km da capital do Estado, Aracaju, e já foi a cidade mais importante de Sergipe, sendo berço da cultura, educação, política e economia do estado [111].



**Figura 3-** Localização da cidade de Laranjeiras, Sergipe. **Fonte:** Bonfim (2012) [111].

A região apresenta tipo climático Megatérmico Seco e Sub-Úmido, com temperatura média de 25,2 °C e precipitação média de 1279,3 mm ao ano, com intervalo mais chuvoso entre março e agosto. Os tipos de solos presentes na cidade são o Podzólico, também conhecido com Argissolo, do subtipo vermelho-

amarelo, Brunizem-avermelhado, Hidromórficos e Indiscriminados de Mangues [111].

Com relação aos recursos hídricos, a cidade está inserida na Bacia hidrográfica do rio Sergipe, contudo, além do rio Sergipe, os rios Cotinguiba e os riachos Tramandaí e Madre ou Buti, também constituem a drenagem principal da cidade. Nesta cidade também se encontram dois tipos de domínios hidrológicos: Bacias Sedimentares, que são constituídas de rochas sedimentares bastante diversificadas e que apresentam alto potencial hidrogeológico, e Formações Superficiais Cenozóicas, que são constituídas por pacotes de rochas sedimentares e apresentam o comportamento de aquífero granular, caracterizado por possuir uma elevada permeabilidade, o que lhe confere, no geral, excelentes condições de armazenamento e fornecimento de água [111].

A economia da cidade é baseada, principalmente, pelo cultivo da cana-de-açúcar e pela presença de atividades industriais, como as desenvolvidas pela usina São José do Pinheiro, que produz açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar para todo o Nordeste do Brasil e alguns países da África e Europa [112].

### 3.2. Materiais e reagentes

Com o intuito de determinar a linearidade, precisão e exatidão do método utilizado, uma solução padrão contendo os 16 HPA listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA): Naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo(g,h,i)perileno, dibenzo(a,h)antraceno e indenol(1,2,3-cd)pireno (*AccuStandard*, EUA) foi utilizada na concentração de  $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$  dissolvido em diclorometano:benzeno (1:1). Também foi utilizada uma solução contendo os padrões subrogados deuterados: Naftaleno-d<sub>8</sub>, acenafteno-d<sub>10</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, perileno-d<sub>10</sub> e criseno-d<sub>10</sub> (*Supelco*, EUA) na concentração de  $4000 \mu\text{g mL}^{-1}$  dissolvida em hexano. Uma solução padrão contendo o padrão interno p-terfenil-d<sub>14</sub> (*AccuStandard*, EUA) na concentração de  $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$  dissolvida em hexano.

Para a limpeza das vidrarias, além do processo de limpeza convencional com detergente a 5% e água ultrapura, foi utilizado o solvente hexano grau P.A (Proquímicos, Brasil) após a secagem.

Os procedimentos de extração, *clean-up* e fracionamento foram realizados com os solventes hexano e diclorometano grau HPLC (Panreac, Espanha), sulfato de sódio anidro, sílica (60-230 mesh – Êxodo Científica, Brasil), tubos com tampa (11 mL), pipetas Pasteur, seringas (3 mL), balão de fundo chato (50 mL), funil de separação (100 mL), balão volumétrico (1 e 5 mL), micropipetas 10-100  $\mu$ L (Katal) e *vials* (2 mL).

### 3.3. Equipamentos

Os equipamentos utilizados na extração e fracionamento das amostras foram balança analítica (Shimadzu, AY220), cuba de ultrassom modelo Cristófoli, estufa TE-393/1 (Tecnal), ultra-freezer UFR30 (Liotop), liofilizador L101 (Liotop), centrífuga (Eduotec EEQ – II04/B), evaporador rotatório (Fisaton – 801) e mufla.

Para as determinações cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo a gás hifenado a um espectrômetro de massas (CG-EM) modelo TQ8040 (Shimadzu, Japão) equipado a um amostrador automático AOC5000Plus e a um injetor split/splitless, contendo uma coluna capilar SH-RTX5SiMS (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu$ m de espessura). A análise qualitativa e quantitativa dos HPA foi realizada com o software GCMS Solution 4.2 (Shimadzu, Japão).

### 3.4. Coleta de amostras

Para a coleta, foi utilizado um kit de jardinagem, contendo uma pá estreita para transplante, uma pá larga, um cultivador de 3 pontas e uma enxada. Todos esses materiais foram previamente limpos.

A localização da área foi obtida com o uso do programa *Google Earth*, cujas coordenadas foram: latitude: 10°46'37.9"S e longitude: 37°12'53.2"O, localizado

na cidade de Laranjeiras, Sergipe. O plano amostral se deu em uma área de aproximadamente 1 m<sup>2</sup>, dentro de um canal, pertencente a Usina São José do Pinheiro, de forma a retratar um tipo de solo que estava sendo utilizado para fins agrícolas.

Aproximadamente 20 quilos de solo foram coletados e acondicionados numa caixa de papelão forrada com papel alumínio. Após a coleta, as amostras destinadas a extração, identificação e quantificação dos HPA foram armazenadas em recipientes de alumínio previamente limpos e liofilizadas por um período de 24 horas. O restante do solo foi destinado para os testes de lixiviação e germinação.

A coleta das biomassas utilizadas para a produção do biocarvão foi realizada pelo grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB-UFS). A primeira biomassa foi a planta *Eichhornia Crassipes*, conhecida também como aguapé, sendo que a mesma foi coletada no Açude Macela, com coordenadas: latitude: 10°55'14.35"S e longitude: 37°5'51.76"O, localizado na cidade de Itabaiana, Sergipe. A touceira da planta foi suspensa até a superfície, acondicionada em sacos e transportada até o PEB onde as raízes foram removidas do caule e das folhas. Após a coleta, a biomassa passou por uma etapa de secagem natural, onde foram expostas a incidência solar sob temperatura ambiente durante 7 dias [113].

A segunda biomassa utilizada para a obtenção do biocarvão foi o esterco bovino, sendo ele coletado em uma chácara na zona rural, com coordenadas: Latitude 10°41'06"S e Longitude 37°25'31"O, localizada na cidade de Itabaiana, Sergipe. Após a coleta, a biomassa passou por uma etapa de secagem ao sol, durante 15 dias, sendo, então, triturada, e passada por uma peneira de 48 mesh (ABNT 50) [73].

### 3.5. Obtenção do biocarvão

Todo o processo, desde a coleta até produção do biocarvão, foi realizado pelo Laboratório do grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB-UFS).

Após as configurações dos parâmetros de operação (Rotação do leito de cilindro rotativo, regulagem de vibração do alimentador, do ângulo de decida, da rotação do batedor para delimitar o fluxo de alimentação de biomassa, do fluxo de gás na alimentação, além da temperatura de pirólise rápida e do tempo de carga durante o processo), o silo foi alimentado com uma massa de 500 g de biomassa triturada, medida em balança semianalítica. O forno foi acionado para atingir a temperatura de trabalho desejada (500 °C), e com o auxílio de uma bomba, um fluxo de ar de 4 L min<sup>-1</sup> foi percolado pelo interior do reator durante 10 minutos. Após a equalização da temperatura, o sistema foi purgado com um fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>), sendo mantido durante o processo de pirólise e só então a alimentação foi acionada. O biocarvão produzido foi recolhido na caixa receptora de sólidos na saída do reator [113].

### 3.6. Características físico-químicas do solo e do biocarvão

O solo foi avaliado quanto a sua granulometria, teor de matéria orgânica, pH e ao teor de umidade (do item 3.6.1 ao 3.6.3). O biocarvão foi avaliado quanto ao teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas, teor de carbono fixo, densidade aparente e pH (do item 3.6.4 ao 3.6.9). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP-UFS).

#### 3.6.1. Avaliação granulométrica

Foram pesados aproximadamente 10 g de solo liofilizado e macerado com o auxílio de um pistilo de porcelana. A amostra foi transferida para peneira com malhas de 0,063 mm sendo então separada entre fração fina (silte + argila) e fração grossa (areia).

### 3.6.2. Avaliação do teor de matéria orgânica

A avaliação do teor de matéria orgânica foi efetuada seguindo o método descrito por Unlces *et al.* (2015), com alteração, sendo realizado a partir da calcinação de aproximadamente 5 g de solo a uma temperatura de 500 °C por um período de 4 horas. Em seguida, as amostras foram mantidas acondicionadas em dessecador com subsequente pesagem e avaliação da massa perdida [114]. Este procedimento foi realizado em triplicata e avaliado a diferença de massa seguindo a Equação 1.

$$\% \text{ Matéria orgânica} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Sendo,

% Matéria orgânica – Percentual de matéria orgânica;

$m_f$  - Peso final do cadinho após calcinação com massa de solo;

$m_i$  – Peso inicial do cadinho com a massa de solo.

### 3.6.3. Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

Para a avaliação do pH do solo foi adotado o procedimento conforme descrito no Manual de Métodos de análise de solos da EMBRAPA, no qual foram pesados 10 g de solo e colocados em copos de plástico. Após a pesagem houve a adição de 25 mL de água deionizada, sendo misturada com o auxílio de um bastão de vidro por 1 minuto. Após, a mistura foi deixada em repouso por 1 hora, sendo novamente misturada e medido o pH da amostra [45].

### 3.6.4. Teor de umidade

Aproximadamente 1 g de biocarvão foi pesado e colocado em um cadinho na estufa a  $105 \pm 5$  °C durante 24 horas. Após esse período, o cadinho foi retirado e levado para o dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Posteriormente, o cadinho teve a sua massa final medida para determinar a perda de massa [73]. Este procedimento foi realizado em duplicata.

O Teor de umidade foi determinado conforme a Equação 2:

$$\text{Teor de Umidade} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde,

$m_i$ - massa do biocarvão inicial, em g;

$m_f$ - massa do biocarvão seco à  $100 \pm 5$  °C, em g.

#### 3.6.5. Teor de voláteis

Uma massa de 1 g de biocarvão, resultante da determinação de umidade, foi medida, colocada em um cadinho e levada a mufla previamente aquecida a  $950 \text{ °C} \pm 20 \text{ °C}$ . Inicialmente o cadinho foi deixado na porta da mufla por cerca 3,5 minutos, e em seguida, foi colocado dentro da mufla, onde permaneceu por 8 minutos. Após esse tempo, o cadinho foi retirado e levado para o dessecador até atingir a temperatura ambiente, sendo medida a sua massa final [73]. O experimento foi realizado em duplicata.

O teor de voláteis foi determinado através da Equação 3:

$$\text{Teor de Voláteis} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde,

$m_i$ - massa do biocarvão inicial, em g;

$m_f$ - massa do biocarvão seco à  $950 \pm 20$  °C, em g.

### 3.6.6. Teor de cinzas

A massa residual da análise do teor de voláteis foi levada a mufla aquecida em uma temperatura de  $750 \pm 10$  °C por 6 horas. Após esse período, a amostra foi retirada e levada para o dessecador até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, o cadinho teve a sua massa final medida [73]. Este procedimento foi realizado em duplicata.

O teor de cinzas foi determinado a partir da Equação 4:

$$\text{Teor de Cinzas} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde,

$m_i$ - massa do biocarvão inicial, em g;

$m_f$ - massa do biocarvão seco à  $750 \pm 10$  °C, em g.

### 3.6.7. Teor de carbono fixo

A avaliação do carbono fixo foi feita pela diferença entre os teores de umidade, cinzas e voláteis, a partir da Equação 5 [73]:

$$\text{Teor de Carbono fixo} = 100 - [(Umidade) + (Cinzas) + (Voláteis)] \quad (5)$$

### 3.6.8. Densidade aparente

Avolumou-se em 10 mL de biocarvão numa proveta sendo agitada várias vezes a fim de assegurar a acomodação das partículas, sendo em seguida verificada a sua massa. Após esse procedimento a relação entre a massa e o volume foi indicada [45,73]. A análise foi realizada em duplicata.

### 3.6.9. Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

Foi adotada a metodologia proposta por Rajkovich *et al.* (2011). De acordo com o método pesou-se 1 g de biocarvão em frascos de plásticos e adicionou-se 20 mL de água deionizada. A mistura foi agitada por 1,5 horas. Após a agitação o pH da amostra foi medido [115].

### 3.7. Experimento de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados adaptando o procedimento experimental seguido por Quilliam *et al.* (2013) [4]. O dispositivo experimental foi composto por tubos de policloreto de vinil (PVC) com 5 cm de diâmetro e 55 cm de altura, tampas de PVC com furos de 1,5 mm foram colocadas na parte inferior para permitir a passagem da solução utilizada para realizar o arraste dos compostos. Frascos de vidro com 14 cm foram utilizados para coletar todo o lixiviado e um bastão de 60 cm para facilitar a retirada do solo após o experimento. Foram adicionados 40 mL de água durante os 10 dias em que o experimento foi realizado, totalizando 400 mL de água destilada utilizados.

O acondicionamento do solo ao tubo de PVC foi realizado de forma que os primeiros 5 cm do tubo foram preenchidos com uma mistura de solo e 1% em massa de biocarvão e os últimos 45 cm foram preenchidos com solo sem alteração. Cada tubo comportou aproximadamente 1,1 kg de solo, sendo que cada 5 cm pesaram cerca de 110 gramas. Após a montagem dos tubos, estes foram colocados sobre os frascos de vidro, sendo a conexão entre eles vedada com filme de PVC. O aparato utilizado é mostrado na Figura 4.



**Figura 4** – Aparato usado no experimento de lixiviação. **Fonte:** Aatoria Própria

### 3.8. Extração, *clean-up*, fracionamento e análise dos HPA presentes no solo e nos biocarvões

Para a extração dos analitos do solo foi adotada a metodologia proposta por Santos (2011) e em adaptação ainda não publicada pelo laboratório de Análises de compostos orgânicos poluentes (LCP), no qual foram pesados aproximadamente 2 g de solo e colocado em um tudo de ensaio com tampa rosqueável. Em seguida, foram adicionados 25  $\mu\text{L}$  da solução contendo padrões subrogados de HPA ( $1 \text{ ng mL}^{-1}$  em hexano) no solo, deixando a mistura em repouso por 30 minutos, para posterior extração. Após, foram adicionados 6 mL de diclorometano ao tubo, onde foram fechados e agitados por 30 segundos, a fim de homogeneizar solvente e solo. Posteriormente, a amostra foi submetida ao ultrassom (Frequência: 42 Hz; Potência 170 Watts) durante 30 minutos. Com o término do processo de extração, o sobrenadante foi recolhido com pipeta *Pasteur* e transferido para um balão de fundo chato com boca esmerilhada. O procedimento de extração foi repetido por mais duas vezes. Desse modo, todo o volume do sobrenadante foi recolhido e posteriormente concentrado em um

rotaevaporador a um volume de aproximadamente 1 mL. Depois de concentrado foram adicionado 8 mL de n-hexano, a fim de manter o extrato com o mesmo solvente aplicado ao processo de *clean-up*, sendo novamente concentrado a aproximadamente 1 mL [116].

Para a extração dos HPA do biocarvão, o procedimento adotado foi o mesmo para a extração do solo, diferenciando apenas na quantidade de biocarvão utilizada, que foi de 0,5 g, e na necessidade de submeter o extrato a centrifugação (6 minutos à 2000 rpm) após o término de cada extração no ultrassom.

A etapa de *clean-up* das amostras foi realizada com auxílio de micro colunas de sílica (1,0 g) ativada a 400°C por 4 horas. O empacotamento foi realizado através da adição de uma pequena quantidade de lã de vidro, seguida de aproximadamente 0,5 g de sulfato de sódio anidro, 1 g de sílica previamente desativada com 2,5% (m/v) de água destilada e por fim, aproximadamente 0,5 g de sulfato de sódio anidro. Logo após, foram adicionados cerca de 3 mL de DCM. Quando o DCM atingiu a altura do sulfato na coluna, foram adicionados 3 mL de n-hexano, sendo recolhido ao final da coluna com o auxílio de um béquer de vidro à medida que o solvente adicionado ia se aproximando da altura do sulfato na coluna. O extrato do solo/biocarvão foi adicionado, sendo eluído com 8 mL de n-hexano para a obtenção da fração contendo os hidrocarbonetos alifáticos, não utilizados para análise. Em seguida 15 mL da mistura hexano/DCM (1:2, v/v) foram transferidos para coluna para a eluição da fração referente aos HPA.

A fração contendo os HPA foi recolhida em um balão de fundo chato com boca esmerilhada para posterior concentração em rotaevaporador até aproximadamente 1 mL, sendo esse volume transferido para um balão volumétrico de 1 mL e a este adicionado 25 µL do padrão interno dos HPA (1 ng mL<sup>-1</sup> em hexano) e avolumados a 1,0 mL para posterior análise no CG-EM.

Extração líquido-líquido foi utilizada para remover os HPA do lixiviado. Foram colocados 5 mL desse em um funil de separação. Em seguida, foram adicionados 25 µL de padrões subrogados de HPA (1 ng mL<sup>-1</sup> em hexano), deixando a mistura em repouso por alguns minutos, para posterior extração. Logo após, foram adicionados 10 mL de diclorometano ao funil de separação,

onde foram fechados e agitados por 30 segundos, liberando o vapor a cada 10 segundos. Posteriormente, o funil foi deixado em repouso por 10 minutos para separação das fases, sendo recolhida a fração inferior contendo os HPA. O processo de adição do diclorometano foi repetido por mais duas vezes. Por fim o volume recolhido das frações inferiores foi concentrado em um rotaevaporador a um volume de aproximadamente 1 mL, no qual esse volume foi transferido para um balão volumétrico de 1 mL e a este adicionado 25  $\mu\text{L}$  do padrão interno dos HPA ( $1 \text{ ng mL}^{-1}$  em hexano) e avolumados a 1,0 mL para posterior análise no CG-EM.

As análises dos HPA foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas. As condições instrumentais de análise para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no solo e no biocarvão, são mostradas na Tabela 4.

**Tabela 3-** Condições cromatográficas utilizadas nas análises dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Fonte:** Autoria Própria.

Parâmetro	Condição
Temperatura do injetor	300°C
Temperatura de interface	300°C
Temperatura da fonte de íons	280°C
Gás de arraste	Hélio (99,995%)
Vazão do gás de arraste	1,2 mL min <sup>-1</sup>
Injeção	<i>Splitless (1 minuto)</i>
Volume de Injeção	1,0 µL
Modo de operação do espectro de massas	Modo MRM, com ionização por impacto de elétrons (70 eV)
Programação de temperatura do forno	40°C por 1 min, 40 – 150°C a 20°C min <sup>-1</sup> , 150 – 220°C a 10°C min <sup>-1</sup> , 220°C-245°C a 5°C min <sup>-1</sup> , 245 - 300°C a 10°C min <sup>-1</sup> , com isoterma de 7 min

### 3.9. Controle de qualidade analítica

A linearidade, os limites de detecção e quantificação, a precisão e exatidão foram os parâmetros avaliados com o intuito de revalidar o método analítico utilizado.

#### 3.9.1. Linearidade (Curvas de calibração)

A linearidade do método foi avaliada a partir de curvas de calibração analíticas. A construção das curvas de calibração foi realizada através do método de mínimos quadrados, com auxílio do *software* Microsoft Excel. A relação entre

a razão área do analito pela área do padrão interno e a razão da concentração do analito pela concentração do padrão interno foram utilizadas para estimar os coeficientes de correlação linear ( $r$ ), coeficiente linear ( $a$ ) e angular ( $b$ ).

A quantificação dos HPA foi realizada por meio do método de padronização interna, que consistiu na adição de compostos com características semelhantes aos analitos no final do preparo de soluções da amostra (subrogados) ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e de uma solução com o padrão interno (PI) na concentração de  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ , que foi injetado nas mesmas condições que as amostras. Para a quantificação dos HPA nos biocarvões, foram preparadas curvas para cada HPA estudado nas concentrações de 5; 10; 25; 50, 100, 150 e  $300 \text{ ng mL}^{-1}$ , em hexano, utilizando um mix contendo todos os 16 HPA listados como poluentes prioritários pela US EPA ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ).

Já para a quantificação dos HPA no solo e no lixiviado, foram preparadas curvas para cada HPA nas concentrações de 2,5; 5; 10; 25; 50, 100, 150 e  $300 \text{ ng mL}^{-1}$ , em hexano, para a todos os HPA estudados.

### 3.9.2. Limites de quantificação e detecção

Os experimentos foram realizados em dois momentos distintos devido à instabilidade apresentada pelo cromatógrafo a gás. No primeiro momento foi feita a análise da quantidade de HPA nos biocarvões, onde o LQ foi determinado como sendo o menor ponto da curva de calibração e o LD foi determinado como sendo o valor 3 vezes inferior ao limite de quantificação.

No segundo momento foram feitas as análises da quantidade de HPA no solo e no lixiviado, onde o LQ foi definido como sendo o ponto de concentração mais baixo na curva de calibração, dividido pela massa utilizada na extração [117]. Já o LD foi calculado atribuindo um valor 3 vezes inferior ao limite de quantificação para cada composto.

### 3.9.3. Precisão e exatidão

A precisão e exatidão do método foram avaliadas pelos ensaios de recuperação. Foi adicionada uma solução contendo os compostos subrogados ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) em cada extração após o preparo inicial da amostra para serem extraídos os analitos, sendo feita ao final desse processo a quantificação desses compostos relacionando de forma percentual a quantidade adicionada com a quantidade que conseguiu ser extraída ao final do processo.

O método é considerado eficiente se apresentar recuperações entre 70 e 120% com coeficiente de variação menor que 20%. Contudo, em amostra complexas, o método é considerado eficiente se apresentar recuperação entre 30 e 140%, com coeficiente de variação de até 20% [118].

### 3.10. Experimento de germinação da semente da planta *Eruca sativa* (Rúcula) em solos condicionados com biocarvão

Para os testes de germinação em solos condicionados com biocarvão, foram utilizadas sementes de *Eruca sativa* (rúcula) da empresa ISLA® com pureza de 99,5% que foram homogeneizadas. Sobre 50 g de solo sem alterações e do solo condicionado com biocarvão de esterco e aguapé foram colocadas 25 sementes de rúcula cobertas com uma fina camada de solo. Durante 10 dias o solo foi regado com aproximadamente a mesma quantidade de água, para possibilitar uma melhor comparação entre os experimentos. O ensaio de germinação ocorreu em temperatura ambiente e luz natural entre os meses de maio e junho de 2019.

O teste de germinação foi avaliado pelo percentual de germinação e, índice de velocidade de germinação (IVG) através da contagem das sementes germinadas do primeiro ao décimo dia após semeadura, considerando germinadas apenas as sementes com a presença de radícula e parte aérea (planta normal) de acordo com as Regras Para Análise de Sementes [Brasil, 2009]. Além desses parâmetros, as sementes germinadas foram avaliadas quanto ao tamanho de suas raízes. Os procedimentos e cálculos necessários para estimar cada parâmetro são apresentados a seguir:

### 3.10.1. Cálculo da porcentagem de Germinação

O percentual de germinação das sementes de rúcula em cada tratamento, foram determinados a partir da Equação 6.

$$\% Germ. = \frac{Germ.}{Total} \times 100 \quad (6)$$

Sendo,

% Germ. – Percentual de geminação das sementes;

Germ. - Quantidade de sementes germinadas;

Total – Quantidade de sementes adicionadas as caixas de germinação.

