

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - *CAMPUS* DE CASCAVEL**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**SORÇÃO DE CARBAMAZEPINA E LINCOMICINA EM BIOCÁRVÃO**

**THAISA PEGORARO**

**CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL**

**FEVEREIRO 2015**

**THAISA PEGORARO**

**SORÇÃO DE CARBAMAZEPINA E LINCOMICINA EM BIOCÁRVÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Dr. Silvio César Sampaio

**CASCADEL – PARANÁ – BRASIL**

**FEVEREIRO 2015**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

P423s

Pegoraro, Thaisa

Sorção de carbamazepina e lincomicina em biocarvão./Thaisa Pegoraro. Cascavel, 2015.

73 p.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola

1. Terra preta do índio. 2. Pirólise. 3. Matéria orgânica dissolvida. 4. Modelo de Freundlich. I. Sampaio, Silvio César. II. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. III. Título.

CDD 21.ed. 630.205

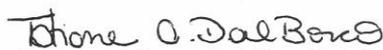
Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Bejio – CRB 9ª/965

THAISA PEGORARO

"Sorção de carbamazepina e lincomicina em biocarvão"

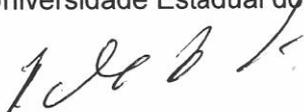
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação "*Stricto Sensu*" em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Orientador:  Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* de Cascavel

 Prof.ª Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* de Londrina

 Prof. Dr. Marcus Metri Correia  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

 Prof.ª Dra. Silvia Renata Machado Coelho  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* de Cascavel

 Prof. Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* de Cascavel

Cascavel, 23 de fevereiro de 2015.

## BIOGRAFIA

Thaisa Pegoraro, nascida em 25 de junho de 1985, possui licenciatura em Ciências Biológicas (2003-2007) pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), *campus* Cascavel. Em 2009, iniciou o mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI), na área de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (RHESA), sob orientação da Professora Dra. Maria Hermínia Tavares e co-orientação do Professor Dr. Silvio César Sampaio, com bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Em 2011, finalizou o mestrado com o trabalho intitulado “Aplicação de efluente da suinocultura no cultivo de nabo forrageiro” e iniciou o doutorado, na mesma instituição e programa, sob orientação do Professor Dr. Silvio César Sampaio, com bolsa CAPES. Em 2013, realizou estágio sanduíche na *Michigan State University* (MSU), no *Department of Plant, Soil and Microbial Sciences*, com bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através do Programa Ciência sem Fronteiras, pelo período de treze meses, onde realizou as pesquisas que embasaram esta tese.

*“If you do something and it turns out pretty good, then you should go do something else wonderful, not dwell on it for too long. Just figure out what’s next!”*

*Steve Jobs*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Silvio César Sampaio, pela orientação e confiança depositada durante os seis anos de caminhada.

Aos professores Hui Li e Stephen Boyd por abrirem as portas de seus laboratórios e investirem tempo e conhecimento nos trabalhos desenvolvidos.

Ao corpo docente e servidores do PGEAGRI, por todo o aprendizado, a convivência e o profissionalismo.

Aos professores Marcus Metri Corrêa, Tatiane Cristina Dal Bosco, Silvia Renata Machado Coelho e Ralpho Rinaldo dos Reis, pela disposição em participarem da banca de defesa e compartilharem seus conhecimentos.

À UNIOESTE, à MSU, à CAPES e ao CNPq, pelas oportunidades concedidas e pelos recursos financeiros que permitiram a execução deste trabalho.

À minha família, a quem devo minha educação e tudo mais o que sou. Obrigada pela paciência, pelo amor incondicional e pelo apoio, muitas vezes inconscientes.

Ao Paulo Henrique Comassetto, meu combustível diário e quem me acalma. Obrigada pela confiança e pelo carinho. Por nossa história sem igual.

Às amigas conquistadas ao longo desta caminhada, de todos os cantos do mundo, por amenizarem a pressão do dia-a-dia. Principalmente, aos amigos do PGEAGRI, obrigada pelo espírito de coletividade e pela amizade cultivada. Foi uma honra cruzar com o caminho de cada um.