### 3.10.2. Índice de velocidade de germinação (IVG)

Esse procedimento foi realizado de acordo com o proposto por Maguire em 1962, obedecendo às prescrições e recomendações contidas nas Regras para Análise de Semente [119]. O IVG foi analisado durante 10 dias e, a primeira contagem de sementes foi feita a partir do quarto dia após o início do experimento, no qual foram computadas as plântulas que emergiram dos solos nesse período. Após o quarto dia as germinações foram analisadas diariamente até o último dia de experimento. O cálculo para estimar esse parâmetro foi realizado conforme a Equação 7.

$$IVG = \left(\frac{G4}{N4}\right) + \left(\frac{G5}{N5}\right) + \left(\frac{G6}{N6}\right) + \dots + \left(\frac{G10}{N10}\right) \quad (7)$$

Sendo,

IVG – Percentual de geminação das sementes;

G4, G5, G6, G10 - Número de plântulas contadas do quarto dia em diante;

N4, N5, N6, N10 – Número de dias da contagem, onde N é igual a 4.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Controle de qualidade

#### 4.1.1. Linearidade

A linearidade foi determinada através das curvas de calibração (item 3.9.1.), apresentando resposta linear na faixa de 5 a 300 ng g<sup>-1</sup> para os HPA analisados no biocarvão; e na faixa de 2,5 a 300 ng g<sup>-1</sup> para os HPA analisados no solo e no lixiviado. As equações da reta para cada HPA, assim como os seus respectivos coeficientes de correlação são apresentadas nos Apêndices A e B.

Todos os coeficientes de correlação dos HPA estudados neste estudo se enquadram dentro da faixa aceitável de acordo com os critérios adotados pela ANVISA (2017) e o INMETRO (2003) [120,121], que informam que os coeficientes de correlação devem apresentar valores de 0,99 e 0,90, respectivamente.

#### 4.1.2. Limites de detecção e quantificação

Com relação a análise feita para o biocarvão o limite de quantificação foi de 5,00 ng g<sup>-1</sup> para todos os HPA estudados neste trabalho, enquanto que o limite de detecção foi de 1,67 ng g<sup>-1</sup> para todos os HPA estudados neste trabalho (Apêndice C).

Para as análises feitas para determinar os HPA presentes no solo, o limite de quantificação variou de 1,25 ng g<sup>-1</sup> (13 HPA) e 2,50 ng g<sup>-1</sup> (benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e dibenzo[a,h]antraceno). Já o LD variou de 0,38 ng g<sup>-1</sup> (13 HPA) e 0,75 ng g<sup>-1</sup> (benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e dibenzo[a,h]antraceno) (Apêndice D).

Já para a análise feita para determinar os HPA presentes no lixiviado o limite de quantificação variou de 0,50 ng g<sup>-1</sup> (13 HPA) e 1,00 ng g<sup>-1</sup> (benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e dibenzo[a,h]antraceno). Já o LD variou de 0,15 ng g<sup>-1</sup> (13 HPA) e 0,30 ng g<sup>-1</sup> (benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e dibenzo[a,h]antraceno) (Apêndice E).

### 4.1.3. Recuperação

Segundo a comissão europeia (2017) [118], o método analítico é considerado eficiente se apresentar valores de recuperação entre 70 a 120% com um coeficiente de variação menor ou igual a 20%. Contudo, recuperações entre 30 e 140% são aceitáveis se forem consistentes, coeficiente de variação menor ou igual a 20%, a depender da matriz [122].

As recuperações em relação aos padrões subrogados nos ensaios do biocarvão (Apêndice F) foram de 80,51% (naftaleno-d8), 76,30% (Acenafteno-d10), 77,14% (Fenantreno-d10), 89,04% (criseno-d12), 139,68% (Perileno-d12) com coeficiente de variação de 3,04% (naftaleno-d8), 2,24% (Acenafteno-d10), 2,35% (Fenantreno-d10), 0,30% (criseno-d12), 0,62% (Perileno-d12).

Já para as recuperações relacionadas aos padrões subrogados nos ensaios do solo (Apêndice F) foram de 59,10% (naftaleno-d8), 79,24% (Acenafteno-d10), 76,42% (Fenantreno-d10), 53,31% (criseno-d12), 69,19% (Perileno-d12) com coeficiente de variação de 18,50% (naftaleno-d8), 22,55% (Acenafteno-d10), 14,93% (Fenantreno-d10), 9,02% (criseno-d12), 5,02% (Perileno-d12).

Por fim, as recuperações relacionadas aos padrões subrogados nos ensaios do lixiviado (Apêndice F) foram de 59,17% (naftaleno-d8), 69,74% (Acenafteno-d10), 66,71% (Fenantreno-d10), 74,68% (criseno-d12), 127,30% (Perileno-d12) com coeficiente de variação de 9,47% (naftaleno-d8), 11,06% (Acenafteno-d10), 12,35% (Fenantreno-d10), 14,53% (criseno-d12), 15,54% (Perileno-d12).

## 4.2. Análise do solo

### 4.2.1. Características do solo

A tabela 7 mostra algumas características do solo como teor de matéria orgânica, teor de silte mais argila, teor de areia, umidade e pH. O tipo de solo foi verificado por análise feita no ITPS, sendo classificado como argissolo vermelho-amarelo.

Segundo a EMPRAPA, o solo é classificado como ácido quando o pH é menor do que 7,0 e a medição ocorre utilizando água (acidez ativa) [123]. A cor do solo indica a quantidade matéria orgânica do mesmo, sendo que quanto mais escuro o solo é, mais material orgânico se encontra. A escala de cores vai da cor branca a preta. Já a textura do solo é dividida em solos arenosos, argilosos e francos [124]. Na classe arenosa ocorre o predomínio das propriedades da areia, compreendendo no mínimo 70% do material em peso e menos de 15% de argila. Uma característica marcante desse tipo de solo é sua baixa capacidade de retenção de água, permitindo dessa forma a lixiviação de água e nutrientes [125]. A análise do pH do solo estudado neste trabalho indicou que ele é classificado como fracamente ácido. A granulometria e a cor apontaram para um solo arenoso e com baixo a moderado teor de matéria orgânica, ou seja, que precisa ser alterado se a finalidade for utilizá-lo para fins agrícolas.

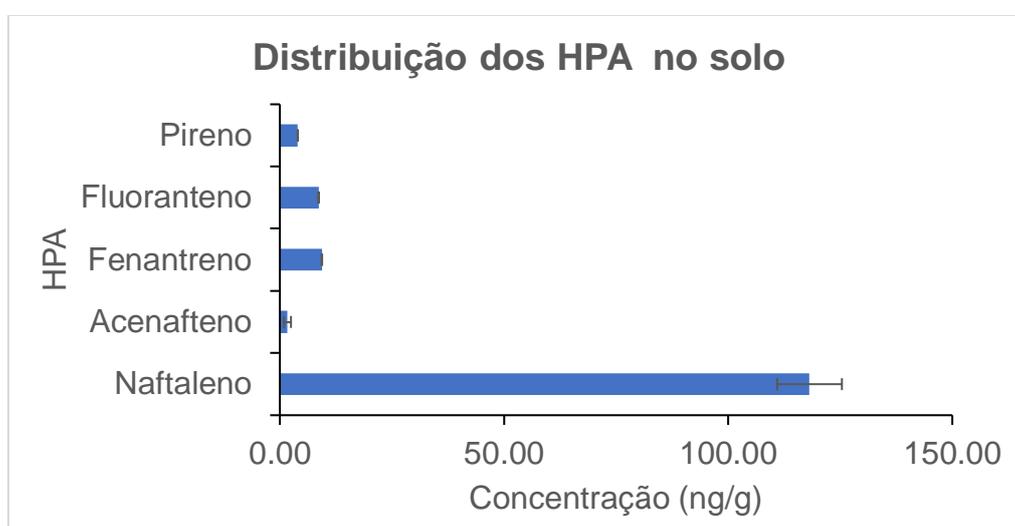
A utilização do biocarvão pode, a longo prazo, resultar na melhoria da fertilidade desse solo, aumentando a quantidade de matéria orgânica, a capacidade de retenção de água e nutrientes e também o pH.

**Tabela 4-** Características do solo coletado. **Fonte:** Autoria Própria.

Análise	Resultado
<b>Matéria orgânica (%)</b>	5,43 ± 0,76
<b>Silte + argila (%)</b>	17,47
<b>Areia (%)</b>	82,53
<b>Umidade (%)</b>	2,05 ± 0,08
<b>pH (em água)</b>	6,13

#### 4.2.2. Identificação e quantificação dos HPA no solo

Como pode ser observado na Figura 8, apenas 5 dos 16 HPA listados como poluentes prioritários pela US EPA puderam ser quantificados. O naftaleno, fenantreno, fluoranteno e pireno, HPA considerados como leves, foram os compostos com maior concentração, indicando que esses HPA foram formados através da combustão de material orgânico em baixas ou moderadas temperaturas [23]. Os valores encontrados podem ser vistos no Apêndice G



**Figura 5-** Distribuição de HPA no solo coletado. **Fonte:** Autoria Própria.

Foram utilizados as razões diagnósticas com o objetivo de verificar possíveis fontes formadoras de HPA presentes no solo [14]. Para esse trabalho foi possível apenas a utilização das razões diagnósticas entre os isômeros fluoranteno e pireno. Segundo Liu *et al.* (2019), quando a razão Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) é maior que 0,5, esta indica que a combustão da biomassa é a fonte dominante [126]. Já Santos *et al.* (2017), sugere que a razão Fluoranteno/Pireno pode ser utilizada para estimar a possível formadora dos HPA. Quando essa razão é maior que 1,0, em uma escala que vai de 0 a 10, a provável fonte formadora dos HPA é a pirogênica, quando menor do que 1,0 é provavelmente devido a combustão de matéria orgânica [26].

Este trabalho apresentou como resultado para a razão Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) um valor de 0,68, mostrando que a maior contribuição para o aparecimento de HPA no solo é proveniente da queima de biomassa. Esse resultado corrobora com o que foi presenciado durante a coleta do solo, no qual algumas áreas cujo ciclo da cana-de-açúcar estava sendo iniciado, tinha as suas palhas queimadas, indicando o tipo de atividade formadora de HPA naquela área.

No entanto, o resultado deste trabalho para a razão Fluoranteno/Pireno foi de 2,16, indicando que esses HPA também podem ter sido formados a partir de fontes petrogênicas, como a queima de combustível fóssil provenientes de meios de transportes. Como o local de coleta ficava próximo à rodovia, onde ocorre um intenso tráfego de carros, motos e caminhões, pode-se então considerar que eles também contribuem para o aparecimento dos HPA nesse solo.

#### 4.3. Biocarvões

O biocarvão é um produto com diversas aplicações, todavia seu uso no solo, seja para melhoramento das características físicas e químicas, ou para remediação de contaminantes é o seu grande destaque. Sendo assim, é crucial avaliar os riscos quanto a poluição do solo, a segurança na produção de alimentos e à saúde humana em solos que utilizem esse produto.

Os tópicos a seguir trazem resultados dos estudos feitos com o intuito de entender a aplicabilidade dos biocarvões estudados no solo coletado. A análise imediata foi chamada assim, pois foi realizada logo após o recebimento desse produto. A identificação e quantificação dos HPA em cada biocarvão foi realizada para compreender e avaliar os riscos envolvidos em uma possível aplicação desse produto no solo.

#### 4.3.1. Análise imediata

Os valores percentuais dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, além dos valores das densidades e do pH estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Valores médios para os teores de umidade, voláteis, cinza e carbono fixo, densidade e pH. **Fonte:** Autoria Própria.

Análise	Biocarvão de esterco bovino	Biocarvão de aguapé
Cinzas (%)	14,07 ± 0,14	24,03 ± 0,88
Carbono Fixo (%)	66,72 ± 0,25	44,07 ± 0,93
Voláteis (%)	16,75 ± 0,18	29,19 ± 0,04
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	0,54 ± 0,015	0,23 ± 0,007
pH	9,38	10,67

A caracterização dos biocarvões gerados a partir de resíduos orgânicos é o primeiro passo para identificar a possibilidade de serem usados na atividade agrônômica e ambiental. O teor de cinzas (TC) é um parâmetro de fundamental importância, pois está diretamente ligado a composição mineralógica do biocarvão. Ele está relacionado ao tipo de biomassa que sofreu o processo de pirólise, no qual, geralmente, biomassas ricas em nutrientes devem produzir biocarvões com elevados TC [127,128].

O TC está normalmente associado a presença de espécies químicas alcalinas como o bicarbonato de potássio (KHCO<sub>3</sub>) e o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), por exemplo. Essas espécies são responsáveis por neutralizar a acidez do solo e aumentar a capacidade tamponante desse, levando a uma menor utilização de produtos químicos, por vezes tóxicos, para a correção dessa propriedade, principalmente no nordeste do Brasil [127,129,130]. Outras mudanças que podem ocorrer a partir da solubilização das substâncias presentes nas cinzas dos biocarvões são o aumento do pH, redução da toxicidade do Al<sup>3+</sup>, redução da disponibilidade de Fe e Mn, aumento da capacidade de troca

catiônica (CTC) e da oferta de potássio e cálcio no solo [130]. Essa característica sugere o valor agregado que o biocarvão apresenta, quanto mais rico em cinzas, melhor será a sua aplicabilidade no solo [130].

Conforme apresentado na Tabela 6, existe uma diferença entre o teor de cinzas dos biocarvões analisados, com o biocarvão de aguapé apresentando uma quantidade maior de cinzas do que o biocarvão de esterco bovino, o que pode ser explicado devido ao fato de que o aguapé, durante o seu crescimento, consegue retirar substâncias, como os metais pesados, do ambiente aquático em que está inserido [82]. Essa característica da planta *Eichhornia crassipes* já é bastante conhecida e diversos estudos sobre o potencial de remediação de ambientes aquáticos contaminados por diversas substâncias já foram realizados, comprovando esse potencial [131–133]. Sendo assim, espera-se que a aplicação do biocarvão derivado da planta aguapé responda de forma mais positiva aos parâmetros desejados pelos agricultores, sendo o principal deles, a oferta de nutrientes.

Uma outra propriedade que determina a qualidade dos biocarvões é o teor de carbono fixo. Esse parâmetro pode ser descrito como a quantidade de matéria orgânica que permanece como carbono fixo no biocarvão depois que os componentes voláteis são liberados. Com isso tem-se que quanto maior a temperatura final utilizada no processo de pirólise maior será o teor de carbono fixo no biocarvão [88,134].

Porém, esse parâmetro não é unicamente influenciado pela temperatura. A principal influência quanto ao teor de carbono no produto sólido formado é a composição química da biomassa utilizada no processo. Como a planta *Eichhornia crassipes* tende a acumular durante o seu crescimento uma maior quantidade de componentes inorgânicos, quando comparado ao esterco bovino, é esperado que o biocarvão da planta tenha um menor percentual de carbono fixo em sua estrutura [88,113].

Observando-se os percentuais encontrados para o teor de carbono nos dois biocarvões analisados, percebe-se a confirmação dessa hipótese, pois o biocarvão de esterco apresenta um maior percentual de carbono do que o encontrado no biocarvão da planta. Porém, os altos valores encontrados para ambos os biocarvões ressalta uma característica procurada quando se aplica

biocarvões no solo como um condicionante agrícola, que é o aumento da quantidade de matéria orgânica do solo, estocando carbono em formas mais estáveis no solo [85].

A aplicabilidade de um biocarvão com alto teor de carbono fixo no solo é ambiental, pois como esse carbono é considerado mais estável, logo o tempo de degradação é maior do que o da biomassa originária, não podendo ser prontamente retornado à atmosfera como gás carbônico. Sendo assim, o biocarvão com alto teor de carbono fixo tende a acumular mais carbono no solo auxiliando na mitigação do efeito estufa [108].

A Tabela 6 também traz informações sobre o teor de material volátil contido nos biocarvões. Esse parâmetro é influenciado tanto pela temperatura de pirólise, como também pelas características químicas da biomassa. A temperatura influencia no teor de voláteis, no sentido de que quanto maior a temperatura de pirólise, menor será a quantidade de material volátil que consegue permanecer no biocarvão. Como a pirólise das biomassas aconteceram na mesma temperatura (500°C), a diferença existente entre o material volátil dos dois biocarvões é explicada pela diferença nas características químicas das biomassas, principalmente na quantidade de hemicelulose e celulose, que são responsáveis pela maior formação do material volátil, que compreende principalmente a CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> [88,135].

A importância dessa propriedade quando o biocarvão é utilizado para fins agrícolas é na capacidade de troca catiônica. A CTC está relacionada ao teor de oxigênio presente nos grupos funcionais que compõe os materiais voláteis. O aumento da temperatura, com a consequente diminuição do teor de voláteis, remove grupos funcionais ácidos presentes na estrutura do biocarvão, resultando em uma diminuição na CTC. Outra consequência direta da diminuição do teor de voláteis é o aumento da alcalinidade do biocarvão [136].

O pH é um resultado direto do grau de carbonização, sendo que quanto maior o teor de carbono fixo e consequentemente menor o teor de voláteis, mais básico será o biocarvão formado. O aumento do pH se deve aos grupos funcionais que são liberados durante o processo de pirólise, de natureza ácida, tais como o grupo carboxila, hidroxila e formila, tornando o sólido restante mais básico. Como a temperatura também influencia no teor de cinzas encontrado,

pode-se, portanto, dizer que a mudança nos teores de cinzas irá refletir na basicidade do biocarvão formado, sendo que quanto maior o teor de cinzas de um dado biocarvão, mais básico esse será [52,88,137,138].

A pH do biocarvão é uma das propriedades mais importantes quando se pretende utilizá-lo para melhorar as características de solos agrícolas. Muitas outras propriedades são dependentes do pH, a título de exemplo, a disponibilidade de nutrientes. Os cátions utilizados pelas plantas como alimentos, como por exemplo o cálcio, magnésio e o potássio, ficam impedidos quando o solo está muito ácido, pois nele fica mais propício de surgir o cátion  $Al^{3+}$ , alumínio na forma trocável e que causa toxidez as plantas. Quando o pH do solo é alterado para valores menos ácidos, pH entre 6 e 7, todo o  $Al^{3+}$  consegue ser neutralizado, disponibilizando os cátions essenciais para o crescimento das plantas .

A densidade do biocarvão é outra importante propriedade, especialmente quando a aplicação acontece com o objetivo de melhorar as características físico-químicas do solo. Essa propriedade está relacionada com o transporte do biocarvão dentro do ambiente do solo, com a alteração da densidade e da capacidade de retenção, tanto de água como de nutriente, do solo agrícola, aumentando o potencial de drenagem, aeração e penetração da raiz das plantas [94].

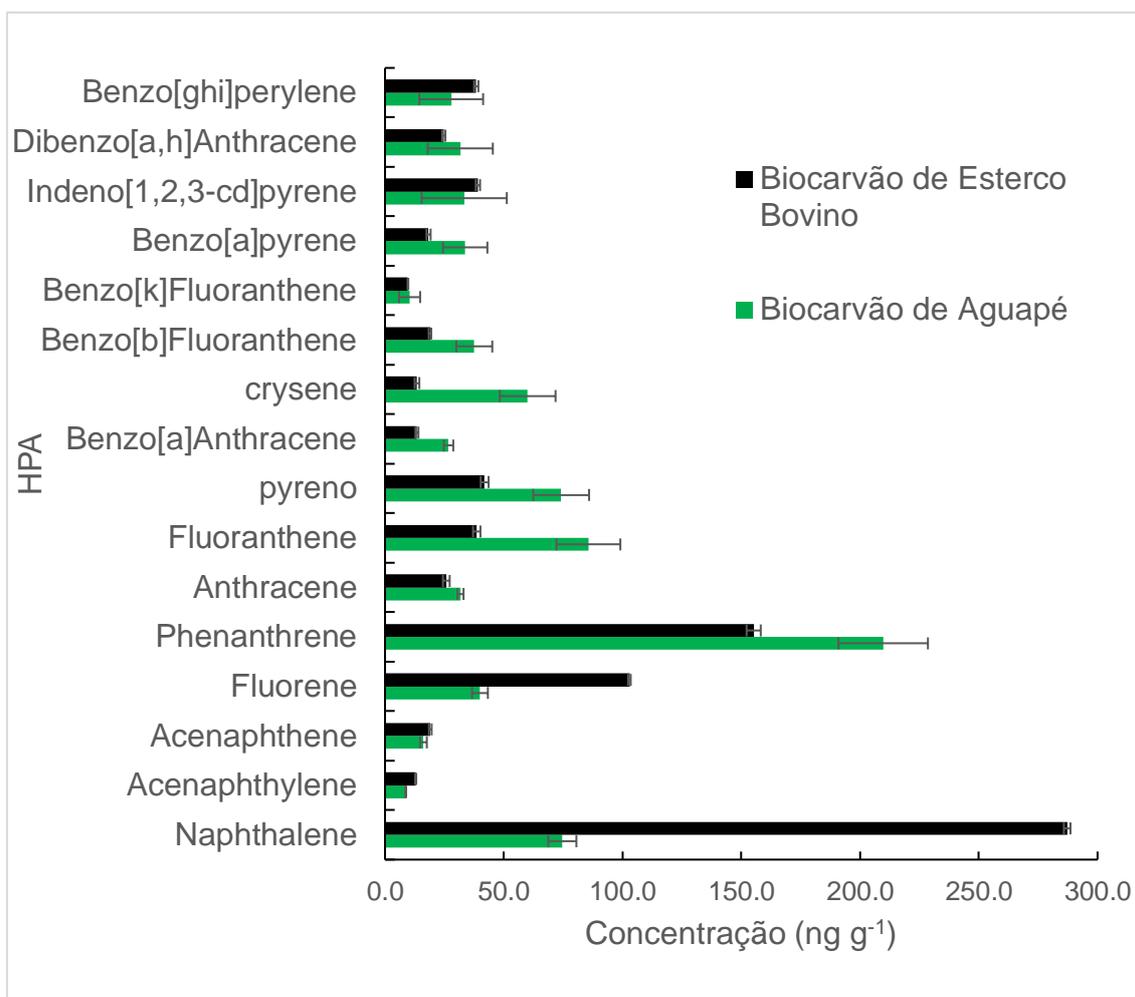
Com relação ao transporte dentro do ambiente do solo, podem ocorrer dois tipos de lixiviação: A lixiviação horizontal, aquela em que o biocarvão escorre sobre a superfície, podendo atingir áreas na qual não foram inicialmente destinadas. A lixiviação vertical é aquela onde o biocarvão consegue penetrar na superfície do solo [139]. Brewer *et al.*, 2014 mencionam que existem evidências de que em algumas circunstâncias, o biocarvão consegue ser transportado verticalmente [94]. Esse trabalho apresentou valores de densidade aparente de  $0,52 \text{ g.cm}^{-3}$  para o biocarvão de esterco bovino e  $0,24 \text{ g.cm}^{-3}$  para o biocarvão de aguapé. Como ambos os valores encontrados foram menores do que a densidade da água ( $1 \text{ g.cm}^{-3}$ ), o comportamento esperado com relação a migração dos biocarvões no solo será o mesmo, ou seja, ao ser aplicado no solo o biocarvão irá flutuar sendo mais fácil de ser transportado horizontalmente [139] .