E a todas as pessoas, que, de alguma forma, têm colaborado nessa caminhada constante.

# SORÇÃO DE CARBAMAZEPINA E LINCOMICINA EM BIOCARVÃO

## RESUMO

O biocarvão, também conhecido como terra preta do índio, é um material de alta porosidade e é resultado da pirólise da biomassa em condições de oxigênio controlado e baixas temperaturas (até 600 °C). Devido ao viável processo de produção e à ampla variedade de aplicações, trata-se de um material promissor para diversos usos. Dentre as principais utilidades do biocarvão, estudos indicam seu potencial na melhoria da qualidade do solo, além de ser uma forma de contribuir para o sequestro de carbono da atmosfera e ser utilizado na retenção de contaminantes orgânicos e inorgânicos no ambiente. Nesse trabalho, objetivou-se realizar uma revisão sobre os conceitos e estudos atuais sobre biocarvão, para uma melhor compreensão do tema (Artigo 1). Objetivou-se também investigar o processo de adsorção dos fármacos carbamazepina (CBZ) e lincomicina (LMC) por seis biocarvões, sob a influência de características superficiais do biocarvão (produzidos a partir de pimenta brasileira e bagaço de cana-de-açúcar, a 300°, 400° e 600° C) e fatores ambientais (pH e competição sortiva entre CBZ e LMC) (Artigo 2). No último estudo, objetivou-se compreender os efeitos da exposição da matéria orgânica dissolvida (MOD) nas propriedades superficiais de três biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar, na adsorção de CBZ (Artigo 3). Ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados em batelada e temperatura constante, variando o pH, e os dados foram ajustados em isotermas de Freundlich. Para o ensaio com MOD, os biocarvões foram previamente carregados com ácido húmico, ácido tânico, ácido gálico e catecol em concentrações equivalentes às de matéria orgânica encontrada em solos. Os valores de  $K_d$ ,  $K_F$  e  $n$  foram reportados e analisados. Como resultado, verificou-se que biocarvões produzidos a partir da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar e altas temperaturas de pirólise foram mais efetivos na adsorção de CBZ e LMC. Em biocarvão produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, a 300 °C, a adsorção de CBZ não foi afetada pela presença de grupos funcionais na superfície do biocarvão. Já a LMC, que é ionizada a pH 7,6, liga-se mais facilmente a biocarvões carregados negativamente quando o pH é ácido ( $\text{pH} < \text{pK}_a$ ). Além disso, verificou-se que a CBZ e LMC competem entre si pelos mesmos sítios sortivos, independente da variação do pH da solução. A MOD afetou as propriedades adsorptivas de biocarvões para CBZ, principalmente em biocarvões produzidos a maiores temperaturas, devido à maior complexidade de sua estrutura, entrando ou bloqueando os micro e mesoporos do biocarvão. Conclui-se que o uso do biocarvão como um produto de característica sustentável parece ser promissor, porém, lacunas ainda existem na literatura atual sobre os impactos positivos e negativos do seu uso. Os resultados laboratoriais indicam um possível uso do biocarvão na remoção de compostos orgânicos da água, o que pode substituir tecnologias de tratamento existentes menos eficazes. Há, porém, de se considerar diversos fatores de influência nesse processo e mais estudos devem ser realizados a fim de corroborar com tais evidências.