Rumpel et al., 2009, mostrou em seu estudo que até 55% do biocarvão aplicado no solo pode ser transportado horizontalmente, resultado que foi atribuído a capacidade do biocarvão de flutuar sob algumas condições hidrológicas [139]. O mesmo comportamento deve ser esperado ao se utilizar os biocarvões estudados neste trabalho, necessitando, possivelmente, de um aumento na quantidade de biocarvão utilizado, já que é esperada uma perda consequente da lixiviação horizontal.

Se por um lado, o baixo valor de densidade apresenta como ponto fraco uma maior chance de ser lixiviado horizontalmente, por outro, esse baixo valor de densidade contribui para que ocorra uma modificação muito procurada quando se usa o biocarvão como condicionante de solos agrícolas, que é o aumento capacidade de retenção do solo e da penetração das raízes e com isso melhorar a fixação dessas no solo. Quanto menor a densidade do biocarvão, mais fortemente essas vantagens vão aparecer [94].

#### 4.3.2. Identificação e quantificação dos HPA nos biocarvões

O resultado da quantificação dos HPA presentes nos biocarvões pode ser visto na Figura 6 e também nos Apêndices H e I.



**Figura 6-** Distribuição dos HPA nos biocarvões. **Fonte:** Autoria própria.

Observa-se, que existe uma diferença entre os HPA majoritariamente formados. Enquanto o biocarvão originado da planta *Eichhornia crassipes* teve o composto fenantreno como o mais representativo, o biocarvão originado do esterco bovino teve o composto naftaleno como o mais representativo (Figura 6). Contudo, ambos os biocarvões apresentam como compostos menos representativos o benzo[k]fluoranteno, benzo[a]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno e o dibenzo[a,h]antraceno, compostos com 6 e 5 anéis, respectivamente. É interessante notar que todos os 16 HPA monitorados conseguiram ser detectados e quantificados pelo método descrito neste trabalho no biocarvão de esterco bovino e no biocarvão de aguapé.

Com relação ao total de HPA encontrado nos biocarvões, tem-se que o biocarvão de esterco bovino apresentou uma quantidade total maior que a

presente no biocarvão de aguapé. Enquanto que no biocarvão de esterco bovino o somatório de todos os HPA quantificados foi de 865,73 ng g<sup>-1</sup>, o encontrado no biocarvão de aguapé foi de 785,24 ng g<sup>-1</sup>, uma diferença de 80,49 ng g<sup>-1</sup>, sendo importante mencionar que ambos foram produzidos sob as mesmas condições de pirólise.

A matéria prima, segundo Zhurinsh *et al.* (2005), pode ser vista como o principal fator que influencia no conteúdo de HPA formados durante a pirólise para a produção do biocarvão. Essa influência é tão intensa que, por exemplo, plantas da mesma espécie, porém desenvolvidas em regiões diferentes, mas submetidas as mesmas condições de pirólise, podem resultar em biocarvões com quantidades diferentes para cada HPA [140].

Geralmente, celulose, hemicelulose e lignina são os principais precursores para a formação dos HPA, no entanto, a contribuição de cada um desses compostos ainda não foi bem elucidada pelos pesquisadores [32]. Alguns estudiosos, afirmam que as matérias-primas ricas em lignina produzem biocarvões com menos HPA do que aqueles que são compostas principalmente por pectina e celulose. Todavia, o oposto foi observado por Zhou *et al.* (2014). Keiluweit *et al.* (2012) constatou que não houve correlação significativa entre o teor de lignina e a concentração de HPA [141,142].

Neste estudo, observando os dados dos teores de lignina presente na Tabela 6, tem-se que a biomassa da planta aguapé apresenta uma quantidade percentual maior de lignina do que o esterco bovino. O resultado deste estudo sobre a quantidade total de HPA formados após as biomassas serem submetidas a pirólise corrobora com os estudiosos que afirmam que o teor de lignina é inversamente proporcional a quantidade de HPA formados. Porém a diferença entre os teor de lignina entre as duas biomassa é pequena, sendo assim, uma outra alternativa que pode explicar a diferença existente entre os HPA que são formados em cada biocarvão, são as diferenças existentes entre os teores de celulose, hemicelulose [143].

**Tabela 6-** Teor de celulose, hemicelulose e lignina para o esterco bovino e a planta *Eichhornia crassipes*. **Fontes:** Santana (2017)[73] ; Lima (2014) [144].

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
<i>Eichhornia crassipes</i>	29,17	24,09	10,39	[144]
Esterco Bovino	14,24	18,24	6,09	[73]

Todos os principais constituintes da biomassa ao serem decompostos termicamente podem produzir HPA. De acordo com Yang *et al.* (2007) e Chen & Kuo (2010) a decomposição ocorre em etapas, e dentre os constituintes da biomassa, o primeiro a sofrer esse processo é a hemicelulose, seguido da celulose e tendo por fim a degradação da lignina, em temperaturas maiores que 500 °C, também podendo ocorrer desintegração de todos esses componentes de maneira sobreposta [145–147]. Como a temperatura de pirólise ocorreu à 500 °C, logo a degradação dos dois primeiros constituintes da biomassa pode ter contribuído de forma mais efetiva para a formação dos HPA encontrados em ambos os biocarvões.

A importância de identificar e quantificar os HPA presentes no solo é tamanha que o IBI, do inglês *International Biochar Initiative*, e o EBC, do inglês *European Biochar Certificate*, criaram diretrizes para determinar os valores máximo de HPA permitido quando este produto é destinado ao solo. Para o IBI esses valores devem estar abaixo de 20000 ng g<sup>-1</sup> (20 mg g<sup>-1</sup>) [148]. Já o EBC criou dois níveis de qualidade para os biocarvões: o primeiro é chamado de biocarvão de qualidade básica, devendo esse apresentar valores quantidade total de HPA menor do que 12000 ng g<sup>-1</sup> (12 mg g<sup>-1</sup>); o segundo é denominado de biocarvão de qualidade *premium*, precisando esse apresentar valores totais menores do que 4000 ng g<sup>-1</sup> (4 mg g<sup>-1</sup>) [149]. Ambos os biocarvões estudados neste estudo estariam dentro do estabelecido pelas diretrizes anteriormente

mencionada, sendo inclusive classificado como biocarvões de qualidade *premium*.

A Tabela 7 apresenta os valores totais de HPA encontrados para os HPA produzidos a partir de diversas biomassas, tanto de maneira comercial (em temperaturas de pirólise entre 250 e 900 °C), como também produzidos em laboratório (à 500 °C).

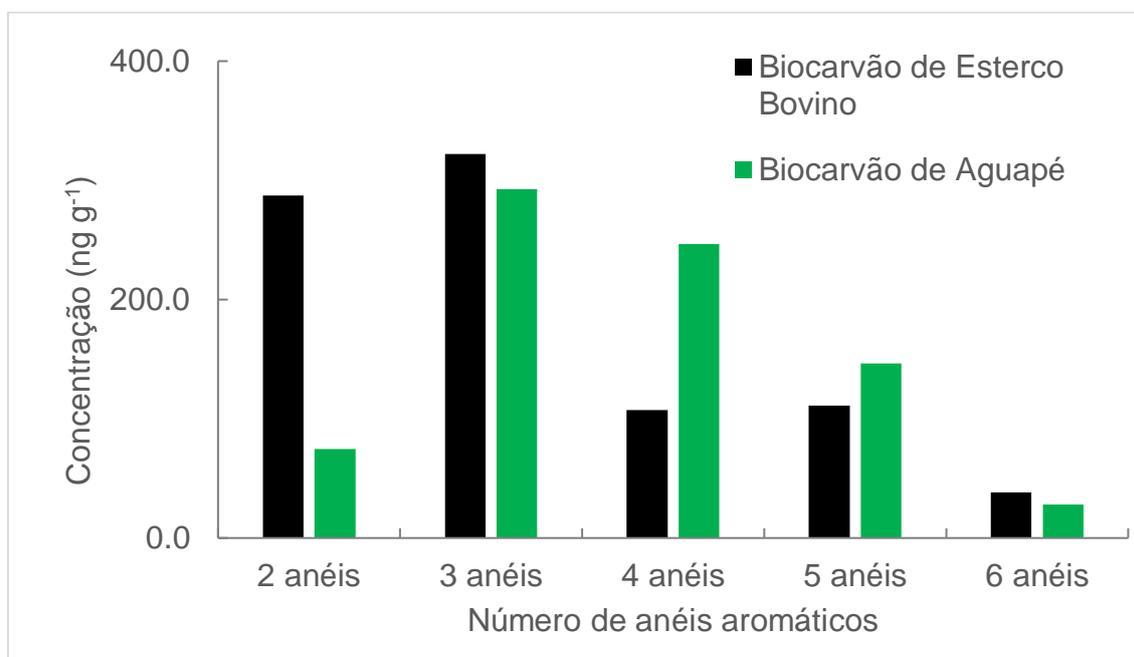
**Tabela 7-** Concentração de HPA nos biocarvões. **Fontes:** Autoria própria; Wang *et al.* (2018) [150]; Hale *et al.* (2012) [151].

<b>Biomassas</b>	<b>Produção</b>	<b><math>\Sigma</math>HPA (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
<b>Esterco Bovino (Este estudo)</b>	Laboratório	865,73 ± 3,95	Autoria própria
<b>Aguapé (Este estudo)</b>	Laboratório	785,24 ± 42,75	Autoria própria
<b>Palha de milho</b>	Comercial	5,663 ± 1,600	Wang <i>et al.</i> (2018) [150]
<b>Esterco de vaca</b>	Laboratório	343 ± 79	Hale <i>et al.</i> (2012) [151]
<b>Cana-de-açúcar</b>	Laboratório	808 ± 31	Wang <i>et al.</i> (2018) [150]
<b>Casca de coco</b>	Comercial	2,351 ± 1,019	Wang <i>et al.</i> (2018) [150]
<b>Folhas de pinheiro</b>	Laboratório	862 ± 22	Wang <i>et al.</i> (2018) [150]

É possível notar, através dos dados acima, que os biocarvões produzidos comercialmente apresentam quantidades totais de HPA muito maiores do que os produzidos no laboratório, indicando que, ainda que exista algumas diretrizes informando os riscos e os percentuais aceitáveis para a quantidade de HPA nesse produto, ele ainda é produzido e vendido sem maiores cuidados. Com relação aos biocarvões produzidos no laboratório, tem-se que os estudados

neste trabalho estão dentro do que foi relatado em outros estudos. Apesar de serem originados de biomassas diferentes, eles apresentaram valores próximos, exceto para o biocarvão de esterco de vaca, na qual a quantidade de HPA encontrada bastante menor.

A Figura 7 mostra como os HPA formados estão distribuídos de acordo com o número de anéis benzênicos. Neste experimento, os biocarvões foram produzidos sob 500 °C, e os resultados mostraram que apesar de individualmente resultarem em quantidades diferentes para cada tipo HPA, quando agrupados, eles apresentam basicamente uma alta formação dos compostos com 2, 3 e 4 anéis benzênicos e uma menor formação dos compostos com 5 e 6 anéis benzênicos.



**Figura 7-** Agrupamento dos HPA formados de acordo com o número de anéis benzênicos. **Fonte:** Autoria Própria.

Nota-se também que o biocarvão de aguapé apresenta mais compostos de 4 e 5 anéis aromáticos, classificados como HPA de alta massa molecular. Dentre esses HPA destaca-se o benzo[a]pireno, um HPA com 5 anéis aromáticos em sua estrutura e que é considerado como um dos mais poluentes agentes carcinogênicos em animais, além de ser embriotóxico e teratogênico. Esse HPA

é classificado no Grupo I na lista da IARC. (Tabela 2, seção 1.1.3.) e exerce a sua atividade carcinogênica após ser biotransformado, principalmente pelo fígado. A concentração do Benzo[a]pireno no biocarvão de aguapé é quase o dobro da encontrada no biocarvão de esterco bovino, o que sugere cautela na adição desse produto no solo, especialmente, quando alguma planta que vai servir de alimento para animais e humanos cresce sobre ele.

Alguns países do mundo adotam algumas diretrizes para as quantidades totais e também cada HPA que pode ser encontrado no solo. Nota-se, através da Tabela 8, que não existe uma correlação entre os valores preconizados para cada país e que não é dada a devida importância para todos os HPA, como por exemplo, o dibenzo[a,h]Antraceno, um HPA provavelmente carcinogênico, segundo a classificação da IARC, não tem valores mínimos em países como Canadá, Noruega e Alemanha, e nos outros países não apresenta valores próximos.

A Tabela 8 mostra a relação entre as quantidades de cada HPA que podem estar disponíveis no solo com apenas 1 grama de aplicação do biocarvão, e os valores máximos permitidos de HPA no solo. Obviamente, a adição de 1 g de biocarvão ao solo não faz com que o mesmo ultrapasse os valores máximos estabelecidos por cada país, porém Quilliam *et al.*, em seus estudos, observou que a quantidade de HPA no solo aumentou quando esta adição se deu de forma prolongada, sendo que ao final de 3 anos de estudo, a quantidade para alguns HPA mais do que triplicou, mostrando que o biocarvão pode agir como uma fonte desses poluentes no solo [4].

**Tabela 8-** Comparação entre a quantidade de HPA encontrado em cada biocarvão e os padrões de qualidade para HPA em solo de alguns países (mg g<sup>-1</sup>). **Fontes:** HALE *et al.*, 2012 [151]; CONAMA, 2009 [152].

HPA	Este Trabalho BioE/ BioA	CAN [151]	DIN [151]	ALE [151]	NOR [151]	EUA [151]	BRA [152]
Naftaleno	0,29/0,07	8,8	--	--	--	29-100	30
Acenaftileno	0,01/0,01	21,5	--	--	--	29-100	--
Acenafteno	0,03/0,01	--	--	--	--	29-100	--
Fluoreno	0,10/0,04	15,4	--	--	--	29-100	--
Fenantreno	0,16/0,21	43	--	--	--	29-100	15
Antraceno	0,03/0,03	61,5	--	--	--	29-100	--
Fluoranteno	0,04/0,09	15,4	--	--	--	29-100	--
Pireno	0,04/0,07	7,7	--	--	--	1,1-1,8	--
Benzo(a)antraceno	0,01/0,03	6,2	--	--	--	1,1-1,8	9
Criseno	0,01/0,06	6,2	--	--	--	1,1-1,8	--
Benzo(b)fluoranteno	0,02/0,04	6,2	--	--	--	1,1-1,8	--
Benzo(k)fluoranteno	0,01/0,01	6,2	--	--	--	1,1-1,8	--
Benzo(a)pireno	0,02/0,03	0,6	3	2-10	0,5	1,1-1,8	0,4
Benzo(g,h,i)perileno	0,04/0,03	--	--	--	--	1,1-1,8	--
Indenol(1,2,3,c,d)pireno	0,02/0,03	--	--	--	--	1,1-1,8	2
Dibenzo(a,h)antraceno	0,04/0,03	--	3	--	--	1,1-1,8	0,15
ΣHPA	0,87/0,79	--	--	--	8	--	--

**Legenda:** BioA- Biocarvão de aguapé; BioE- Biocarvão de esterco bovino; NQ- não quantificável CAN- Canadá; DIN- Dinamarca; ALE- Alemanha; NOR- Noruega; EUA- Estados Unidos; BRA- Brasil.

#### 4.4. Experimento de lixiviação

##### 4.4.1. Lixiviado

Ao final do décimo segundo dia de experimento, quando não mais ocorria a transferência da água dos tubos para os frascos coletores, foi feita a medição

do volume de água lixiviada em cada tubo. As médias encontradas podem ser observadas na Tabela 9.

**Tabela 9-** Volume do lixiviado após o 12<sup>a</sup> dia de experimento. **Fonte:** Autoria própria.

Lixiviados	Média (mL)	Desvio
Solo + biocarvão de esterco	74	12
Solo + biocarvão de aguapé	87	5
Solo	96	1

Observa-se na Tabela 8 que o experimento com o solo condicionado com o biocarvão de esterco bovino apresentou uma menor quantidade de lixiviado (74 mL), seguida pelo experimento do solo condicionado com o biocarvão de aguapé (87 mL) e por último, o experimento apenas com o solo (96 mL).

Tendo em vista os resultados encontrados, percebe-se que existe uma contribuição dos biocarvões para manter a água dentro dos tubos, confirmando uma propriedade já conhecida desses, que é a capacidade de retenção de água.

A capacidade de retenção de água de um material pode ser definida como a propensão que este tem de reter água em sua estrutura e depende, dentre outros fatores, da porosidade e da interconexão entre os poros [88].

A porosidade do biocarvão é atribuída a modificações ocorridas durante a pirólise das estruturas celulares da matéria-prima, sendo, portanto, uma propriedade bastante variável. Porém existe uma relação entre a quantidade de lignina presente na biomassa que originará o biocarvão e a porosidade do biocarvão formado, sendo que quanto maior a quantidade de lignina presente na biomassa, menor será a quantidade de micro poros formados [94,153,154].

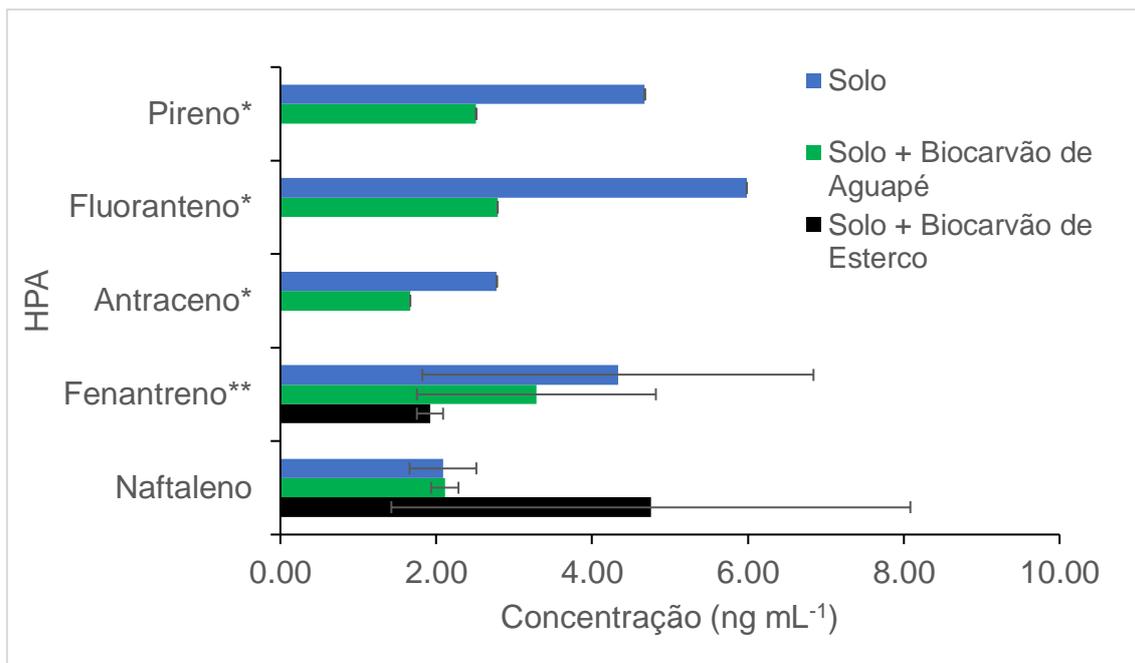
Gondim *et al.* (2018), em seu estudo para explicar a capacidade de retenção da água através da microscopia eletrônica de biocarvões originados de madeira da caatinga e madeira de cajueiro, concluiu que o biocarvão de madeira de caatinga, por apresentar uma menor quantidade de lignina, apresentou ao

final do processo de formação do biocarvão paredes mais finas e menos lignificadas, assim como maior evidência de mesos e micro poros, explicando dessa forma a maior capacidade de retenção de água desse tipo de biocarvão [153].

Observando a Tabela 3, seção 4.3.2., e a correlação apresentada pelo estudo de Gondin *et al.* (2018), tem-se que a biomassa de esterco bovino, que apresenta um menor teor de lignina quando comparada a aguapé, produz através da pirólise, um biocarvão com uma maior quantidade de mesos e microporos, o que segundo os autores contribui para que a água permaneça nesses poros ou seja mais dificilmente lixiviada para o fundo dos tubos, diminuindo assim o volume de lixiviado encontrado nos fracos no qual esse tipo de biocarvão foi aplicado [153].

Os baixos valores nos desvios padrão nos experimentos contendo apenas o solo, mostra que não existiu uma diferença no empacotamento do mesmo nos tubos. Já observando os outros dois ensaios, com biocarvão de esterco bovino e aguapé, nota-se que o volume apresenta desvios padrões maiores, especialmente quando é aplicado biocarvão de esterco bovino ao solo, o que indica que a maneira como o biocarvão infiltra no solo modifica a capacidade de retenção de água.

Com relação a quantidade de HPA presentes nos lixiviados, com exceção do tratamento do solo com biocarvão de esterco bovino, onde 2 HPA foram encontrados em quantidades quantificáveis, os outros dois tratamentos apresentaram 5 HPA possíveis de serem quantificáveis. A Figura 8 mostra a média de cada HPA encontrado em cada tratamento. Cabe salientar que cada tratamento foi realizado em triplicata e que a quantificação de alguns desses HPA foi possível em uma ou duas réplicas.



**Figura 8-** HPA presentes no lixiviado. **Fonte:** Autoria própria.

**Legenda:** \* Encontrado em uma das réplicas de cada experimento.

\*\* Encontrado em duas réplicas de cada experimento.

Observa-se na Figura 8 que existe uma diferença nas concentrações e nas substâncias que estão presentes na água lixiviada. Enquanto que no tratamento com biocarvão de aguapé e no solo sem modificação foi possível a quantificação do naftaleno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno, HPA de 2, 3 e 4 anéis aromáticos, no tratamento com biocarvão de esterco bovino apenas os dois primeiros foram possíveis de serem quantificáveis.

É possível perceber, através dos resultados contidos na Figura 8, que de forma geral a adição do biocarvão no solo aumenta a retenção dos compostos mais leves. Obviamente não se pôde observar esse efeito para todos os compostos, pois no solo não havia quantidades mínimas quantificáveis para todos eles, mas comparando os ensaios com e sem biocarvão, pode-se induzir que a ordem na força de retenção dos compostos é: HPA pesados > HPA leves. Essa tendência já era esperada, pois quanto maior o número de anéis aromáticos na molécula, mais apolar ela será e com isso maior será o valor do

log Kow, que por definição é inversamente proporcional a solubilidade em água, o que diminui a chance delas serem lixiviadas [155].

Essa mesma predisposição foi observada no estudo realizado por Zhang & Wang (2011), para determinar o efeito de imobilização causado pelo material orgânico do solo na lixiviação de fenantreno e pireno. O resultado mostrou que o fenantreno, HPA com 3 anéis aromáticos, conseguiu penetrar mais no solo do que o pireno, com 4 anéis aromáticos. Os autores atribuíram esse efeito as algumas propriedades desses HPA. Em primeiro lugar, a massa dos HPA, os compostos mais leves conseguem ser eluidos mais rapidamente do que os mais pesados. Em segundo lugar, a solubilidade, no caso estudado por exemplo, a solubilidade do fenantreno é 8 vezes maior que a do pireno. Em terceiro lugar, devido a propriedade de Kow e Koc, quanto maior o valor de Koc, mais HPA podem ser absorvidos [156].

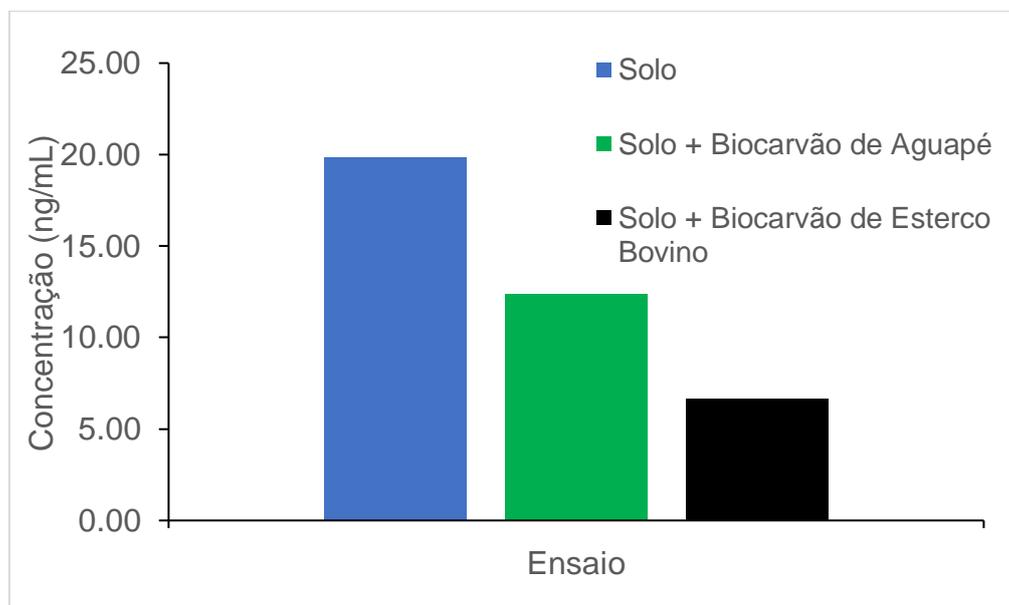
Zand (2017), em seu estudo para entender a característica de lixiviação do fenantreno e pireno em solos condicionados e não condicionados com biocarvão de madeira florestal, observou que o pireno, composto com 4 anéis aromáticos, não diminuía a sua concentração no lixiviado na mesma rapidez que o fenantreno, composto com 3 anéis aromáticos, e atribuiu esse fato a diferença de solubilidade entre os HPA estudados, onde o pireno por ser mais hidrofóbico, tende a se dissolver lentamente na água dos poros e a dissolução pode durar mais tempo em comparação com compostos mais solúveis [157].

Um outro resultado presente neste estudo está relacionado com o comportamento inverso apresentado na lixiviação do naftaleno, mas que corrobora com todos os estudos e comportamentos apresentados anteriormente. Nos ensaios contendo a mistura do solo com biocarvão, obteve-se no lixiviado uma concentração maior quando em comparação com o ensaio contendo apenas o solo. Esse comportamento pode ser explicado pela presença em grandes quantidades do naftaleno em ambos os biocarvões, mostrando que esse composto conseguiu atravessar toda a coluna, aumentando a concentração no lixiviado e expondo que principalmente a solubilidade e a Kow regiram esse comportamento, pois a diferença nos valores dessas propriedades no naftaleno

para os demais HPA é alta. Porém, o comportamento da lixiviação do naftaleno também indicou que o biocarvão pode atuar também como uma fonte de HPA no solo.

Quilliam *et al.*, 2012, observou em seu estudo para verificar se o biocarvão atua como uma fonte ou um sumidouro de HPA nos solos, constatou que em um solo com alto nível de contaminação por fenantreno, a quantidade desse poluente no lixiviado foi menor nos ensaios que continha biocarvão de casca de arroz, porém em solos cujo nível de contaminação era baixo, houve um aumento na quantidade de fenantreno no solo, sendo essa quantidade a maior encontrada para todos os ensaios. Esse resultado indica que o biocarvão atuou tanto como um sumidouro, quando colocado em um solo com altas concentrações de HPA, como também atuou como uma fonte, quando as concentrações de HPA no solo eram baixas.

A Figura 9 mostra o total de HPA presente no lixiviado. Observa-se que o uso do biocarvão consegue diminuir a quantidade total de HPA que conseguiram chegar até o pote coletor em 37,76% para o ensaio com biocarvão de aguapé e mais de 66,41% para o ensaio com biocarvão de esterco bovino.

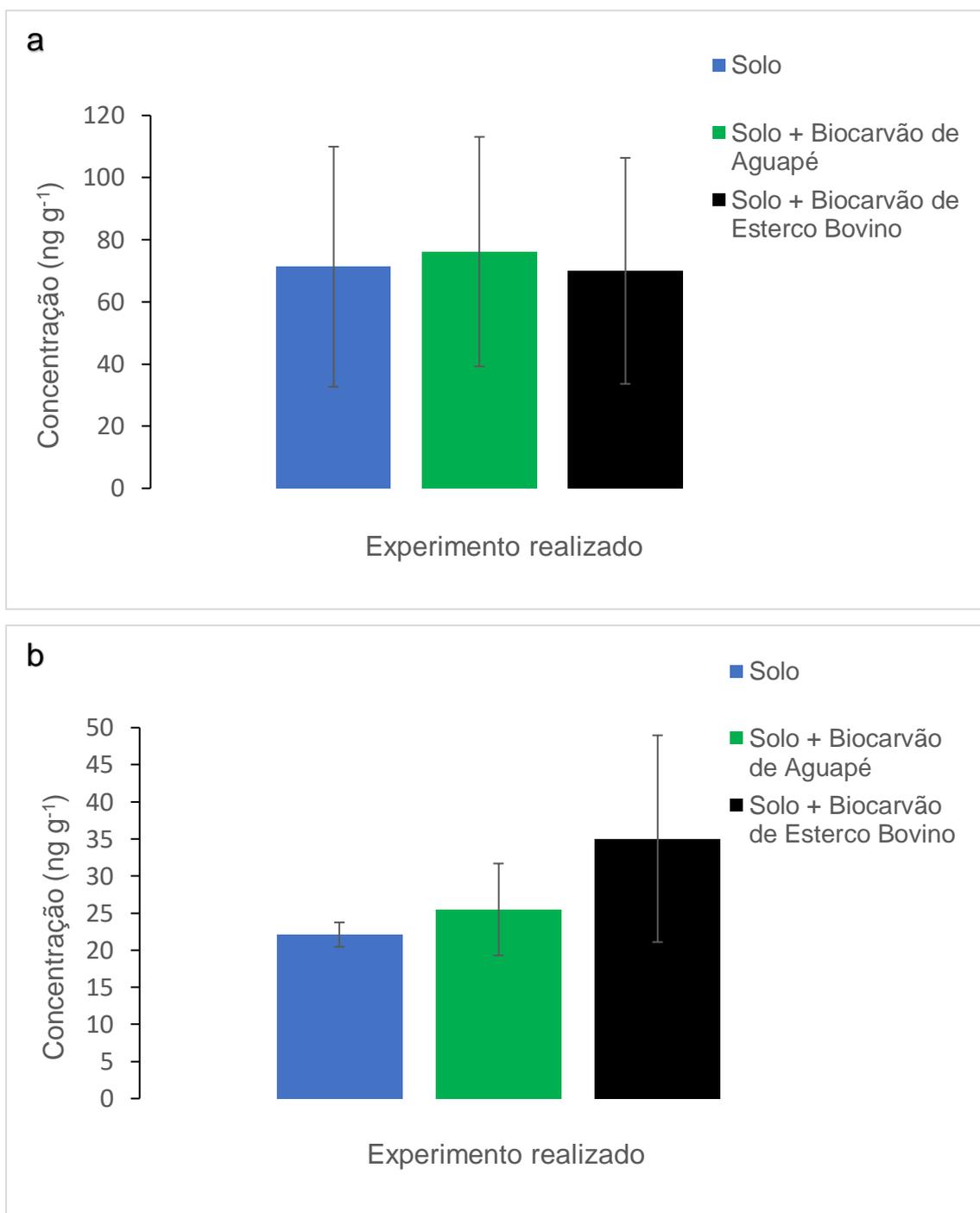


**Figura 9-** Total de HPA presentes no lixiviado. **Fonte:** Autora própria.

Analisando todos os tratamentos, tem-se que a maioria desses ficou retido na coluna de solo, indicando que o solo tem também a capacidade de reter esses compostos em sua complexa estrutura, dificultando a lixiviação desses para profundidades maiores, contribuindo para a proteção das águas subterrâneas.

#### 4.4.2. Total de HPA no solo

A Figura 10 mostra o total de HPA que foi quantificado no solo após o experimento de lixiviação. Percebe-se que como uma consequência da redução na quantidade de volume lixiviado nos tubos com solo condicionado com biocarvão, seja de esterco ou aguapé, houve um aumento da quantidade total de HPA nos solos lixiviados. Esse resultado reforça a ideia de que os biocarvões estudados nesse trabalho conseguem reduzir a quantidade de HPA que chegam no frasco coletor, ou seja, que conseguem se deslocar ao longo do tubo.



**Figura 10-** Total de HPA presentes nos tubos. a) Total de HPA com Naftaleno. b) Total de HPA sem o naftaleno. **Fonte:** Autoria própria.

Vale ressaltar que em todos os ensaios a quantidade Total de HPA foi menor do que a encontrada quando feita a quantificação de cada matriz em separado. A outra parcela, como sugere o estudo feito por Quilliam *et al.*, (2012),

pode ter ficado mais fortemente presa as frações orgânicas, ou seja, pode ter tido sua força de sorção aumentada, e como consequência, ter a sua biodisponibilidade no solo diminuída [4].

Zand & Grathwohl (2016), estudaram o comportamento de lixiviação de alguns HPA no solo condicionado e não condicionado com biocarvão derivado de madeira florestal e carbono ativado, e encontraram uma diminuição da concentração do fluoranteno no solo, quando o mesmo foi condicionado com o biocarvão produzido e atribuíram esse resultado a mudança na capacidade de sorção do fluoranteno para uma outra ordem de magnitude, mostrando que a simples mistura dessas matrizes pode alterar a biodisponibilidade desse poluente [158].

Enell *et al.*, (2004), salientaram em seu estudo que as diferenças nas quantidades dos HPA podem ser devido a fatores como a adsorção das moléculas no material de fabricação dos tubos de lixiviação e degradação abiótica e biótica. Porém, mesmo tomando todos os cuidados, como por exemplo, vedar os ensaios para evitar a volatilização dos compostos mais leves, realizar o experimento no escuro para não permitir a fotodegradação dos compostos, apenas uma pequena parcela dos HPA estudados conseguiu ser removida durante o experimento, indicando que o solo contaminado tinha baixa disponibilidade e, por isso, os HPA analisados não estariam propensos a serem lixiviados em grande quantidade, permanecendo nele [159].

Relacionando os estudos descritos anteriormente com os resultados deste trabalho, tem-se que a aplicação do biocarvão com o intuito de imobilizar os HPA presentes no solo, não permitindo que esses sejam transportados verticalmente no solo é válida, pois as quantidades dos HPA nos lixiviados é menor nos solos com biocarvão do que sem a presença desse produto e, a presença desses HPA no solo só fortalece esse ponto de vista. Contudo, o mesmo resultado ilustra uma situação preocupante quando o biocarvão é utilizado para esse fim, pois como apresentado na seção 4.4.2., os biocarvões também apresentam HPA em sua estrutura, contaminando o solo com compostos que inicialmente não se encontravam lá, como por exemplo o criseno, benzo[b]Fluoranteno e benzo[a]pireno.

O estudo realizado por de Resende *et al.* (2018), corrobora com os resultados desse estudo. Os autores avaliaram a segurança ambiental na aplicação do biocarvão produzido a partir da mistura de madeiras de savana na contaminação de solos por HPA. Os resultados comprovaram que após a aplicação de 16 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão no solo, ele apresentou maiores quantidades totais de HPA, incluindo benzo[a]pireno, aumentando assim o risco de câncer nas áreas tratadas com esse produto em comparação com a área controle. Todavia, o estudo também mostrou que as quantidades totais de HPA diminuía com o tempo, igualando os valores da área controle após três anos, para o solo com alto teor de carbono, e depois de 6 anos para o solo com baixo teor de carbono, concluindo que a aplicação seria segura, porém, durante o tempo determinado o solo ficaria basicamente indisponível para o uso, já que apresentaria quantidades maiores de HPA, mesmo essas quantidades estando abaixo do limite de prevenção estabelecidos pelo Brasil e por alguns países da Europa [160].

Wang *et al.* (2018), estudaram o efeito da alteração na acumulação de HPA no solo e em vegetais e o risco de câncer na aplicação de 35 tipos de biocarvões, tanto comerciais, como também produzidos em laboratório. Os autores mostraram que os biocarvões apresentam duas concentrações distintas. A primeira está relacionada com a quantidade HPA presente na estrutura do biocarvão, que é a quantidade total. A segunda está relacionada com a quantidade de HPA que é passada para o solo, que se encontra biodisponível. A quantidade biodisponível encontrada, porém, foi o suficiente para demonstrar que a aplicação do biocarvão aumenta a quantidade de HPA no solo e pode levar a contaminação de plantas, representando um risco a saúde humana [150].

Um outro aspecto importante de ser discutido, é a mudança nas propriedades dos biocarvões, principalmente aquelas mais procuradas quando esse produto vai ser aplicado ao solo, como a alcalinidade, a porosidade e a área superficial. Essas propriedades são facilmente alteradas com a temperatura de pirólise, tendo efeito positivo com o aumento desta, deixando o biocarvão com características que melhoraram a qualidade dos solos, porém, o mesmo estará mais propenso a ter HPA em sua estrutura, principalmente os mais pesados [15,154].

Quilliam *et al.*, (2012), no seu estudo no qual o principal objetivo foi verificar se existia uma maior tendência de lixiviação dos HPA no solo quando ao mesmo foi adicionado biocarvão de casca de arroz e de madeira, os autores perceberam que após três anos de experimento, o nível de HPA presente nos solos alterados com biocarvão foi maior do que no solo sem alteração, indicando que a longo prazo o biocarvão pode agir com uma fonte de HPA no solo [4].

Com isso, tem-se que para os biocarvões e o solo estudado neste trabalho, a aplicação do biocarvão pode causar mais prejuízos do que benefícios, já que existiu uma contaminação com HPA que anteriormente não se encontravam no solo, podendo ocasionar dentre outras coisas, mal desenvolvimento das sementes, contaminação de plantas, que por ventura, cresçam sobre esse solo, agora muito mais contaminado. Uma solução isso seria uma avaliação contínua dos níveis de HPA no solo e também uma etapa de tratamento para a remoção dos HPA antes da aplicação desse produto no solo.

#### 4.5. Experimento de germinação

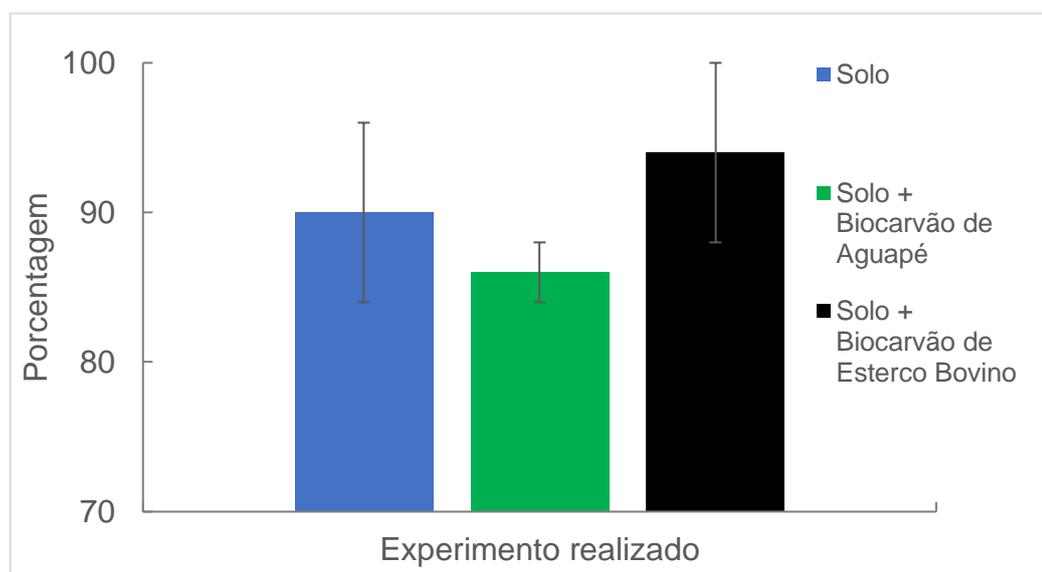
##### 4.5.1. Porcentagem e Índice de velocidade de germinação

A germinação de sementes e a consequente emergência das plântulas são os primeiros estágios de vida de uma planta, sendo considerados como processos de extrema importância para o estabelecimento destas [161]. Como a germinação compromete irreversivelmente uma semente a se transformar em uma muda, as plantas desenvolveram sofisticados mecanismos garantindo que a germinação ocorra somente quando uma condição ótima é alcançada. Essa condição é influenciada por fatores ambientais como: a temperatura, a luz, o oxigênio e, especialmente, a água [162].

A Figura 11 mostra a porcentagem de germinação da planta *Eruca sativa* (rúcula) em solos condicionados com 2 tipos de biocarvão e, também, em solo sem tratamento.

Os resultados mostram, portanto, que a adição do biocarvão pouco conseguiu influenciar esse processo. Sem a adição do biocarvão, a porcentagem

de germinação teve média em torno de 90%, enquanto que no tratamento do solo com o biocarvão de aguapé essa porcentagem caiu para 86%, porém, chegou a 94% no tratamento do solo com o biocarvão de esterco bovino. Com isso, percebe-se que houve diferença no percentual de germinação nos tratamentos contendo os biocarvões, e, considerando que a temperatura foi uma variável com pouca influência nessa diferenciação, pois os experimentos foram sempre feitos em conjunto, esse resultado pode ser explicado pela maior capacidade de retenção da água quando ao solo é adicionado o biocarvão de esterco bovino. Segundo Weber *et al.* (2018), uma das vantagens da aplicação do biocarvão no solo é a sua capacidade de reter água, permitindo que o solo e, conseqüentemente as sementes, permaneçam úmidas por mais tempo [88].



**Figura 11-** Porcentagem média de germinação da planta *Eruca sativa* em solo sem e com tratamento com biocarvão originado de esterco bovino e de aguapé. **Fonte:** Autoria própria.

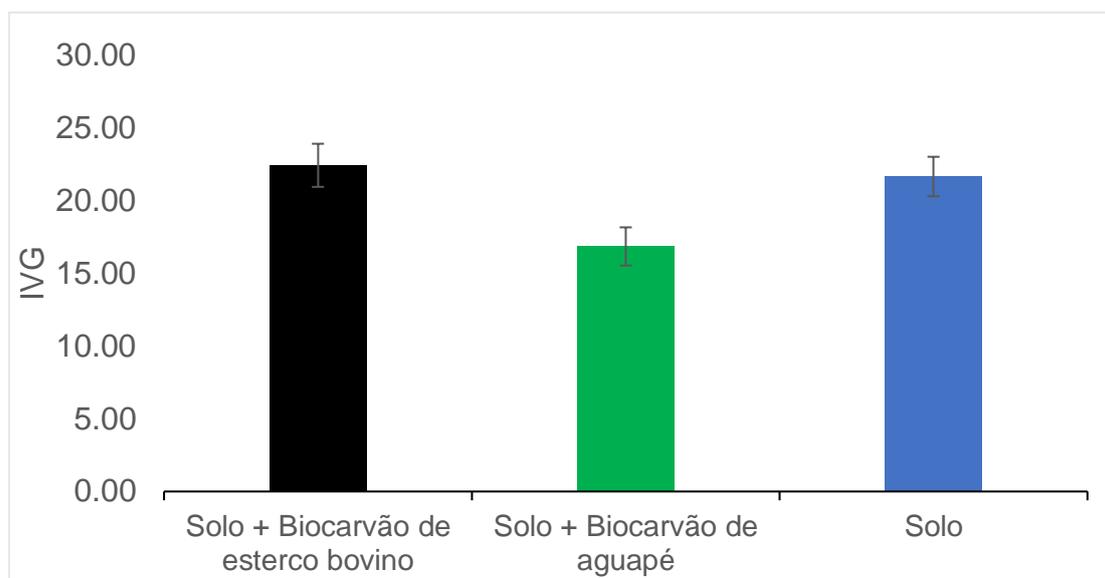
Esse resultado também pôde ser observado no estudo feito por Bamberg *et al.*, 1986 onde foi observado uma diminuição no tempo de hidratação em 75%, e uma melhora na germinação de sementes de batata. Bouqbis *et al.*, 2017 em seu estudo para avaliar os efeitos fitotóxicos do biocarvão de casca de argan na germinação de alface da espécie *Lactuca sativa L.*, percebeu que além de não

causarem efeitos negativos, por uma possível contaminação durante o processo de pirólise da biomassa, a germinação aumentou para a espécie estudada em todos os percentuais de tratamento com o biocarvão estudado [163].

Já Oliveira, 2017, constatou em seus estudos de germinação de sementes de *Pinus elliottii* em solo condicionado com biocarvões originados através da pirólise da serragem da própria planta em 4 temperaturas diferentes (200, 300, 400, 600 °C) uma melhora na porcentagem de germinação. Enquanto o tratamento com o biocarvão apresentou uma média de 88% de germinação, o solo sem tratamento apresentou apenas 56% de germinação.

Qayyum *et al.*, 2014 observou um aumento no percentual de germinação de sementes de milho quando ao solo foi incorporado biocarvão originado de resíduos vegetais, sem o biocarvão a porcentagem de germinação foi de 70%, enquanto que o solo condicionado apresentou um percentual de quase 86%, porém não obteve efeito positivo na germinação quando o mesmo solo foi tratado com biocarvões originados de palha de arroz, estrume de aves e folhas de eucalipto [164]. O estudo feito por Free *et al.* (2009), no qual 4 tipos de biocarvão foram avaliados quanto ao efeito na germinação de milho, não mostrou variações significativas no percentual de germinação em solo condicionado e no solo sem biocarvão, indicando que a melhora no número de sementes germinadas não deve ser esperada quando qualquer tipo de solo é condicionado com qualquer tipo de biocarvão [165].