**PALAVRAS-CHAVE:** terra preta do índio, pirólise, matéria orgânica dissolvida, modelo de Freundlich, fármacos.

# SORPTION OF CARBAMAZEPINE AND LINCOMYCIN ON BIOCHAR

## ABSTRACT

Biochar, also known as *terra preta do índio*, is a highly porous material and is a result of biomass pyrolysis in oxygen-controlled conditions and low temperatures (up to 600 °C). Due to the viable manufacturing process and the wide variety of applications, it is a promising material for various uses. Among the main uses of biochar, studies indicate its potential in improving soil quality, besides being a way of contributing to carbon sequestration from the atmosphere and used in the retention of organic and inorganic contaminants in the environment. This work aimed to present a review of the concepts and current studies on biochar, for a better understanding of the subject (Paper 1). The objective was to also investigate the adsorption of pharmaceuticals carbamazepine (CBZ) and lincomycin (LMC) by six biochars under the influence of surface characteristics of biochar (produced from Brazilian pepper and sugarcane bagasse, in temperatures of 300 °, 400 ° and 600 ° C) and environmental factors (pH and adsorption competition between CBZ and LMC) (Paper 2). The latest study aimed to understand the effects of exposure of dissolved organic matter (DOM) in the surface properties of three biochars produced from sugarcane bagasse, in the CBZ adsorption (Paper 3). Batch equilibrium tests were performed in constant temperature, varying pH, and the data were adjusted in Freundlich isotherms. For the DOM test, the biochars were previously loaded with humic acid, tannic acid, gallic acid, and catechol in concentrations equivalent to those found in soils. The values of  $K_d$ ,  $n$  and  $K_F$  were reported and analyzed. As a result, it was found that biochars produced from sugarcane bagasse and high pyrolysis temperature were more effective in CBZ and LMC adsorption. In the biochar produced from bagasse at 300 ° C, the adsorption of CBZ was not affected by the presence of functional groups on the surface of biochar. LMC, which is ionized at pH 7.6, is more easily binded to negatively charged biochars when pH is acidic ( $\text{pH} < \text{pK}_a$ ). Furthermore, it was found that the CBZ and LMC compete for the same adsorption sites, regardless the variation of pH solution. In general, DOM affected adsorptive properties of biochars and attenuated CBZ adsorption, especially for biochars produced in higher temperatures because of the greater complexity of its structure, when DOM enters or blocks the biochar micro and mesoporous. It was concluded that the use of biochar as a product of sustainable feature looks promising, but there are still some gaps in the current literature about the positive and negative impacts of its use. Laboratory results indicate a possible use of biochar in removing organic compounds from water, which can replace less effective existing treatment technologies. There is to be considered, however, several factors that influence this process and more studies are needed to corroborate such evidence.

**KEYWORDS:** *terra preta do índio*, pyrolysis, dissolved organic matter, Freundlich model, pharmaceuticals.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS</b> .....	<b>11</b>
<b>ARTIGO 1 - Biocarvão: uma revisão sobre produção, propriedades e principais usos (normas segundo Revista AGRIAMBI)</b> .....	<b>14</b>
<b>1 Introdução</b> .....	<b>14</b>
<b>2 A tentativa de reproduzir a terra preta do índio</b> .....	<b>15</b>
<b>3 Métodos de produção de biocarvão</b> .....	<b>17</b>
<b>4 Propriedades do biocarvão</b> .....	<b>19</b>
<b>5 Principais usos do biocarvão</b> .....	<b>24</b>
5.1 Aplicação de biocarvão no solo.....	24
5.1.1 <i>Aumento da qualidade do solo</i> .....	24
5.1.2 <i>Sequestro de carbono e mitigação do aquecimento global</i> .....	27
5.2 Retenção de contaminantes no sistema solo-água .....	29
<b>6 Considerações finais e perspectivas de pesquisas futuras</b> .....	<b>32</b>
<b>Referências</b> .....	<b>34</b>
<b>ARTIGO 2 - Adsorção de carbamazepina e lincomicina por biocarvões derivados de pimenta brasileira e bagaço de cana-de-açúcar (normas segundo Revista <i>Chemosphere</i>)</b> 40	
<b>1 Introdução</b> .....	<b>40</b>
<b>2 Material e Métodos</b> .....	<b>43</b>
2.1 Reagentes .....	43
2.2 Caracterização dos biocarvões .....	44
2.3 Ensaio de adsorção.....	45
2.4 Análise dos fármacos.....	46
<b>3 Resultados e Discussão</b> .....	<b>46</b>
3.1 Propriedades dos biocarvões.....	46
3.2 Adsorção de carbamazepina e lincomicina em pH natural .....	49
3.3 Adsorção de carbamazepina e lincomicina com variação do pH.....	51
3.4 Adsorção competitiva de carbamazepina e lincomicina .....	53
<b>4 Conclusão</b> .....	<b>55</b>
<b>Agradecimentos</b> .....	<b>55</b>
<b>Referências</b> .....	<b>55</b>
<b>ARTIGO 3 - Efeito da matéria orgânica dissolvida na adsorção de carbamazepina por biocarvões derivados de bagaço de cana-de-açúcar (normas segundo a Revista <i>Chemosphere</i>)</b> .....	<b>59</b>
<b>1 Introdução</b> .....	<b>59</b>