A Figura 12 mostra os índices de velocidade de germinação nos três tratamentos estudados. Percebe-se que houve pouca diferença nos índices de germinação, o que, segundo Nakagawa *apud* Viera & Carvalho, 1994, sugere que quanto maior o IVG, maior será a velocidade de germinação e, também, mais vigor da plântula, ou seja, a adição do biocarvão não fez com que as sementes germinassem mais rapidamente. O índice de germinação tem sido o teste mais utilizado para avaliar a velocidade de germinação [166].



**Figura 12-** Índice de germinação das sementes de *Eruca sativa* nos 3 tratamentos estudados. **Fontes:** Autoria própria.

#### 4.5.2. Qualidade das mudas

A Figura 13 mostra o resultado após os dez dias do experimento de germinação, onde se pode observar uma diferença, principalmente no tamanho das raízes das plantas.



**Figura 13-** Plantas após o período de germinação. a) germinadas no solo condicionado com biocarvão de esterco bovino. b) germinadas no solo condicionado com biocarvão de aguapé. c) germinadas no solo sem biocarvão.

O tratamento com o biocarvão de esterco bovino apresentou plantas com raízes muito pequenas quando comparadas com as plantas do tratamento com biocarvão de aguapé, além disso, ambos os tratamentos apresentaram tamanho das raízes menores do que o tratamento sem o biocarvão. Segundo Song *et al.*,

2012, sob condições de estresse as plantas reagem manifestando reações oxidativas, na qual espécies reativas ao oxigênio, como peróxido de hidrogênio, são originadas e acumuladas, induzindo a peroxidação lipídica, danos na membrana, no DNA e no RNA e ainda mal ajuste do metabolismo [167,168]. Com isso, excesso de HPA, assim como acontece com outros contaminantes, inicia uma variedade de respostas a nível celular como danos na membrana, o que pode comprometer o crescimento normal na planta inteira. Em seu estudo sobre o efeito do pireno do sobre os sistemas antioxidantes em plantas de mangue, Song *et al.*, 2012, constatou que os sistemas antioxidantes nas raízes e caules não resistiram ao estresse oxidativo, observando assim uma redução no tamanho desses parâmetros [167].

Resultado similar também foi encontrado por Alkio *et al.*, 2005, em seu estudo para identificar as respostas do estresse oxidativo de uma planta herbácea nativa da Europa e da Ásia (*Arabidopsis thaliana*) na presença de fenantreno, um HPA com 3 anéis aromáticos. Nesse estudo foi notado que além da redução do crescimento das raízes e caules, também houve redução dos pelos radiculares, florescimento tardio e surgimento de manchas brancas que posteriormente se desenvolveram em lesões necróticas [169].

## 5. CONCLUSÃO

Este estudo apresentou uma investigação sobre a influência do biocarvão na mobilização vertical de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no solo. Foi observado que os níveis desses compostos no solo foram considerados baixos, apresentando apenas 5 dos 16 HPA listados pela US EPA como poluentes prioritários. O índice de razão diagnóstica utilizado proporcionou um melhor entendimento de como esses compostos foram formados, tendo como resultado a queima da biomassa, neste caso em específico, a queima da palha da cana-de-açúcar. A queimada dessa biomassa a cada ciclo permite que esses compostos sejam produzidos e acumulados no solo, podendo, portanto, ser lixiviados para águas subterrâneas, rios e lagos próximos ou ainda serem absorvidos pelas plantas durante o próximo ciclo.

Nas amostras do lixiviado, após 10 dias de adição de água, foram encontrados HPA, porém, em quantidades percentuais baixas, indicando que o solo atua como um filtro para esses compostos, devido à presença neste, de material orgânico. Todavia, esses percentuais foram ainda menores quando o biocarvão foi adicionado ao solo, com o biocarvão de esterco bovino apresentando os menores valores percentuais de HPA e também as menores quantidades de HPA encontrados. Esse último resultado evidencia a utilização deste produto como um imobilizador de HPA no solo. Um outro resultado que reforça essa aplicação, foi o aumento da capacidade de retenção de água nos experimentos contendo o biocarvão. A quantidade de lixiviado encontrada nos tubos contendo apenas solo foi maior, sinalizado que uma maior quantidade de água atravessou todo o tubo e com isso houve uma maior quantidade de HPA arrastados.

A formação dos HPA durante o processo de pirólise da biomassa é uma possibilidade importante e que deve ser considerada para decidir se a aplicação do biocarvão no solo é uma boa opção para a imobilização desses contaminantes. Este estudo também identificou e quantificou os HPA formados durante a pirólise do esterco bovino e do aguapé. O resultado mostrou que durante a produção do biocarvão a partir dessas biomassas, ocorre também a formação de HPA. Em ambas biomassas, a quantidade total de HPA foram

maiores que a quantidade total encontrada no solo, indicando que a utilização deste produto no solo não pode ser negligenciada a qualquer tipo de biomassa e realizada sob qualquer condição de pirólise.

As quantidades totais de HPA no solo contendo HPA foram maiores nos experimentos contendo o biocarvão, seja de esterco bovino ou de aguapé. Este resultado é de suma importância para a decisão da utilização do biocarvão tanto como um agente imobilizador de compostos orgânicos, como também como um melhorador de solos agrícolas. A utilização desses biocarvões no solo, de acordo com os resultados encontrados neste estudo, não é considerada uma boa alternativa, tendo em vista que o mesmo age como uma fonte de HPA. Os perigos se tornariam ainda maiores se esses mesmos biocarvões fossem utilizados em solos sem a presença desses poluentes.

O teste de germinação foi realizado durante este trabalho para indicar a influência do biocarvão durante o processo de germinação da planta *Eruca sativa* (rúcula). Os resultados sinalizaram que a presença do biocarvão no solo proporcionou um leve aumento no percentual de sementes germinadas e também diminuiu o tempo de germinação, provavelmente porque o biocarvão aumenta a capacidade de retenção de água, um dos principais fatores que afeta a germinação, juntamente com a luz e o calor. Os ensaios de germinação também mostraram que as raízes das plântulas desenvolvidas no solo condicionado com biocarvão de esterco bovino apresentou tamanho reduzido quando em comparação com o solo condicionado com biocarvão de aguapé. Uma provável razão para a diminuição do tamanho das raízes é a de que a liberação excessiva de substâncias tóxicas, que fazem com que ocorram reações oxidativas (realizadas como uma forma de proteção das plantas) acaba fazendo com que estas plântulas apresentem raízes menos desenvolvidas.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Abdel-Shafy, H. I.; Mansour, M. S. M. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. **2016**, 25 (1), 107–123.
- [2] Yang, F.; Zhang, Q.; Guo, H.; Zhang, S. Toxicology in Vitro Evaluation of Cytotoxicity , Genotoxicity and Teratogenicity of Marine Sediments from Qingdao Coastal Areas Using in Vitro Fish Cell Assay , Comet Assay and Zebrafish Embryo Test. *Toxicology in Vitro*. **2011**, 24 (7), 2003–2011.
- [3] Dat, N.; Chang, M. B. Review on Characteristics of PAHs in Atmosphere , Anthropogenic Sources and Control Technologies. *Science of the Total Environment*. **2017**, 609, 682–693.
- [4] Quilliam, R. S.; Rangepcroft, S.; Emmett, B. A.; Deluca, T. H.; Jones, D. L. Is Biochar a Source or Sink for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Compounds in Agricultural Soils? *GCB Bioenergy*. **2013**, 5, 96–103.
- [5] Masih, J.; Singhv, R.; Kumar, K.; Jain, V. K.; Taneja, A. Seasonal Variation and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor and Outdoor Air in a Semi Arid Tract of Northern India. *Aerosol and Air Quality Research*. **2012**, 12, 515–525.
- [6] Kim, K.; Ara, S.; Kabir, E.; Brown, R. J. C. A Review of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs ) and Their Human Health Effects. *Environment International*. **2013**, 60, 71–80.
- [7] Caruso, M. F. S.; Alaburda, J. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - Benzo ( a ) Pireno : Uma Revisão Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Benzo ( a ) Pyrene : A Review. *Inst. Adolfo Lutz*. **2008**, 67 (1), 1–27.
- [8] Wang, J.; Zhang, X.; Ling, W.; Liu, R.; Liu, J.; Kang, F.; Gao, Y. Chemosphere Contamination and Health Risk Assessment of PAHs in Soils and Crops in Industrial Areas of the Yangtze River Delta Region, China. *Chemosphere*. **2017**, 168, 976–987.

- [9] Tong, R.; Yang, X.; Su, H.; Pan, Y.; Zhang, Q.; Wang, J.; Long, M. Science of the Total Environment Levels , Sources and Probabilistic Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Agricultural Soils from Sites Neighboring Suburban Industries in Shanghai. *Science of the Total Environment*. **2018**, 616–617, 1365–1373.
- [10] Paris, A.; Ledauphin, J.; Poinot, P.; Gaillard, J.-L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fruits and Vegetables: Origin, Analysis, and Occurrence. *Environmental Pollution*. **2018**, 234, 96–106.
- [11] May, W. E.; Wasik, S. P.; Freeman, D. H. Determination of the Solubility Behavior of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. *Anal. Chem.* **1978**, 50, 997–1000.
- [12] Mabey, W. R.; Smith, J. H.; Podoll, R. T.; Johnson, H. L.; Mill, T.; Chou, T. W.; Gates, J.; Partridg, I. W.; Jaber, H.; Vandenberg, D. *Aquatic Fate Process Data for Organic Priority Pollutants*; 1982.
- [13] Singh, L.; Varshney, J. G.; Agarwal, T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ' Formation and Occurrence in Processed Food. *Food Chemistry*. **2016**, 199, 768–781.
- [14] Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. PAH Diagnostic Ratios for the Identification of Pollution Emission Sources. *Environmental Pollution*. **2012**, 162, 110–119.
- [15] Kuśmierz, M.; Oleszczuk, P.; Kraska, P.; Pałys, E.; Andruszczak, S. Persistence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Biochar-Amended Soil. *Chemosphere*. **2016**, 146, 272–279.
- [16] Choi, S.; Shunthirasingham, C.; Daly, G. L.; Xiao, H.; Lei, Y. D.; Wania, F. Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Canadian Mountain Air and Soil Are Controlled by Proximity to Roads. *Environmental Pollution*. **2009**, 157 (12), 3199–3206.

- [17] Choi, S.; Sung, Y.; Yi, J.; Young, J.; Pyo, Y. Factors Affecting the Level and Pattern of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs ) at Gosan , Korea during a Dust Period. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 227–228, 79–87.
- [18] Lin, Y.; Qiu, X.; Ma, Y.; Ma, J.; Zheng, M.; Shao, M. Concentrations and Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs ) and Nitrated PAHs ( NPAHs ) in the Atmosphere of North China , and the Transformation from PAHs to NPAHs. *Environmental Pollution*. **2015**, 196, 164–170.
- [19] Samburova, V.; Connolly, J.; Gyawali, M.; Yatavelli, R. L. N.; Watts, A. C.; Chakrabarty, R. K.; Zielinska, B.; Moosmüller, H.; Khlystov, A. Science of the Total Environment Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biomass-Burning Emissions and Their Contribution to Light Absorption and Aerosol Toxicity. *Science of The Total Environment*. **2016**, 568, 391–401.
- [20] Wang, X.; Wang, Y.; Qin, Y.; Ding, L.; Chen, Y.; Xie, F. Talanta Sensitive and Selective Determination of Polycyclic Aromatic Hydro- Carbons in Mainstream Cigarette Smoke Using a Graphene-Coated Solid- Phase Microextraction Fi Ber Prior to GC / MS. *Talanta*. **2015**, 140, 102–108.
- [21] Oliveira, M.; Slezakova, K.; Pires, C.; Fernandes, A.; Paulo, J.; Delerue- matos, C.; Pereira, C.; Morais, S. Individual and Cumulative Impacts of Fire Emissions and Tobacco Consumption on Wildland Firefighters' Total Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*. **2017**, 334, 10–20.
- [22] Eisenreich, S. J.; Looney, B. B.; Thornton, J. D. Airborne Organic Contaminants in the Great Lakes Ecosystem. *Environ Sci Technol*. **1981**, 15, 30–38.
- [23] Devi, N. L.; Yadav, I. C.; Shihua, Q.; Dan, Y.; Zhang, G.; Raha, P. Environmental Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Himalayas, India: Implications for Spatial Distribution, Sources Apportionment and Risk Assessment. *Chemosphere*. **2016**, 144, 493–502.

- [24] Yunker, M. B.; Macdonald, R. W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R. H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition. *Organic Geochemistry*. **2002**, 33 (4), 489–515.
- [25] Zhang, J.; Cai, L.; Yuan, D.; Chen, M. Distribution and Sources of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Mangrove Surficial Sediments of Deep Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2004**, 49 (5–6), 479–486.
- [26] Santos, M. M. dos; Brehm, F. de A.; Filippe, T. C.; Reichert, G.; Azevedo, J. C. R. de. PAHs Diagnostic Ratios for the Distinction of Petrogenic and Pirogenic Sources: Applicability in the Upper Iguassu Watershed - Parana, Brazil. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. **2017**, 22.
- [27] Souza, D. B. de. Avaliação Da Composição Geoquímica Da Matéria Orgânica de Sedimentos Lacustres, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba., 2011.
- [28] Soukariéh, B.; El Hawari, K.; El Husseiní, M.; Budzinski, H.; Jaber, F. Impact of Lebanese Practices in Industry, Agriculture and Urbanization on Soil Toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Levels in Soil. *Chemosphere*. **2018**, 210, 85–92.
- [29] Hussain, K.; Hoque, R. R. Seasonal Attributes of Urban Soil PAHs of the Brahmaputra Valley. *Chemosphere*. **2015**, 119, 794–802.
- [30] Orecchio, S. Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil of a Natural Reserve (Isola Delle Femmine) (Italy) Located in Front of a Plant for the Production of Cement. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 173 (1–3), 358–368.
- [31] Martorell, I.; Perelló, G.; Martí-Cid, R.; Castell, V.; Llobet, J. M.; Domingo, J. L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Foods and Estimated PAH Intake by the Population of Catalonia, Spain: Temporal Trend. *Environment International*. **2010**, 36 (5), 424–432.

- [32] McGrath, T. E.; Wooten, J. B.; Geoffrey Chan, W.; Hajaligol, M. R. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Tobacco: The Link between Low Temperature Residual Solid (Char) and PAH Formation. *Food and Chemical Toxicology*. **2007**, *45* (6), 1039–1050.
- [33] Paris, A.; Ledauphin, J.; Lopez, C.; Hennequin, D.; Gaillard, J.-L. Trace Amount Determination of Monocyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fruits: Extraction and Analytical Approaches. *Journal of Food Composition and Analysis*. **2018**, *67*, 110–118.
- [34] Unwin, J.; Cocker, J.; Scobbie, E.; Chambers, H. An Assessment of Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the UK. *The Annals of Occupational Hygiene*. **2006**, *50* (4), 395–403.
- [35] Liu, B.; Xue, Z.; Zhu, X.; Jia, C. Long-Term Trends (1990–2014), Health Risks, and Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the U.S. *Environmental Pollution*. **2017**, *220*, 1171–1179.
- [36] Wilhelm, M.; Ghosh, J. K.; Su, J.; Cockburn, M.; Jerrett, M.; Ritz, B. Traffic-Related Air Toxics and Term Low Birth Weight in Los Angeles County, California. *Environmental Health Perspectives*. **2012**, *120*, 132–138.
- [37] Scinicariello, F.; Buser, M. C. Urinary Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Childhood Obesity: NHANES (2001-2006). *Environmental Health Perspectives*. **2014**, *122*, 299–303.
- [38] Srogi, K. Monitoring of Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review. *Environmental Chemistry Letters*. **2007**, *5* (4), 169–195.
- [39] Bae, S.; Pan, X. C.; Kim, S. Y.; Park, K.; Kim, Y. H.; Kim, H.; Hong, Y. C. Exposures to Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Oxidative Stress in Schoolchildren. *Environmental Health Perspectives*. **2010**, *118*, 579–583.

- [40] Edwards, S. C.; Jedrychowski, W.; Butscher, M.; Camann, D.; Kieltyka, A.; Mroz, E.; Flak, E.; Li, Z. G.; Wang, S. A.; Rauh, V.; et al. Prenatal Exposure to Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Children's Intelligence at 5 Years of Age in a Prospective Cohort Study in Poland. *Environmental Health Perspectives*. **2010**, *118*, 1326–1331.
- [41] Barbosa, K. B. F.; Costa, N. M. B.; Alfenas, R. de C. G.; De Paula, S. O.; Minim, V. P. R.; Bressan, J. Estresse Oxidativo: Conceito, Implicações e Fatores Modulatórios. *Revista de Nutrição*. **2010**, *23* (4), 629–643.
- [42] Perera, F. P.; Tang, D.; Wang, S.; Vishnevetsky, J.; Zhang, B.; Diaz, D.; Camann, D.; Rauh, V. Prenatal Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Exposure and Child Behavior at Age 6–7 Years. *Environ. Health Perspect.* **2012**, *120*, 921–926.
- [43] Nortcliff, S.; Hulpke, H.; Bannick, C. G.; Terytze, K.; Knoop, G.; Bredemeier, M.; Schulte-Bisping, H.; Auerswald, K.; Litz, N.; Mayer, R.; et al. Soil. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2006; p 123.
- [44] (EMBRAPA), C. N. de P. de S. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*, 2. ed.; Embrapa Solos: Rio de Janeiro, 2006.
- [45] Teixeira, P. C.; Donagemma, G. K.; Fontana, A.; Teixeira, W. G. *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 3a edição.; Embrapa: Brasília, DF, 2017.
- [46] Kavitha, B.; Reddy, P. V. L.; Kim, B.; Lee, S. S.; Pandey, S. K.; Kim, K.-H. Benefits and Limitations of Biochar Amendment in Agricultural Soils: A Review. *Journal of Environmental Management*. **2018**, *227*, 146–154.
- [47] DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; HUANG, X.; LI, Z.; TAN, X.; ZENG, G.; ZHOU, L. Potential Benefits of Biochar in Agricultural Soils: A Review. *Pedosphere*. **2017**, *27* (4), 645–661.
- [48] Palansooriya, K. N.; Ok, Y. S.; Awad, Y. M.; Lee, S. S.; Sung, J.-K.; Koutsospyros, A.; Moon, D. H. Impacts of Biochar Application on Upland Agriculture: A Review. *Journal of Environmental Management*. **2019**, *234*, 52–64.

- [49] Chenu, C.; Angers, D. A.; Barré, P.; Derrien, D.; Arrouays, D.; Balesdent, J. Increasing Organic Stocks in Agricultural Soils: Knowledge Gaps and Potential Innovations. *Soil and Tillage Research*. **2019**, *188*, 41–52.
- [50] Qambrani, N. A.; Rahman, M. M.; Won, S.; Shim, S.; Ra, C. Biochar Properties and Eco-Friendly Applications for Climate Change Mitigation, Waste Management, and Wastewater Treatment: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, *79*, 255–273.
- [51] M.R. Yadav, R. K. Y.; C.M. Parihar, R. K.; R. Bajiya, N. Y.; R.K. Meena, H. R.; B. Yadav, D. K. Y. Role of Biochar in Mitigation of Climate Change through Carbon Sequestration. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. **2017**, *6* (4), 859–866.
- [52] El-Naggar, A.; Lee, S. S.; Rinklebe, J.; Farooq, M.; Song, H.; Sarmah, A. K.; Zimmerman, A. R.; Ahmad, M.; Shaheen, S. M.; Ok, Y. S. Biochar Application to Low Fertility Soils: A Review of Current Status, and Future Prospects. *Geoderma*. **2019**, *337*, 536–554.
- [53] Rittl, T. F.; Arts, B.; Kuyper, T. W. Biochar: An Emerging Policy Arrangement in Brazil? *Environmental Science & Policy*. **2015**, *51*, 45–55.
- [54] Schellekens, J.; Silva, C. A.; Buurman, P.; Rittl, T. F.; Domingues, R. R.; Justi, M.; Vidal-Torrado, P.; Trugilho, P. F. Molecular Characterization of Biochar from Five Brazilian Agricultural Residues Obtained at Different Charring Temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2018**, *130*, 106–117.
- [55] Bis, Z.; Kobyłecki, R.; Ścisłowska, M.; Zarzycki, R. Biochar – Potential Tool to Combat Climate Change and Drought. *Ecohydrology & Hydrobiology*. **2018**, *18* (4), 441–453.
- [56] Panwar, N. L.; Pawar, A.; Salvi, B. L. Comprehensive Review on Production and Utilization of Biochar. *SN Applied Sciences*. **2019**, *1* (2), 168.
- [57] Bridgwater, A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass and Bioenergy*. **2012**, *38*, 68–94.

- [58] Bruckman, V. J.; Varol, A. E.; Uzun, B. B.; Liu, J. *Biochar - A Regional Supply Chain Approach in View of Climate Change Mitigation*; Cambridge-USA: New York, 2017.
- [59] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2016**, *57*, 1126–1140.
- [60] Bruckman, V. J.; Varol, E. A.; Uzun, B. B.; Liu, J. *Biochar- A Regional Supply Chain Approach in View of Climate Change Mitigation*, 1st ed.; Cambridge - USA: Nova Iorque, 2017.
- [61] Ferreira, L. R. A.; Otto, R. B.; Silva, F. P.; De Souza, S. N. M.; De Souza, S. S.; Ando Junior, O. H. Review of the Energy Potential of the Residual Biomass for the Distributed Generation in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2018**, *94*, 440–455.
- [62] Wang, Y.; Fan, C.; Hu, H.; Li, Y.; Sun, D.; Wang, Y.; Peng, L. Genetic Modification of Plant Cell Walls to Enhance Biomass Yield and Biofuel Production in Bioenergy Crops. *Biotechnology Advances*. **2016**, *34* (5), 997–1017.
- [63] da Silva, C. M. S.; Carneiro, A. de C. O.; Vital, B. R.; Figueiró, C. G.; Fialho, L. de F.; de Magalhães, M. A.; Carvalho, A. G.; Cândido, W. L. Biomass Torrefaction for Energy Purposes – Definitions and an Overview of Challenges and Opportunities in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2018**, *82*, 2426–2432.
- [64] Duku, M. H.; Gu, S.; Hagan, E. Ben. A Comprehensive Review of Biomass Resources and Biofuels Potential in Ghana. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2011**, *15* (1), 404–415.
- [65] 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*. **2016**, *40*, 1–15.

- [66] Choi, H. L.; Sudiarto, S. I. A.; Renggaman, A. Prediction of Livestock Manure and Mixture Higher Heating Value Based on Fundamental Analysis. *Fuel*. **2014**, *116*, 772–780.
- [67] Janković, B. On-Line Pyrolysis Kinetics of Swine Manure Solid Samples Collected from Rearing Farm. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2016**, *123* (3), 2103–2120.
- [68] (ABIEC), A. B. das I. E. de C. Perfil da Pecuária no Brasil.
- [69] Samora, R. Pecuária do Brasil crescerá 7% em 2019 com impulso da China e sustenta PIB agro <https://economia.uol.com.br/noticias/reuters/2019/11/18/valor-da-producao-pecuaria-do-brasil-crescera-7-com-impulso-da-china-diz-cna.htm> (acessado em 16 de janeiro de 2020).
- [70] Konzen, E. A.; Alvarenga, R. C. Adubação Orgânica.
- [71] Nascimento, J. A. M.; Souto, J. S.; Cavalcante, L. F.; Oliveira, F. T. de; Mendonça, V.; Junior, A. M. A.; Medeiros, S. A. da S. Macronutrientes Na Cultura Da Melancia Cultivada Em Neossolo Com Esterco Bovino. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*. **2015**, *10* (2), 224–229.
- [72] Matos, C. F.; Pinheiro, E. F. M.; Paes, J. L.; Lima, E.; Campos, D. V. B. Avaliação Do Potencial de Uso de Biofertilizante de Esterco Bovino Resultante Do Sistema de Manejo Orgânico e Convencional Da Produção de Leite. *Revista Virtual de Química*. **2017**, *9* (5), 1957–1969.
- [73] Santana, K. V. R. Conversão Termoquímica de Esterco Bovino Em Micro e Macroescala Com Vistas a Obtenção de Biocombustíveis e Produtos Da Química Fina, Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.
- [74] Cely, P.; Gascó, G.; Paz-Ferreiro, J.; Méndez, A. Agronomic Properties of Biochars from Different Manure Wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2015**, *111*, 173–182.

- [75] Cao, X.; Harris, W. Properties of Dairy-Manure-Derived Biochar Pertinent to Its Potential Use in Remediation. *Bioresource Technology*. **2010**, *101* (14), 5222–5228.
- [76] Cantrell, K. B.; Hunt, P. G.; Uchimiya, M.; Novak, J. M.; Ro, K. S. Impact of Pyrolysis Temperature and Manure Source on Physicochemical Characteristics of Biochar. *Bioresource Technology*. **2012**, *107*, 419–428.
- [77] Cao, X.; Ma, L.; Liang, Y.; Gao, B.; Harris, W. Simultaneous Immobilization of Lead and Atrazine in Contaminated Soils Using Dairy-Manure Biochar. *Environmental Science & Technology*. **2011**, *45* (11), 4884–4889.
- [78] Sukatorno, W. H.; Utomo, W. H.; Kusuma, Z.; Nugroho, W. H. Soil Fertility Status, Nutrient Uptake, and Maize (*Zea Mays* L.) Yield Following Biochar and Cattle Manure Application on Sandy Soils of Lombok, Indonesia. *Journal of Tropical Agriculture*. **2011**, *49*, 47–52.
- [79] Feng, W.; Xiao, K.; Zhou, W.; Zhu, D.; Zhou, Y.; Yuan, Y.; Xiao, N.; Wan, X.; Hua, Y.; Zhao, J. Analysis of Utilization Technologies for *Eichhornia Crassipes* Biomass Harvested after Restoration of Wastewater. *Bioresource Technology*. **2017**, *223*, 287–295.
- [80] Barrett, S. C. H. Sexual Reproduction in *Eichhornia Crassipes* (Water Hyacinth). II. Seed Production in Natural Populations. *Journal of Applied Ecology*. **1980**, *17* (1), 113–124.
- [81] Jafari, N. Ecological and Socio-Economic Utilization of Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes* Mart Solms). *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. **2010**, *14* (2), 43–49.
- [82] Majumdar, A.; Barla, A.; Upadhyay, M. K.; Ghosh, D.; Chaudhuri, P.; Srivastava, S.; Bose, S. Vermiremediation of Metal(Loid)s via *Eichhornia Crassipes* Phytomass Extraction: A Sustainable Technique for Plant Amelioration. *Journal of Environmental Management*. **2018**, *220*, 118–125.
- [83] Gunnarsson, C. C.; Petersen, C. M. Water Hyacinths as a Resource in Agriculture and Energy Production: A Literature Review. *Waste Management*. **2007**, *27* (1), 117–129.

- [84] Masto, R. E.; Kumar, S.; Rout, T. K.; Sarkar, P.; George, J.; Ram, L. C. Biochar from Water Hyacinth (*Eichornia Crassipes*) and Its Impact on Soil Biological Activity. *CATENA*. **2013**, *111*, 64–71.
- [85] Jeffery, S.; Verheijen, F. G. A.; van der Velde, M.; Bastos, A. C. A Quantitative Review of the Effects of Biochar Application to Soils on Crop Productivity Using Meta-Analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. **2011**, *144* (1), 175–187.
- [86] Najmudeen, T. M.; Arakkal Febna, M. A.; Rojith, G.; Zacharia, P. U. Characterisation of Biochar From Water Hyacinth *Eichornia Crassipes* and the Effects of Biochar on the Growth of Fish and Paddy in Integrated Culture Systems. *Journal of Coastal Research*. **2019**, *86*, 225.
- [87] Li, F.; Shen, K.; Long, X.; Wen, J.; Xie, X.; Zeng, X.; Liang, Y.; Wei, Y.; Lin, Z.; Huang, W.; et al. Preparation and Characterization of Biochars from *Eichornia Crassipes* for Cadmium Removal in Aqueous Solutions. *PLOS ONE*. **2016**, *11* (2), e0148132.
- [88] Weber, K.; Quicker, P. Properties of Biochar. *Fuel*. 2018.
- [89] Solaiman, Z. M.; Anawar, H. M. Application of Biochars for Soil Constraints: Challenges and Solutions. *Pedosphere*. **2015**, *25* (5), 631–638.
- [90] Fidel, R. B.; Laird, D. A.; Thompson, M. L.; Lawrinenko, M. Characterization and Quantification of Biochar Alkalinity. *Chemosphere*. **2017**, *167*, 367–373.
- [91] Yuan, J.-H.; Xu, R.-K.; Zhang, H. The Forms of Alkalis in the Biochar Produced from Crop Residues at Different Temperatures. *Bioresource Technology*. **2011**, *102* (3), 3488–3497.
- [92] Mukherjee, A.; Zimmerman, A. R.; Harris, W. Surface Chemistry Variations among a Series of Laboratory-Produced Biochars. *Geoderma*. **2011**, *163* (3–4), 247–255.

- [93] Liang, B.; Lehmann, J.; Solomon, D.; Kinyangi, J.; Grossman, J.; O'Neill, B.; Skjemstad, J. O.; Thies, J.; Luizão, F. J.; Petersen, J.; et al. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America Journal*. **2006**, *70* (5), 1719.
- [94] Brewer, C. E.; Chuang, V. J.; Masiello, C. A.; Gonnermann, H.; Gao, X.; Dugan, B.; Driver, L. E.; Panzacchi, P.; Zygourakis, K.; Davies, C. A. New Approaches to Measuring Biochar Density and Porosity. *Biomass and Bioenergy*. **2014**, *66*, 176–185.
- [95] Pituello, C.; Francioso, O.; Simonetti, G.; Pisi, A.; Torreggiani, A.; Berti, A.; Morari, F. Characterization of Chemical–Physical, Structural and Morphological Properties of Biochars from Biowastes Produced at Different Temperatures. *Journal of Soils and Sediments*. **2015**, *15* (4), 792–804.
- [96] Gray, M.; Johnson, M. G.; Dragila, M. I.; Kleber, M. Water Uptake in Biochars: The Roles of Porosity and Hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy*. **2014**, *61*, 196–205.
- [97] Lu, G. Q.; Low, J. C. F.; Liu, C. Y.; Lua, A. C. Surface Area Development of Sewage Sludge during Pyrolysis. *Fuel*. **1995**, *74* (3), 344–348.
- [98] El-Naggar, A.; Lee, S. S.; Rinklebe, J.; Farooq, M.; Song, H.; Sarmah, A. K.; Zimmerman, A. R.; Ahmad, M.; Shaheen, S. M.; Ok, Y. S. Biochar Application to Low Fertility Soils: A Review of Current Status, and Future Prospects. *Geoderma*. **2019**, *337*, 536–554.
- [99] Chun, Y.; Sheng, G.; Chiou, C. T.; Xing, B. Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. *Environmental Science & Technology*. **2004**, *38* (17), 4649–4655.
- [100] Pimchuai, A.; Dutta, A.; Basu, P. Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties †. *Energy & Fuels*. **2010**, *24* (9), 4638–4645.
- [101] Kinney, T. J.; Masiello, C. A.; Dugan, B.; Hockaday, W. C.; Dean, M. R.; Zygourakis, K.; Barnes, R. T. Hydrologic Properties of Biochars Produced at Different Temperatures. *Biomass and Bioenergy*. **2012**, *41*, 34–43.

- [102] Zornoza, R.; Moreno-Barriga, F.; Acosta, J. A.; Muñoz, M. A.; Faz, A. Stability, Nutrient Availability and Hydrophobicity of Biochars Derived from Manure, Crop Residues, and Municipal Solid Waste for Their Use as Soil Amendments. *Chemosphere*. **2016**, *144*, 122–130.
- [103] Qian, K.; Kumar, A.; Zhang, H.; Bellmer, D.; Huhnke, R. Recent Advances in Utilization of Biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, *42*, 1055–1064.
- [104] Lee, H.; Park, R.; Lee, H. W.; Hong, Y.; Lee, Y.; Park, S. H.; Jung, S.-C.; Yoo, K.-S.; Jeon, J.-K.; Park, Y.-K. Adsorptive Removal of Atmospheric Pollutants over Pyropia Tenera Chars. *Carbon letters*. **2016**, *19*, 79–88.
- [105] Guilhen, S. N. Síntese e Caracterização de Biocarvão Obtido a Partir Do Resíduo de Coco de Macaúba Para Remoção de Urânio de Soluções Aquosas, Tese(Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,IPEN-CNEN/SP, São Paulo., 2018.
- [106] Xu, X.; Cao, X.; Zhao, L. Comparison of Rice Husk- and Dairy Manure-Derived Biochars for Simultaneously Removing Heavy Metals from Aqueous Solutions: Role of Mineral Components in Biochars. *Chemosphere*. **2013**, *92* (8), 955–961.
- [107] Lima, J. R. A. Remoção de Metais Em Água Utilizando Eichhornia Crassipes Na Forma in Natura, Biocarvão e Híbrido Magnético, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2018, 2018.
- [108] Trazzi, P. A.; Higa, A. R.; Dieckow, J.; Mangrich, A. S.; Higa, R. C. V. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. *Ciência Florestal*. **2018**, *28* (2), 875.
- [109] Joseph, S. D.; Camps-Arbestain, M.; Lin, Y.; Munroe, P.; Chia, C. H.; Hook, J.; van Zwieten, L.; Kimber, S.; Cowie, A.; Singh, B. P.; et al. An Investigation into the Reactions of Biochar in Soil. *Soil Research*. **2010**, *48* (7), 501.

- [110] Oleszczuk, P.; Joško, I.; Futa, B.; Pasiieczna-Patkowska, S.; Pałys, E.; Kraska, P. Effect of Pesticides on Microorganisms, Enzymatic Activity and Plant in Biochar-Amended Soil. *Geoderma*. **2014**, *214–215*, 10–18.
- [111] Bomfim, L. F. C. Projeto Cadastro Da Infra-Estrutura Hídrica Do Nordeste: Estado de Sergipe. Diagnóstico Do Município de Laranjeiras.; Aracaju:CPRM, 2002.: Aracaju, 2002.
- [112] Usina são José do Pinheiro. A empresa <http://usjp.com.br/a-empresa/> (Acessado em 5 de outubro de 2019).
- [113] Carregosa, I. S. C. Termovalorização Da Biomassa de Aguapé (Eichhornia Crassipes) Através de Pirólise Em Reator Forno Rotativo, Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2016.
- [114] Uncles, R. J.; Stephens, J. A.; Harris, C. Estuaries of Southwest England: Salinity, Suspended Particulate Matter, Loss-on-Ignition and Morphology. *Progress in Oceanography*. **2015**, *137*, 385–408.
- [115] Rajkovich, S.; Enders, A.; Hanley, K.; Hyland, C.; Zimmerman, A. R.; Lehmann, J. Corn Growth and Nitrogen Nutrition after Additions of Biochars with Varying Properties to a Temperate Soil. *Biology and Fertility of Soils*. **2012**, *48* (3), 271–284.
- [116] Santos, A. S. O. dos. Estudo Comparativo Entre Extração Soxhlet e Ultrassom Para Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Em Sedimentos Do Estuário Do Rio Sergipe Por Cromatografia a Gás Acoplada a Espectrometria de Massas, Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2011.
- [117] Dias, A. N.; Simão, V.; Merib, J.; Carasek, E. Cork as a New (Green) Coating for Solid-Phase Microextraction: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **2013**, *772*, 33–39.

- [118] Europeia, C. *Analytical Quality Control and Method Validation for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed. Document No. SANTE/11813/2017.*; 2017.
- [119] Maguire, J. D. Speed of Germination—Aid In Selection And Evaluation for Seedling Emergence And Vigor. *Crop Science*. **1962**, 2 (2), 176–177.
- [120] ANVISA. *Guia Para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. DOU N°141.*
- [121] INMETRO. *Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos*, Revisão 04.; DOQ- CGCRE-008.
- [122] Santos, L. G. G. V. Avaliação Do Aporte e Distribuição Da Matéria Orgânica Em Sedimentos Superficiais Do Estuário Do Rio São Francisco Usando Biomarcadores Lipídicos, Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2019.
- [123] Júnior, J. B. T. *Manual Para Interpretação de Análise de Solo*; Livraria e Editora Agropecuária: Guaíba, 1997.
- [124] Queensland Government. Soil colour <https://www.qld.gov.au/environment/land/management/soil/soil-properties/colour> (acessado em 5 de janeiro de 2020).
- [125] Autor desconhecido .Arquitetura e propriedades físicas do solo. [https://prodvegetal.files.wordpress.com/2012/03/fisicasosolo\\_esalq.pdf](https://prodvegetal.files.wordpress.com/2012/03/fisicasosolo_esalq.pdf)( Acessado em 05 de janeiro de 2020)
- [126] Liu, Y.; Gao, P.; Su, J.; da Silva, E. B.; de Oliveira, L. M.; Townsend, T.; Xiang, P.; Ma, L. Q. PAHs in Urban Soils of Two Florida Cities: Background Concentrations, Distribution, and Sources. *Chemosphere*. **2019**, 214, 220–227.
- [127] Smider, B.; Singh, B. Agronomic Performance of a High Ash Biochar in Two Contrasting Soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. **2014**, 191, 99–107.

- [128] Novak, J. M.; Lima, I.; Xing, B.; Gaskin, J. W.; Steiner, C.; Das, K. C.; Ahmedna, M.; Rehrh, D.; Watts, D. W.; Busscher, W. J.; et al. Characterization of Designer Biochar Produced at Different Temperatures and Their Effects on a Loamy Sand. *Annals of Environmental Scienc.* **2009**, *3*, 195–206.
- [129] Enders, A.; Hanley, K.; Whitman, T.; Joseph, S.; Lehmann, J. Characterization of Biochars to Evaluate Recalcitrance and Agronomic Performance. *Bioresource Technology.* **2012**, *114*, 644–653.
- [130] Domingues, R. R.; Trugilho, P. F.; Silva, C. A.; Melo, I. C. N. A. de; Melo, L. C. A.; Magriotis, Z. M.; Sánchez-Monedero, M. A. Properties of Biochar Derived from Wood and High-Nutrient Biomasses with the Aim of Agronomic and Environmental Benefits. *PLOS ONE.* **2017**, *12* (5), e0176884.
- [131] Sarkar, M.; Rahman, A. K. M. L.; Bhoumik, N. C. Remediation of Chromium and Copper on Water Hyacinth ( *E. Crassipes* ) Shoot Powder. *Water Resources and Industry.* **2017**, *17*, 1–6.
- [132] Ingole, N. W.; Bhole, A. G. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*). *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua.* **2003**, *52* (2), 119–128.
- [133] Hassoon, H. A.; Najem, A. M. Removal of Some Traces Heavy Metals from Aqueous Solutions by Water Hyacinth Leaves Powder. *Iraqi Journal of Science.* **2017**, *58* (2A), 611–618.
- [134] Antal, M. J.; Allen, S. G.; Dai, X.; Shimizu, B.; Tam, M. S.; Grønli, M. Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **2000**, *39* (11), 4024–4031.
- [135] Sun, J.; He, F.; Pan, Y.; Zhang, Z. Effects of Pyrolysis Temperature and Residence Time on Physicochemical Properties of Different Biochar Types. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science.* **2017**, *67* (1), 12–22.

- [136] Conz, R. F. Caracterização de Matérias-Primas e Biochars para Aplicação Na Agricultura, Dissertação (Mestrado em Ciências) --Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP, 2015.
- [137] Tan, Z.; Lin, C. S. K.; Ji, X.; Rainey, T. J. Returning Biochar to Fields: A Review. *Applied Soil Ecology*. **2017**, *116*, 1–11.
- [138] Oliveira, F. R.; Patel, A. K.; Jaisi, D. P.; Adhikari, S.; Lu, H.; Khanal, S. K. Environmental Application of Biochar: Current Status and Perspectives. *Bioresource Technology*. **2017**, *246*, 110–122.
- [139] Rumpel, C.; Ba, A.; Darboux, F.; Chaplot, V.; Planchon, O. Erosion Budget and Process Selectivity of Black Carbon at Meter Scale. *Geoderma*. **2009**, *154* (1–2), 131–137.
- [140] Zhurinsh, A.; Zandersons, J.; Dobeles, G. Slow Pyrolysis Studies for Utilization of Impregnated Waste Timber Materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2005**, *74* (1–2), 439–444.
- [141] Zhou, H.; Wu, C.; Meng, A.; Zhang, Y.; Williams, P. T. Effect of Interactions of Biomass Constituents on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Formation during Fast Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2014**, *110*, 264–269.
- [142] Keiluweit, M.; Kleber, M.; Sparrow, M. A.; Simoneit, B. R. T.; Prah, F. G. Solvent-Extractable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biochar: Influence of Pyrolysis Temperature and Feedstock. *Environmental Science and Technology*. **2012**, *46* (17), 9333–9341.
- [143] Crombie, K.; Mašek, O. Investigating the Potential for a Self-Sustaining Slow Pyrolysis System under Varying Operating Conditions. *Bioresource Technology*. **2014**, *162*, 148–156.
- [144] Lima, L. C. dos S. Aplicação de Micropirólise/Catalítica No Estudo Da Conversão Térmica de Plantas Aquáticas Para a Obtenção de Biocombustível de 2º Geração, Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2014.

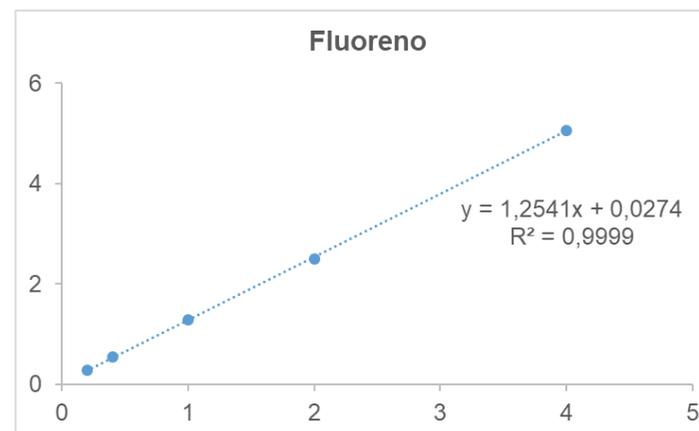
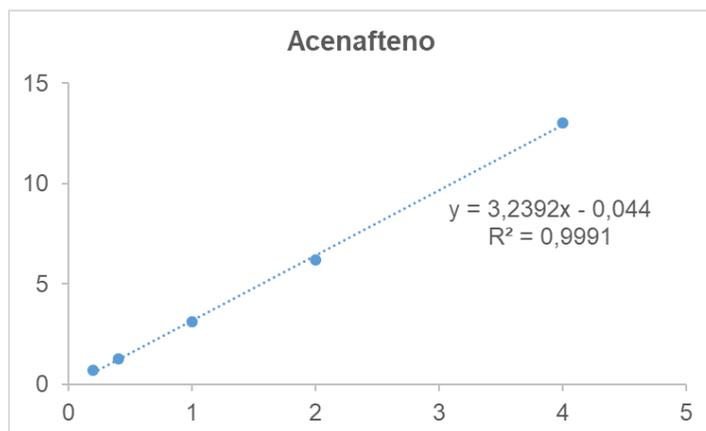
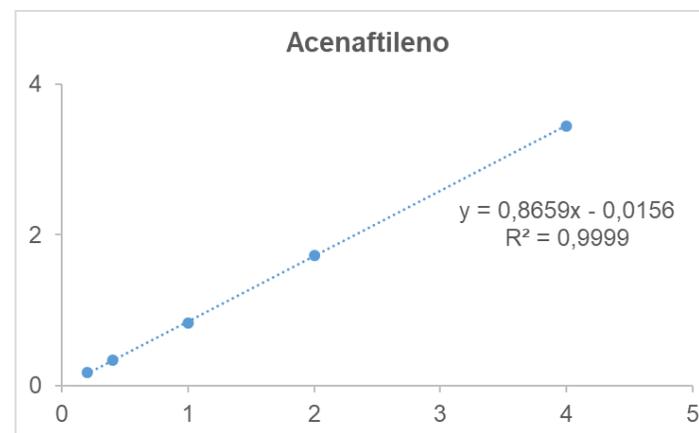
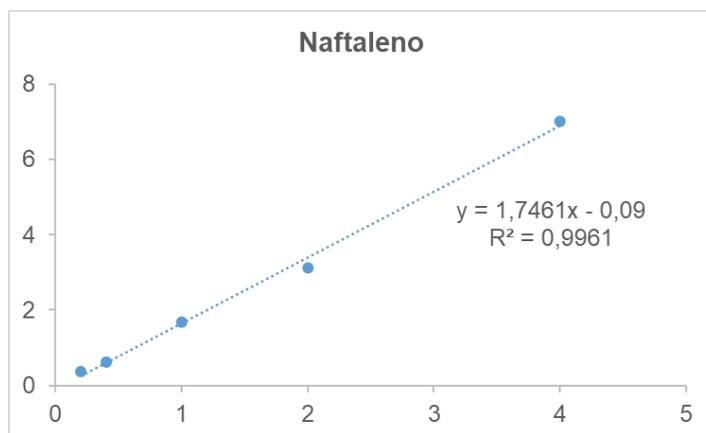
- [145] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*. **2007**, *86* (12–13), 1781–1788.
- [146] Chen, W.-H.; Kuo, P.-C. A Study on Torrefaction of Various Biomass Materials and Its Impact on Lignocellulosic Structure Simulated by a Thermogravimetry. *Energy*. **2010**, *35* (6), 2580–2586.
- [147] Jesus, J. H. F. de. Uso de Biocarvão e Suas Biomassas Precursoras Para Remediação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Em Água, Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal de Sergipe, 2016., 2016.
- [148] (IBI), I. B. I. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil [https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI\\_Biochar\\_Standards\\_V1.1.pdf](https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V1.1.pdf) (acessado em 12 de janeiro de 2020).
- [149] European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, S. European Biochar Certificate -Guidelines for a Sustainable Production of Biochar <http://www.european-biochar.org/biochar/media/doc/ebc-guidelines.pdf> (acessado em 12 de janeiro de 2020).
- [150] Wang, J.; Xia, K.; Waigi, M. G.; Gao, Y.; Odinga, E. S.; Ling, W.; Liu, J. Application of Biochar to Soils May Result in Plant Contamination and Human Cancer Risk Due to Exposure of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environment International*. **2018**, *121*, 169–177.
- [151] Hale, S. E.; Lehmann, J.; Rutherford, D.; Zimmerman, A. R.; Bachmann, R. T.; Shitumbanuma, V.; O'Toole, A.; Sundqvist, K. L.; Arp, H. P. H.; Cornelissen, G. Quantifying the Total and Bioavailable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dioxins in Biochars. *Environmental Science and Technology*. **2012**, *46* (5), 2830–2838.