<b>2 Material e Métodos</b> .....	<b>61</b>
2.1 Reagentes .....	61
2.2 Caracterização dos biocarvões .....	62
2.3 Interação entre matéria orgânica dissolvida e biocarvões .....	63
2.4 Ensaio de adsorção com carbamazepina .....	64
2.5 Análise das concentrações de carbamazepina .....	64
<b>3 Resultados e Discussão</b> .....	<b>65</b>
3.1 Biocarvões carregados com matéria orgânica dissolvida .....	65
3.2 Adsorção de carbamazepina em biocarvões com matéria orgânica dissolvida .....	66
<b>4 Conclusão</b> .....	<b>71</b>
<b>Agradecimentos</b> .....	<b>71</b>
<b>Referências</b> .....	<b>71</b>

## LISTA DE TABELAS

### ARTIGO 1

<b>Tabela 1</b> Processos termoquímicos utilizados para transformar biomassa em biocarvão, bio-óleo e singás e a proporção final da geração dos produtos/co-produtos.....	17
<b>Tabela 2</b> Caracterização química e física de biocarvões produzidos a partir de diversas fontes de biomassa e diferentes temperaturas de acordo com a literatura.....	21
<b>Tabela 3</b> Possíveis impactos positivos e negativos do biocarvão na emissão de gás de efeito estufa.....	29

### ARTIGO 2

<b>Tabela 1</b> Estrutura e propriedades da carbamazepina (CBZ) e lincomicina (LMC) .....	43
<b>Tabela 2</b> Razão sólido:líquido (mg:mL) utilizada nos ensaios de adsorção de biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar (BG) e pimenta brasileira (BP) a 300, 450 e 600 °C com CBZ.....	45
<b>Tabela 3</b> Propriedades dos biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar (BG) e pimenta brasileira (BP) a 300, 450 e 600 °C.....	48
<b>Tabela 4</b> Parâmetros ajustados de Freundlich para carbamazepina (CBZ) e lincomicina (LMC) nas diferentes condições que esse estudo foi realizado (pH natural, ácido e básico e em adsorção competitiva).....	50

### ARTIGO 3

<b>Tabela 1</b> Estruturas e algumas propriedades físicas e químicas dos compostos CBZ, Ácido Tânico (AT), Ácido Gálico (AG) e Catecol (CA).....	62
<b>Tabela 2</b> Propriedades dos biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar, a 300°C (BG300), 450°C (BG450) e 600°C (BG600).....	63
<b>Tabela 3</b> Carbono orgânico carregado nos biocarvões, coeficientes de distribuição ( $K_{d1}$ ), adsorção ( $q_1$ ) e % de redução na adsorção ( $q_{1\%}$ ) de CBZ a $1 \text{ mg L}^{-1}$ na solução aquosa e parâmetros ajustados de Freundlich ( $K_F$ e $n$ ) para CBZ em biocarvões produzidos a 300, 450 e 600 °C.....	68

## LISTA DE FIGURAS

### ARTIGO 2

- Figura 1** Isotermas de adsorção de carbamazepina (CBZ) (A) e lincomicina (LMC) (B) por biocarvões produzidos a partir de pimenta brasileira e bagaço de cana-de-açúcar (BG) a diferentes temperaturas (300, 450 e 600 °C) .....52
- Figura 2** Isotermas de adsorção de carbamazepina (CBZ) (A) e lincomicina (LMC) (B) por biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar (BG) a diferentes temperaturas (300 e 600 °C) e diferentes pH.....53
- Figura 3** Isotermas de carbamazepina (CBZ) (A) e lincomicina (LMC) (B) em situação de adsorção competitiva por biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar a 600 °C (BG600) em pH 10,1 (natural) e 6 .....54

### ARTIGO 3

- Figura 1** Isotermas de adsorção de carbamazepina em BG300 (A), BG450 (B) e BG600 (C) carregados com quatro compostos constituintes da matéria orgânica dissolvida: ácido húmico (AH), ácido tânico (AT), ácido gálico (AG) e catecol (CA).....67
- Figura 2** Imagens de microscopia eletrônica dos biocarvões BG300 (A), BG450 (B) e BG600 (C) produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar .....69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$^{13}\text{C}$ NMR	Ressonância Magnética Nuclear do $^{13}\text{C}$
AG	Ácido Gálico
AH	Ácido Húmico
ASE	Área Superficial Específica
AT	Ácido Tânico
Ba(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Bário
BET	Brunauer, Emmett e Teller Método para análise de ASE
BG	Biocarvão derivado de bagaço de cana-de-açúcar
BG300	Biocarvão derivado de bagaço de cana-de-açúcar produzido a 300 °C
BG450	Biocarvão derivado de bagaço de cana-de-açúcar produzido a 450 °C
BG450-AT	Biocarvão derivado de bagaço de cana-de-açúcar a 450 °C com ácido tânico
BG600	Biocarvão derivado de bagaço de cana-de-açúcar produzido a 600 °C
BG600-CA	Biocarvão derivado de bagaço de cana-de-açúcar a 600 °C com catecol
BP	Biocarvão derivado de pimenta brasileira
BP300	Biocarvão derivado de pimenta brasileira produzido a 300 °C
BP450	Biocarvão derivado de pimenta brasileira produzido a 450 °C
BP600	Biocarvão derivado de pimenta brasileira produzido a 600 °C
CA	Catecol
Ca(OAc) <sub>2</sub>	Acetato de Cálcio
CBZ	Carbamazepina
C <sub>e</sub>	Concentração do fármaco na fase aquosa em equilíbrio (mg L <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub>	Gás Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
COOH	Ácido Carboxílico
COO <sup>-</sup>	Ácido Carboxílico desprotonado ou íon carboxilato
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
ETA	Estação de Tratamento de Água
FEG	Emissão de elétrons por efeito de campo
FTIR	Espectroscopia do infravermelho
g mol <sup>-1</sup>	Gramas por mol
H <sub>2</sub>	Gás Hidrogênio
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido Fósforico
HCl	Ácido Clorídrico

HFBA	Ácido Heptafluorobutírico
ICO-AES	Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivo
IHSS	<i>International Humic Soil Substances</i>
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Potássio
K <sub>d</sub>	Constante de distribuição (L Kg <sup>-1</sup> )
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich
KOH	Hidróxido de Potássio
K <sub>ow</sub>	Constante octanol-água
L Kg <sup>-1</sup>	Litros por kilograma
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida com detecção em massa
LMC	Lincomicina
M	Molar
m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Metro quadrado por grama
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m <sub>eq</sub> COOH g <sup>-1</sup>	Miliequivalente de grupos carboxílicos por grama
m <sub>eq</sub> OH g <sup>-1</sup>	Miliequivalente de grupos fenólicos por grama
m <sub>eq</sub> AT g <sup>-1</sup>	Miliequivalente de acidez total por grama de matéria orgânica
mg L <sup>-1</sup>	Miligramas por litro
mg Kg <sup>-1</sup>	Miligramas por kilograma
mL	Mililitro
mL min <sup>-1</sup>	Mililitro por minuto
mm	Milímetro
mM	Milimolar
MO	Matéria Orgânica
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
n	Fator de linearidade de Freundlich
N <sub>2</sub>	Gás Nitrogênio
N <sub>2</sub> O	Óxido de Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
ng L <sup>-1</sup>	Nanogramas por litro
NH <sub>4</sub>	Gás Amônio
NH <sub>4</sub> OAc	Acetato de Amônio
nm	nanômetro
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Íon Nitrito