- [152] CONAMA, Resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 2009, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA; "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade de solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas"; publicada no Diário Oficial da União em 30/12/2009; Brasília, DF.
- [153] GONDIM, R. S.; MUNIZ, C. R.; LIMA, C. E. P.; SANTOS, C. L. A. DOS. EXPLAINING THE WATER-HOLDING CAPACITY OF BIOCHAR BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPE IMAGES. *Revista Caatinga*. **2018**, 31 (4), 972–979.
- [154] Gul, S.; Whalen, J. K.; Thomas, B. W.; Sachdeva, V.; Deng, H. Physico-Chemical Properties and Microbial Responses in Biochar-Amended Soils: Mechanisms and Future Directions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. **2015**, 206, 46–59.
- [155] Lu, G.-N.; Tao, X.-Q.; Dang, Z.; Yi, X.-Y.; Yang, C. Estimation of N-Octanol/Water Partition Coefficients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Quantum Chemical Descriptors. *Open Chemistry*. **2008**, 6 (2), 310–318.
- [156] Zhang, Y.; Wang, J. Determination of Retardation Effect of Soil Organic Matter on Aqueous Leaching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In *2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring*; IEEE, 2011; pp 2039–2042.
- [157] Zand, A. D. Leaching Characteristics of Phenanthrene and Pyrene in Biochar-Amended Contaminated Soil. *Journal of Applied Biotechnology Reports*. **2017**, 4 (2), 573–581.
- [158] Daryabeigi Zand, A.; Grathwohl, P. Enhanced Immobilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Contaminated Soil Using Forest Wood-Derived Biochar and Activated Carbon under Saturated Conditions, and the Importance of Biochar Particle Size. *Polish Journal of Environmental Studies*. **2016**, 25 (1), 427–441.

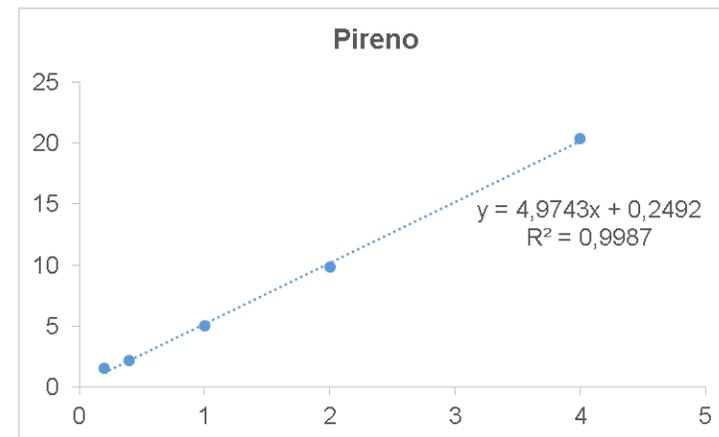
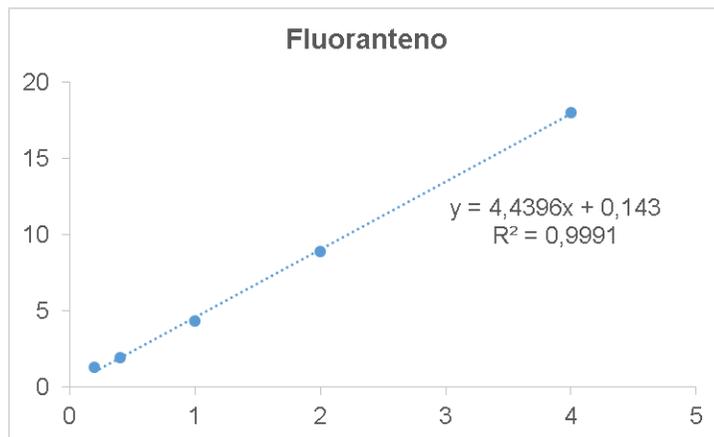
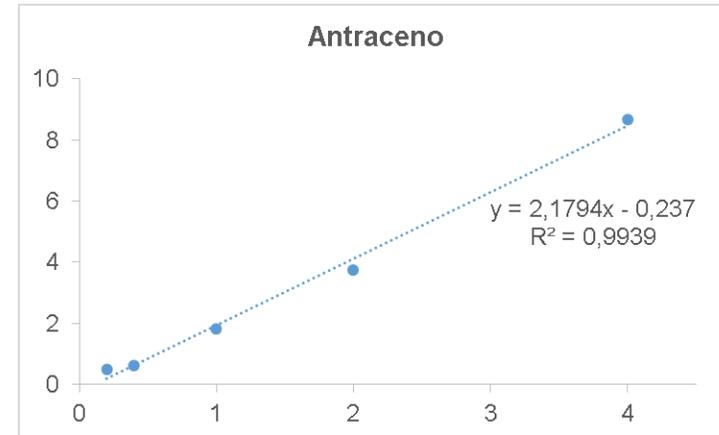
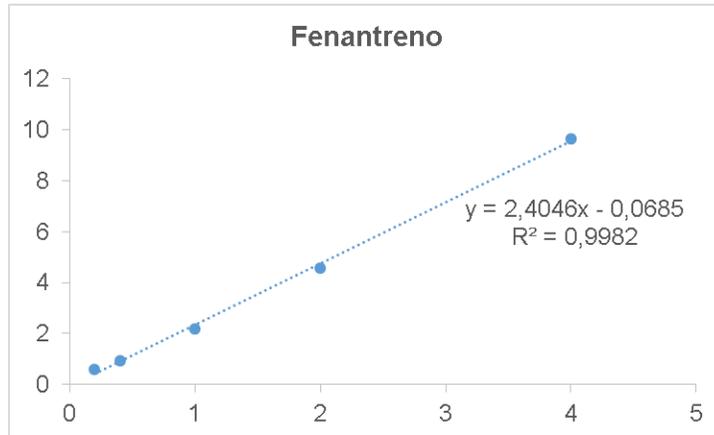
- [159] Enell, A.; Reichenberg, F.; Warfvinge, P.; Ewald, G. A Column Method for Determination of Leaching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aged Contaminated Soil. *Chemosphere*. **2004**, *54* (6), 707–715.
- [160] de Resende, M. F.; Brasil, T. F.; Madari, B. E.; Pereira Netto, A. D.; Novotny, E. H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biochar Amended Soils: Long-Term Experiments in Brazilian Tropical Areas. *Chemosphere*. **2018**, *200*, 641–648.
- [161] Tribouillois, H.; Dürr, C.; Demilly, D.; Wagner, M.-H.; Justes, E. Determination of Germination Response to Temperature and Water Potential for a Wide Range of Cover Crop Species and Related Functional Groups. *PLOS ONE*. **2016**, *11* (8), 1–16.
- [162] Li, J.; Wu, Y.; Xie, Q.; Gong, Z. Abscisic Acid. In *Hormone Metabolism and Signaling in Plants*; Li, J., Li, C., Smith, S. M., Eds.; Elsevier, 2017; pp 161–202.
- [163] Bouqbis, L.; Daoud, S.; Koyro, H. W.; Kammann, C. I.; Ainhout, F. Z.; Harrouni, M. C. Phytotoxic Effects of Argan Shell Biochar on Salad and Barley Germination. *Agriculture and Natural Resources*. **2017**, *51* (4), 247–252.
- [164] Qayyum, M.; Abid, M.; Danish, S.; Khalid Saeed, M.; Ali, M. A. Effects of Various Biochars on Seed Germination and Carbon Mineralization in an Alkaline Soil. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*. **2014**, *51*, 977–982.
- [165] Free, H.; McGill, C.; Rowarth, J.; Hedley, M. The Effect of Biochars on Maize ( *Zea Mays* ) Germination. *New Zealand Journal of Agricultural Research*. **2010**, *53* (1), 1–4.
- [166] VIEIRA, R. D.; CARVALHO, N. M. Testes de Vigor Em Sementes. *Jaboticabal: FUNEP*. **1994**, 164.
- [167] Song, H.; Wang, Y.-S.; Sun, C.-C.; Wang, Y.-T.; Peng, Y.-L.; Cheng, H. Effects of Pyrene on Antioxidant Systems and Lipid Peroxidation Level in Mangrove Plants, *Bruguiera Gymnorhiza*. *Ecotoxicology*. **2012**, *21* (6), 1625–1632.

- [168] Zhang, F.-Q.; Wang, Y.-S.; Lou, Z.-P.; Dong, J.-D. Effect of Heavy Metal Stress on Antioxidative Enzymes and Lipid Peroxidation in Leaves and Roots of Two Mangrove Plant Seedlings (*Kandelia Candel* and *Bruguiera Gymnorrhiza*). *Chemosphere*. **2007**, 67 (1), 44–50.
- [169] Alkio, M.; Tabuchi, T. M.; Wang, X.; Colón-Carmona, A. Stress Responses to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in *Arabidopsis* Include Growth Inhibition and Hypersensitive Response-like Symptoms. *Journal of Experimental Botany*. **2005**, 56 (421), 2983–2994.

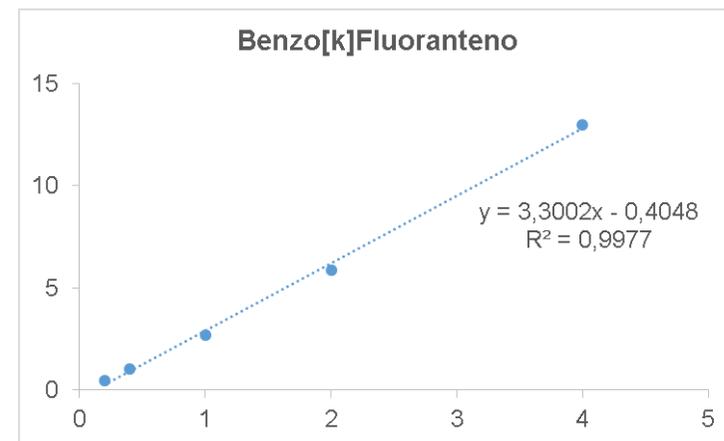
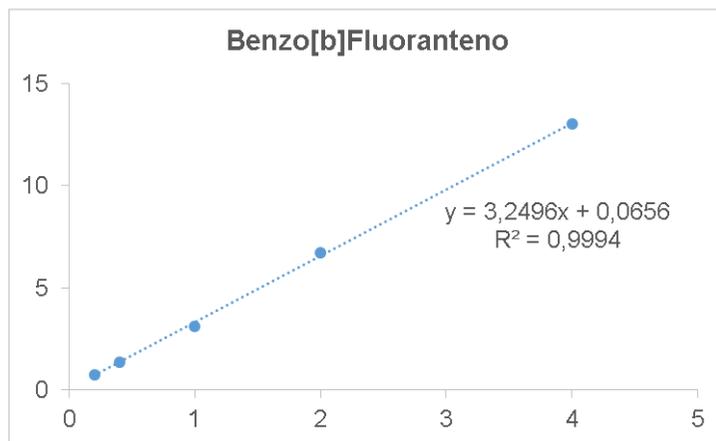
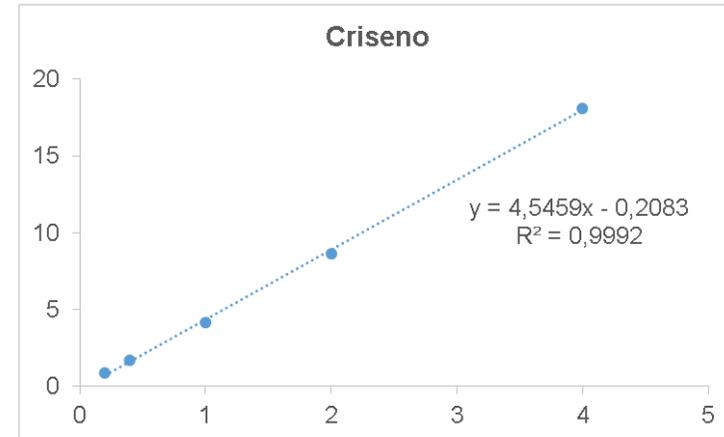
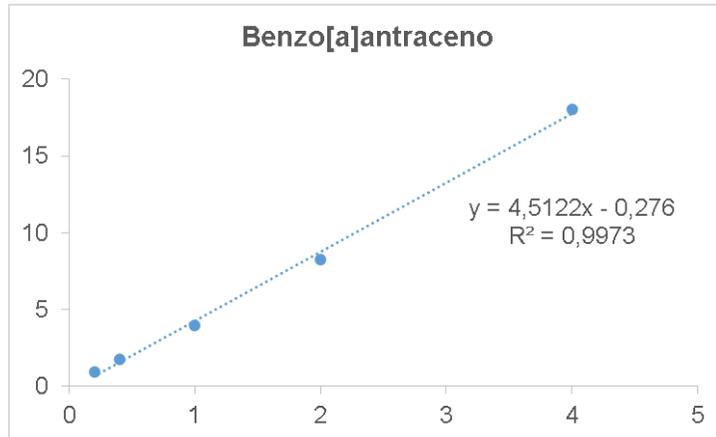
## 7. APÊNDICES (Material Autoral)

**APÊNDICE A: CURVAS DE CALIBRAÇÃO (Quantificação dos HPA nos biocarvões e no solo após a coleta)****Gráficos Razão de Área x Razão de Concentração**

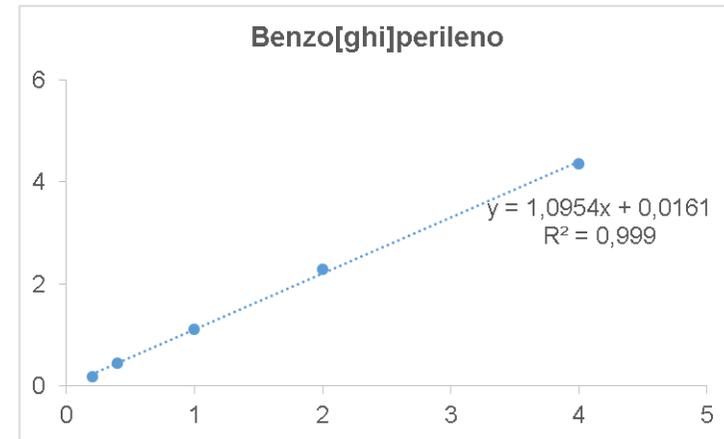
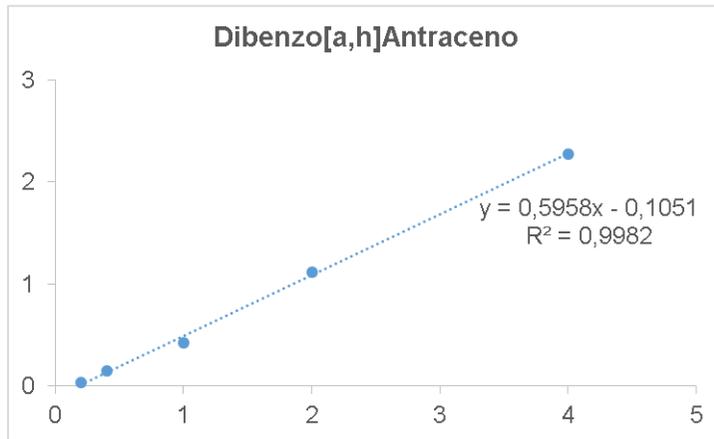
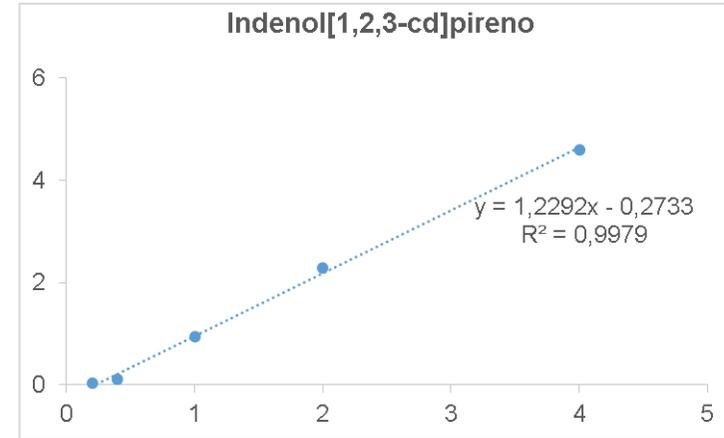
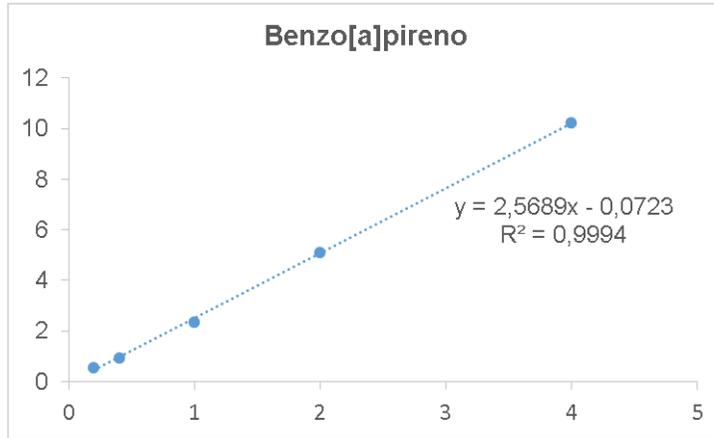
## Gráficos Razão de Área x Razão de Concentração

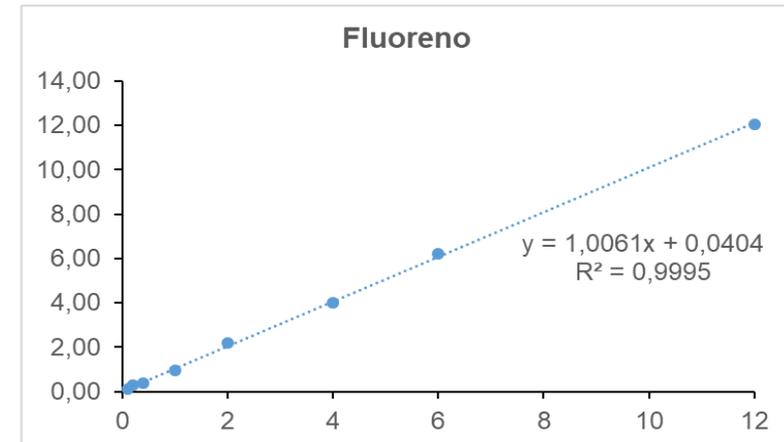
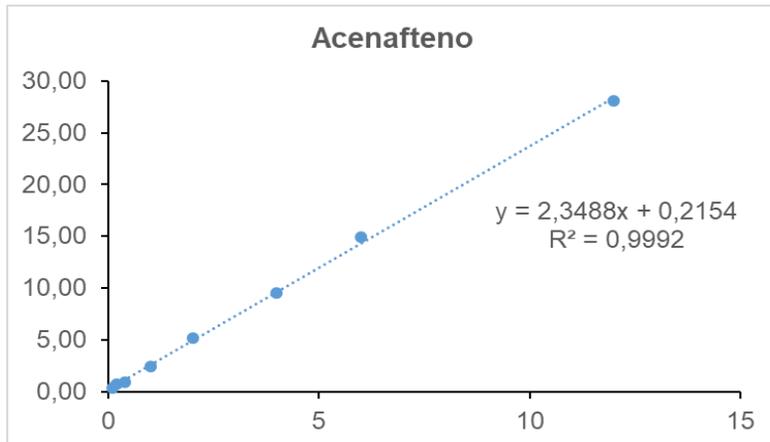
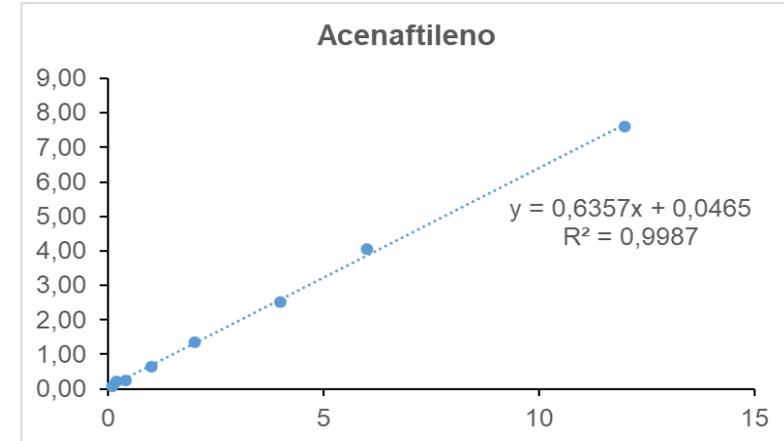
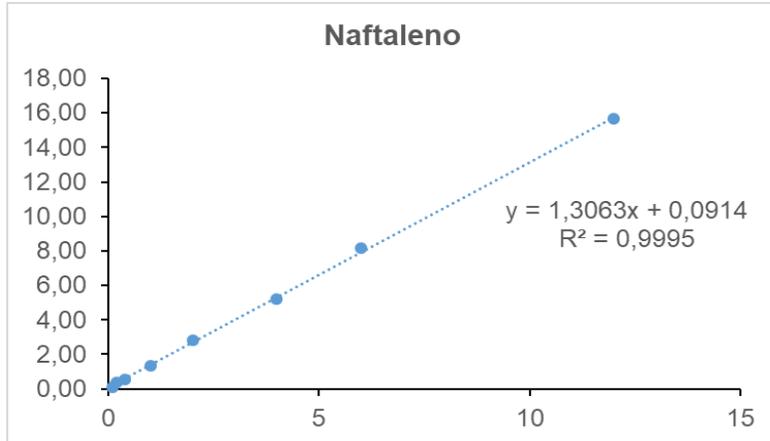