NO <sub>3</sub> -N	Nitrogênio na forma de Nitrato
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Íon Nitrato
C.O	Carbono Orgânico
OH	Grupamento Hidroxila
OXT	Oxitetraciclina
PAHs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
pH	Potencial hidrogeniônico
pK <sub>a</sub>	Constante de ionização
PM	Peso molecular
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Íon Fosfato
q	Concentração sorvida do fármaco por massa de biocarvão (mg Kg <sup>-1</sup> )
q <sub>1</sub>	Adsorção na concentração de 1 mg L <sup>-1</sup> do fármaco na fase aquosa
q <sub>1%</sub>	% de redução da adsorção na concentração de 1 mg L <sup>-1</sup> na fase aquosa
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação
rpm	Rotação por minuto
SMX	Sulfametaxazola
S <sub>w</sub>	Solubilidade em água
TM	Tamanho da molécula
TOC	Carbono Orgânico Total
UV	Ultravioleta
μL	Microlitros
ZnCl <sub>2</sub>	Cloreto de Zinco

## **ARTIGO 1 - Biocarvão: uma revisão sobre produção, propriedades e principais usos**

### **Resumo**

O biocarvão tem sido foco de pesquisas em todo o mundo como uma forma de sequestrar carbono da atmosfera e como um potencial insumo para a agricultura, para melhorar a fertilidade do solo e reduzir a contaminação de corpos hídricos. Diante da necessidade de se ter uma visão abrangente sobre o tema, este estudo objetiva apresentar terminologias relacionadas ao tema, bem como revisar os métodos potenciais para produção de biocarvão, as propriedades estruturais, os usos potenciais e os problemas e desafios para trabalhos futuros. Verifica-se que as matérias-primas para a produção do biocarvão são inúmeras e facilmente disponíveis e que as tecnologias de produção e caracterização do biocarvão são bastante conhecidas. No entanto, há a necessidade de realização de investigações mais aprofundadas para compreender o variado comportamento do biocarvão antes do uso precipitado de biocarvão no solo, para que resultados equivocados não conduzam a um desencorajamento do seu uso.

### **1 Introdução**

A conversão da biomassa via processos termoquímicos, como pirólise e gaseificação, produz singás, bio-óleo e biocarvão, em uma relação que depende das condições do processo (Sohi et al., 2009). O singás e o bio-óleo podem ser utilizados na produção de combustíveis convencionais. Já o biocarvão, recentemente, tem sido foco de pesquisas com o intuito de solucionar alguns dos problemas da agricultura atual, por ser promissor em diversas aplicações e, dentre outras características, apresentar um processo produtivo relativamente fácil, considerado sustentável e de baixo custo (Qian et al., 2015).

Grupos de pesquisas têm estudado o biocarvão no mundo inteiro, incluindo nos Estados Unidos a Universidade de Cornell, Bayreuth, Edinburgh, Massey, Swansea, Iowa, Georgia, Delaware; University of Hawaii; Universidade de New South Wales e também em outros países, como Tailândia, Indonésia, Índia, Vietnã, Mongólia, China e Indonésia, além da Europa. Dezenas de produtores comerciais de biocarvão são encontrados atualmente nos EUA e em países da Europa (Barrow et al., 2012). O interesse das pesquisas em biocarvão reside sob vários aspectos. Primeiro, no fato de que o biocarvão (ou um material semelhante ao biocarvão) tem sido frequentemente conectado a práticas de manejo do solo por povos indígenas, sendo a explicação pelas altas concentrações de carbono orgânico e fertilidade nas terras pretas do índio da Amazônia. Segundo, as pesquisas das últimas décadas trazem evidências de que o biocarvão aumenta a disponibilidade de nutrientes (Laird et al., 2010b) e é mais estável do que qualquer outro material orgânico já utilizado no solo (Lehmann; Joseph, 2009). Além disso, a possibilidade de utilizar o biocarvão para recuperação de áreas degradadas e como um adsorvente alternativo na remoção de

diferentes contaminantes do solo e da água têm atraído grande atenção dos pesquisadores nos últimos anos (Barrow, 2012; Angin et al., 2013; Sun et al., 2014). O biocarvão também parece ser promissor na produção de carvão ativado (Singh et al., 2010; Carrier et al., 2012; Jung et al., 2013) e no uso como combustíveis e geração de energia (Gwenzi et al., 2015). De um modo geral, verifica-se que o potencial e a utilidade do biocarvão dependem essencialmente de suas propriedades físicas e químicas, que variam em função de fatores como: biomassa de origem, processo de produção e condicionantes aos quais o biocarvão é submetido quando da sua liberação no ambiente. Desse modo, as pesquisas concentram seus esforços em testar diversos tipos de biomassas (da agropecuária, silvicultura, resíduos urbanos) (Duku et al., 2011), diferentes condições de produção (Laird et al., 2010) e em entender suas complexas propriedades e os impactos dos mais variados usos do biocarvão. Nesse sentido, muitos questionamentos e desafios ainda existem, por ser um tema em ascensão em âmbito nacional e internacional. Além disso, faz-se necessário se ter uma visão abrangente sobre o tema, uma vez que as pesquisas sobre biocarvão são conduzidas por uma diversidade de especialistas, utilizando diferentes tipos de biomassa, métodos de produção, tipos solo, dentre outros fatores.

Esse artigo proporciona uma visão geral sobre os principais usos do biocarvão, discute métodos de produção e propriedades importantes do material que geralmente são levadas em consideração no momento de identificar aplicações futuras para o material. Além disso, o presente artigo faz uma revisão e reúne os recentes estudos publicados na literatura sobre o biocarvão, apontando lacunas existentes e uma perspectiva futura do tema em questão, no Brasil e no mundo.

## **2 A tentativa de reproduzir a terra preta do índio**

O descobrimento de regiões contendo solo de coloração escura e fértil em algumas regiões da bacia Amazônica (< 10% da área total), se comparado com o solo tropical de regiões adjacentes, denominado terra preta ou terra preta do índio, inspirou a ideia do biocarvão (Teixeira et al., 2009; Novotny et al., 2009; Lehmann; Joseph, 2009; Barrow, 2012). Acredita-se que a terra preta tenha sido originada a partir de milenares queimadas para uso agrícola do solo pelos índios, o que explica sua cor escura, associada à incorporação de artefatos e outros materiais orgânicos, como dejetos e ossos de peixe (Embrapa, 2009; Laird et al., 2009).

A terra preta apresenta, tipicamente, maior diversidade de comunidades microbianas (Atkinson et al., 2010), maiores valores de pH, maior capacidade de retenção de umidade (Karhu et al., 2011), carbono e nutrientes (principalmente Ca e P) e de três ou

mais vezes (cerca de 14%) o teor de C orgânico do que solos da própria região que lhes deram origem (Liang et al., 2008; Laird et al., 2009; Novotny et al., 2009; Barrow, 2012). Depósitos de terra preta podem ser bastante férteis mesmo se cultivados após séculos da sua formação, devido à característica recalcitrante do material, que datam, em alguns casos, mais de 6.000 anos (Barrow, 2012). Similares depósitos também existem fora da Amazônia, em países como Peru, Colômbia, Bolívia, Guiana, Equador, Estados Unidos, Libéria, África do Sul, Austrália, Canadá, Rússia e em regiões da Europa, como na Alemanha e no Reino Unido (Novotny et al., 2009; Barrow, 2012).