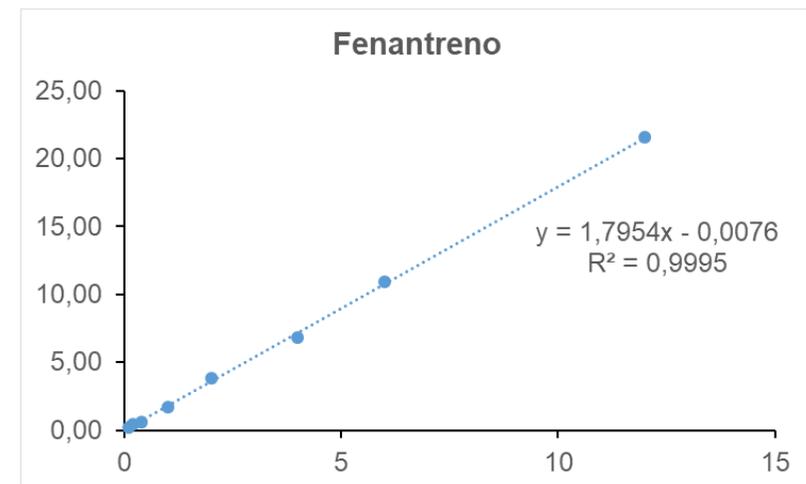
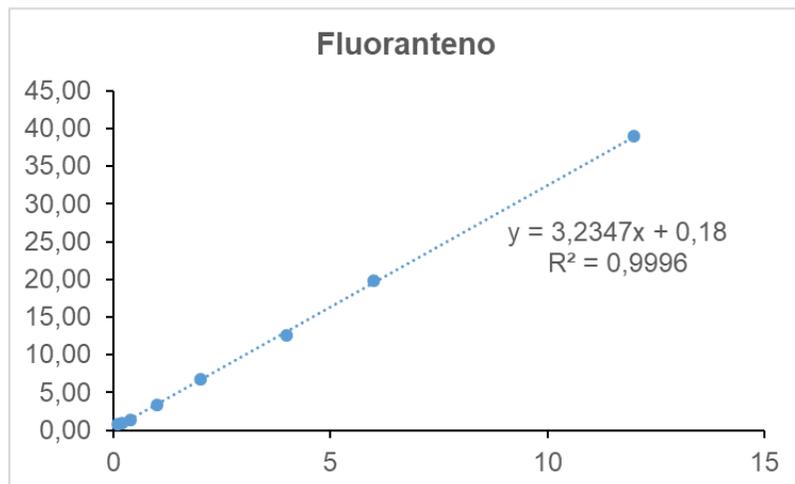
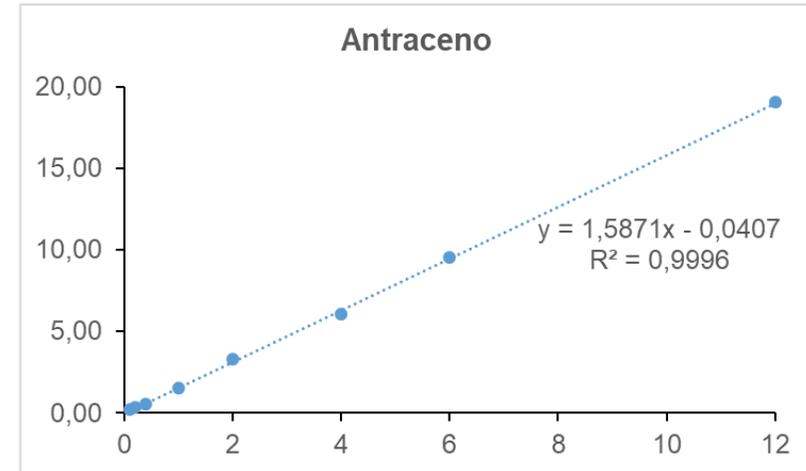
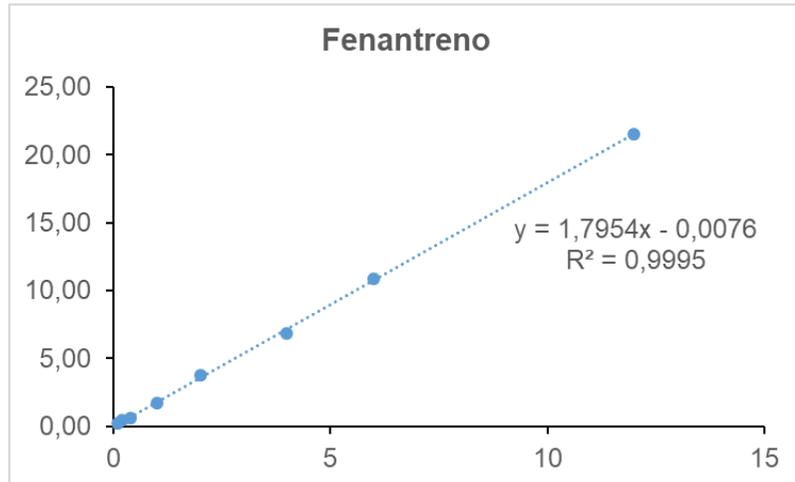
## Gráficos Razão de Área x Razão de Concentração

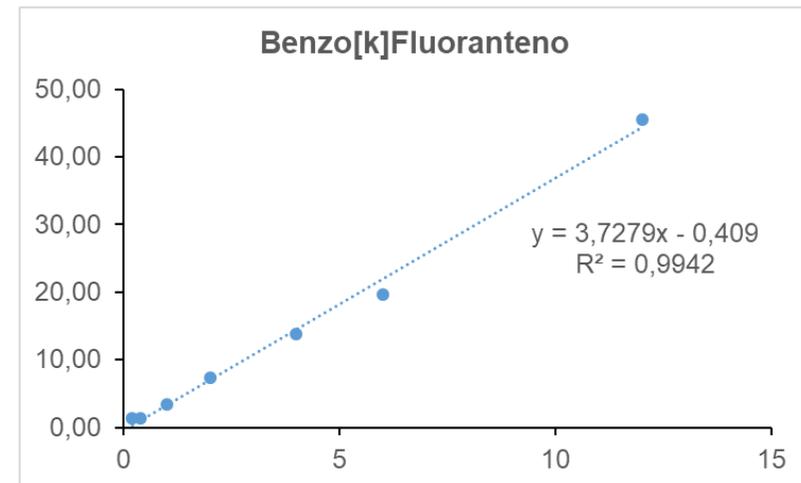
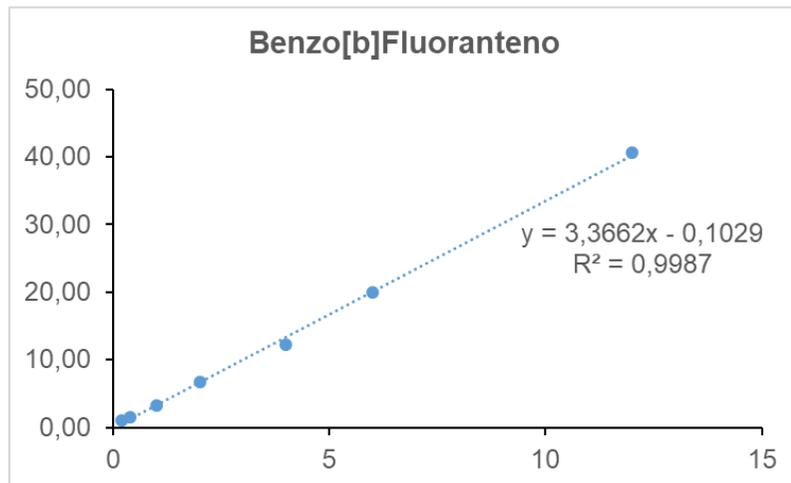
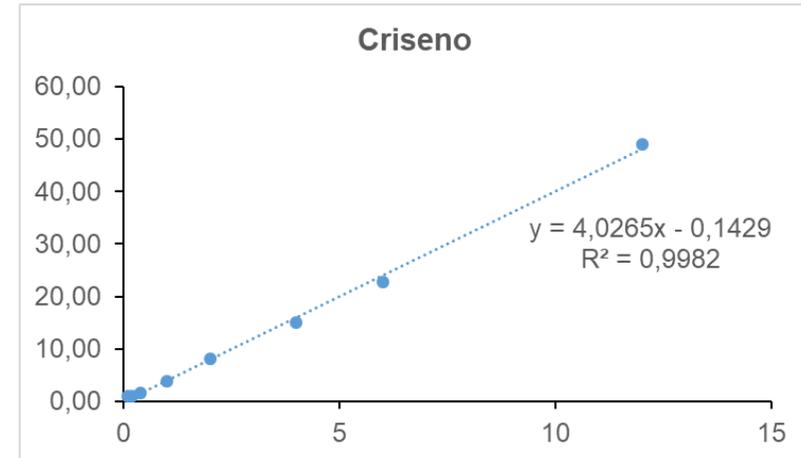
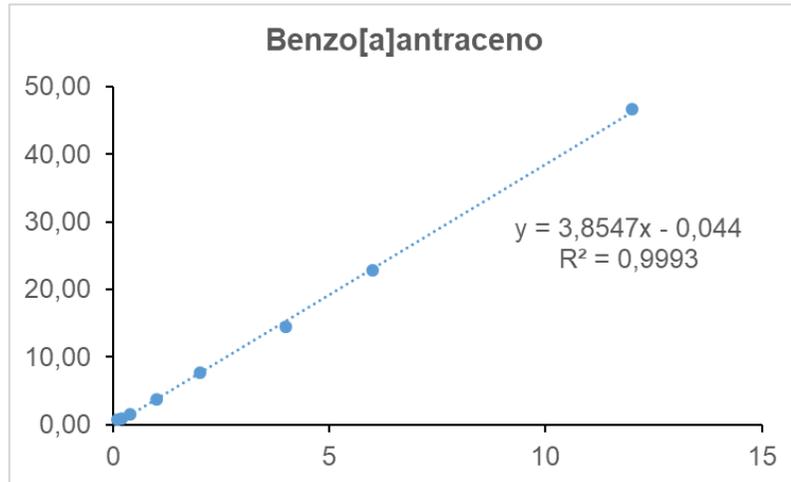


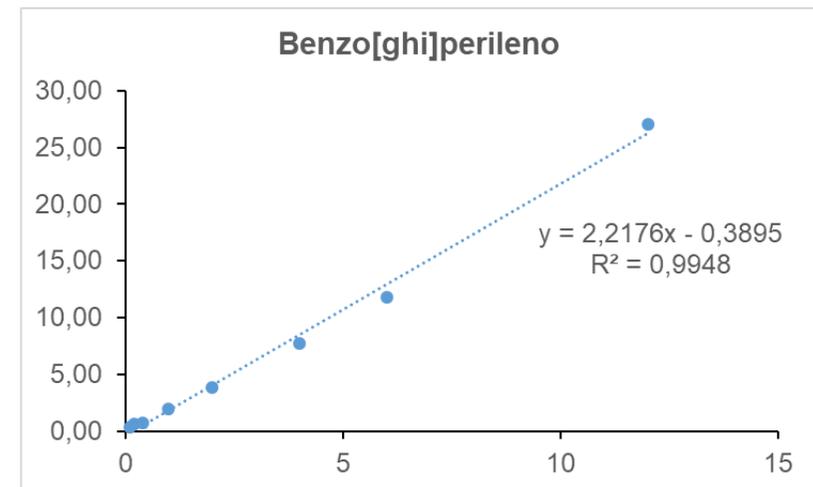
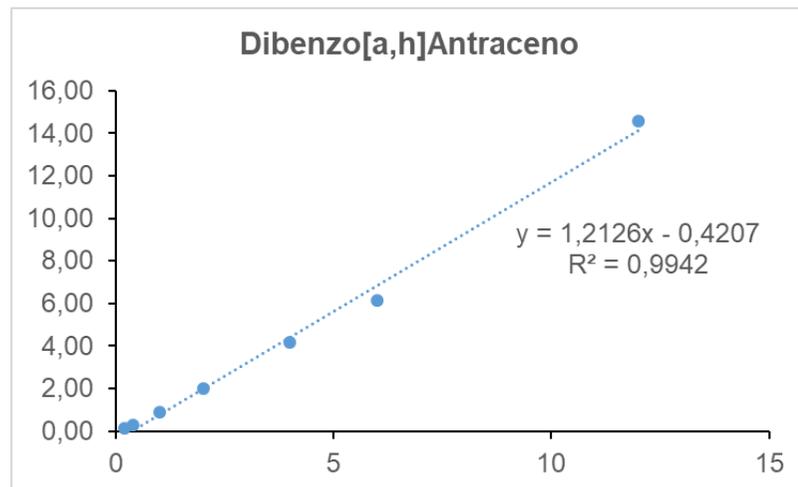
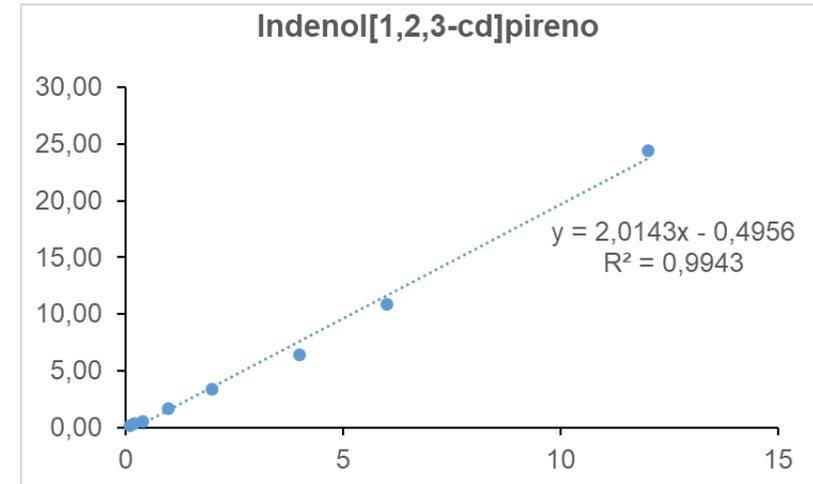
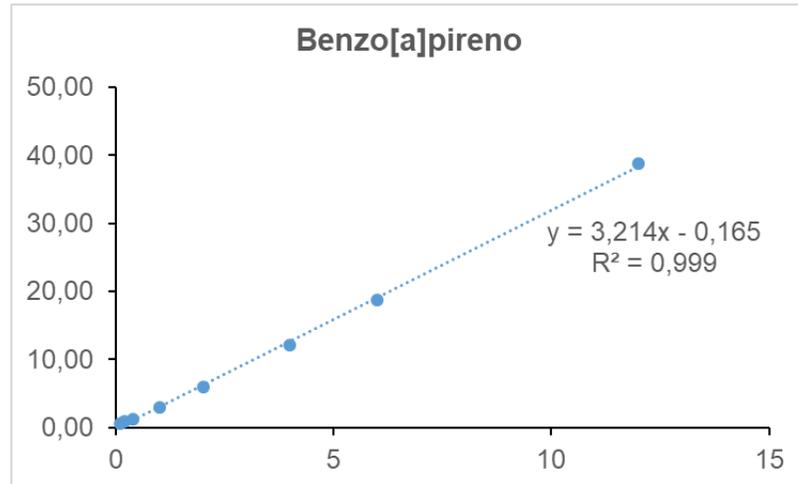
## Gráficos Razão de Área x Razão de Concentração



**APÊNDICE B: CURVAS DE CALIBRAÇÃO (Quantificação dos HPA no lixiviado após o ensaio de lixiviação)****Gráficos Razão de Área x Razão de Concentração**

**Gráficos Razão de Área x Razão de Concentração**

**Gráficos Razão de Área x Razão de Concentração**

**Gráficos Razão de Área x Razão de Concentração**

**APÊNDICE C: Limites de detecção e quantificação para os HPA estudados nos biocarvões.**

<b>HPA</b>	<b>LD (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>HPA</b>	<b>LD (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (ng g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Naftaleno</b>	3,03	5,00	<b>Benzo[a]Antraceno</b>	3,03	5,00
<b>Acenaftileno</b>	3,03	5,00	<b>Criseno</b>	3,03	5,00
<b>Acenafteno</b>	3,03	5,00	<b>Benzo[b]Fluoranteno</b>	3,03	5,00
<b>Fluoreno</b>	3,03	5,00	<b>Benzo[k]Fluoranteno</b>	3,03	5,00
<b>Fenantreno</b>	3,03	5,00	<b>Benzo[a]Pireno</b>	3,03	5,00
<b>Antraceno</b>	3,03	5,00	<b>Indenol[1,2,3,c-d]Perileno</b>	3,03	5,00
<b>Fluoranteno</b>	3,03	5,00	<b>Dibenzo[a,h]Antraceno</b>	3,03	5,00
<b>Pireno</b>	3,03	5,00	<b>Benzo[g,h,i]Perileno</b>	3,03	5,00

**APÊNDICE D: Limites de detecção e quantificação para os HPA estudados no solo.**

<b>HPA</b>	<b>LD (ng g-1)</b>	<b>LQ (ng g-1)</b>	<b>HPA</b>	<b>LD (ng g-1)</b>	<b>LQ (ng g-1)</b>
<b>Naftaleno</b>	0,38	1,25	<b>Benzo[a]Antraceno</b>	0,38	1,25
<b>Acenaftileno</b>	0,38	1,25	<b>Criseno</b>	0,38	1,25
<b>Acenafteno</b>	0,38	1,25	<b>Benzo[b]Fluoranteno</b>	0,75	2,50
<b>Fluoreno</b>	0,38	1,25	<b>Benzo[k]Fluoranteno</b>	0,75	2,50
<b>Fenantreno</b>	0,38	1,25	<b>Benzo[a]Pireno</b>	0,38	1,25
<b>Antraceno</b>	0,38	1,25	<b>Indenol[1,2,3,c-d]Perileno</b>	0,38	1,25
<b>Fluoranteno</b>	0,38	1,25	<b>Dibenzo[a,h]Antraceno</b>	0,75	2,50
<b>Pireno</b>	0,38	1,25	<b>Benzo[g,h,i]Perileno</b>	0,38	1,25

**APÊNDICE E: Limites de detecção e quantificação para os HPA estudados no lixiviado.**

HPA	LD (ng mL-1)	LQ (ng mL-1)	HPA	LD (ng mL-1)	LQ (ng mL-1)
<b>Naftaleno</b>	0,15	0,5	<b>Benzo[a]Antraceno</b>	0,15	0,50
<b>Acenaftileno</b>	0,15	0,5	<b>Criseno</b>	0,15	0,50
<b>Acenafteno</b>	0,15	0,5	<b>Benzo[b]Fluoranteno</b>	0,30	1,00
<b>Fluoreno</b>	0,15	0,5	<b>Benzo[k]Fluoranteno</b>	0,30	1,00
<b>Fenantreno</b>	0,15	0,5	<b>Benzo[a]Pireno</b>	0,15	0,50
<b>Antraceno</b>	0,15	0,5	<b>Indenol[1,2,3,c-d]Perileno</b>	0,15	0,50
<b>Fluoranteno</b>	0,15	0,5	<b>Dibenzo[a,h]Antraceno</b>	0,30	1,00
<b>Pireno</b>	0,15	0,5	<b>Benzo[g,h,i]Perileno</b>	0,15	0,50

**APÊNDICE F: PERCENTUAIS DE RECUPERAÇÕES DOS COMPOSTOS SUBROGADOS DAS EXTRAÇÕES REALIZADAS**

Subrogado	Biocarvões		Solo		Lixiviado	
	Média (%)	Desvio	Média (%)	Desvio	Média (%)	Desvio
<b>Naftaleno-d8</b>	80,51	3,04	59,10	18,50	59,17	9,47
<b>Acenafteno-D10</b>	76,30	2,24	79,24	22,55	69,74	11,06
<b>Fenantreno-D10</b>	77,14	2,35	76,42	14,93	66,71	12,35
<b>Criseno-D12</b>	89,09	0,30	53,31	9,02	74,68	14,53
<b>Perileno-D12</b>	139,68	0,62	69,19	5,02	127,30	15,54

**APÊNDICE G: TOTAL DE HPA NO SOLO****TOTAL DE HPA (ng g<sup>-1</sup>) = 141,62 ± 6,71**

<b>HPA</b>	<b>Média (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio</b>
<b>Naftaleno</b>	118,15	7,22
<b>Acenafteno</b>	1,69	0,79
<b>Fenantreno</b>	9,37	0,07
<b>Fluoranteno</b>	8,65	0,02
<b>Pireno</b>	4,00	0,01

**APÊNDICE H: TOTAL DE HPA NO BIOCÁRVÃO DE ESTERCO BOVINO**

**TOTAL DE HPA (ng g<sup>-1</sup>) = 865,73 ± 3,95**

<b>HPA</b>	<b>Média (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio</b>	<b>HPA</b>	<b>Média (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio</b>
<b>Naftaleno</b>	287,21	1,40	<b>Benzo[a]Antraceno</b>	13,44	0,62
<b>Acenaftileno</b>	12,92	0,23	<b>Criseno</b>	13,46	0,97
<b>Acenafteno</b>	25,01	0,65	<b>Benzo[b]Fluoranteno</b>	18,94	0,53
<b>Fluoreno</b>	102,91	0,54	<b>Benzo[k]Fluoranteno</b>	9,66	0,14
<b>Fenantreno</b>	155,21	2,98	<b>Benzo[a]Pireno</b>	18,35	0,85
<b>Antraceno</b>	25,80	1,43	<b>Indenol[1,2,3,c-d]Perileno</b>	39,12	0,89
<b>Fluoranteno</b>	38,60	1,56	<b>Dibenzo[a,h]Antraceno</b>	24,76	0,66
<b>Pireno</b>	41,94	1,66	<b>Benzo[g,h,i]Perileno</b>	38,40	0,89

**APÊNDICE I: TOTAL DE HPA NO BIOCARVÃO DE AGUAPÉ**

**TOTAL DE HPA (ng g<sup>-1</sup>) = 785,24 ± 42,75**

<b>HPA</b>	<b>Média (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio</b>	<b>HPA</b>	<b>Média (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio</b>
<b>Naftaleno</b>	74,64	5,93	<b>Benzo[a]Antraceno</b>	26,75	1,98
<b>Acenaftileno *</b>	8,73	-	<b>Criseno</b>	60,06	11,74
<b>Acenafteno</b>	7,16	1,42	<b>Benzo[b]Fluoranteno</b>	37,58	7,58
<b>Fluoreno *</b>	39,98	-	<b>Benzo[k]Fluoranteno</b>	10,34	4,44
<b>Fenantreno</b>	209,73	18,85	<b>Benzo[a]Pireno</b>	33,74	9,36
<b>Antraceno</b>	31,79	1,27	<b>Indenol[1,2,3,c-d]Perileno</b>	33,33	17,95
<b>Fluoranteno</b>	85,63	13,45	<b>Dibenzo[a,h]Antraceno</b>	31,68	13,70
<b>Pireno</b>	74,16	11,76	<b>Benzo[g,h,i]Perileno</b>	27,87	13,43

Legenda: \* Encontrado em 1 das réplicas.