O biocarvão é, a princípio, um coproduto da produção de gases e líquidos combustíveis a partir de processamentos termoquímicos (Tabela 1) da biomassa (Sohi et al., 2009; Jung et al., 2013). Segundo Patwardhan (2010), o resíduo sólido (biocarvão) produzido na pirólise é um produto da desidratação, condensação e repolimerização dos fragmentos não voláteis da hemicelulose, celulose e lignina. Para um melhor entendimento sobre a definição de biocarvão, alguns termos semelhantes, como carvão, carvão ativado e carvão vegetal serão aqui diferenciados.

Segundo Sohi et al. (2009), o carvão é o produto da decomposição termal de qualquer material orgânico natural ou sintético (queimadas de florestas a hidrocarbonetos fósseis), enquanto o "carvão vegetal", que compartilha características similares ao biocarvão por ser também utilizado no solo, é produzido apenas em uma faixa de temperatura de 450-500 °C, tem viés de uso doméstico (cozinha, aquecimento) e seus resíduos gasosos e líquidos geralmente não são aproveitados no processo de produção. Já o carvão ativado é um produto manufaturado, produzido geralmente a temperaturas maiores (> 500 °C), por um longo período (10 horas). O carvão ativado é utilizado em processos de limpeza de água e ar por apresentar expressiva área superficial específica, devido à ativação física (vapor) ou química (reagentes químicos) durante a produção (Sohi et al., 2009; Lehmann; Joseph, 2009), sendo esta a maior diferença com o biocarvão. Na visão de Lehmann e Joseph (2009), o biocarvão se difere do carvão tradicional e de outros materiais similares principalmente pelo fato de que o biocarvão é produzido objetivando um enfoque agrônômico e ambiental.

Apesar de ser possível pirolisar qualquer tipo de biomassa contendo material orgânico, salienta-se que os métodos de produção de biocarvão, bem como as propriedades da matéria prima de origem, têm significativas influências na caracterização qualitativa e quantitativa do biocarvão e outros produtos finais oriundos da pirólise.

### 3 Métodos de produção de biocarvão

Os processos de produção de biocarvão envolvem, principalmente, a pirólise ou a gaseificação da biomassa. Geram-se, no final dos processos, em diferentes proporções, três produtos: (1) o bio-óleo, um líquido de coloração marrom formado da condensação dos gases; (2) o gás de síntese, ou singás, formado a partir dos gases não condensados do processo; e (3) o biocarvão (sólido) (Patwardhan, 2010). A proporção final desses produtos/coprodutos depende das condições experimentais iniciais do processo de geração (Laird et al., 2009; Patwardhan, 2010; Duku et al., 2011; Qian et al., 2015). Na Tabela 1 resumem-se esses diferentes processos termoquímicos de conversão da biomassa na geração de biocarvão, bio-óleo e o singás, todos considerados produtos de energia renovável.

**Tabela 1** Processos termoquímicos utilizados para transformar biomassa em biocarvão, bio-óleo e singás e a proporção final da geração dos produtos

Processo	Condições	Sólido (biocarvão)	Líquido (bio- óleo)	Gás (Singás)
Pirólise Rápida	Aquecimento rápido (< 2s), temperatura moderada (> 400 °C). Biomassa deve ser seca e moída a < 2 mm antes da pirólise	10-30%	50-70%	15-20%
Pirólise Lenta	Aquecimento > 10 s até horas Umidade e tamanho da partícula não são relevantes	35%	30%	35%
Gaseificação	Temperaturas acima de 700 °C (até 1200 °C)	5-15%	5%	85%
Carbonização Hidrotermal	Temperatura varia entre 180-250 °C, de 1 a 12 hs	30-60%	40%	

Fonte: Laird et al. (2009), Duku et al. (2011) e Qian et al. (2015).

A pirólise, realizada geralmente sob temperaturas abaixo de 700 °C, na ausência ou sob baixas concentrações de oxigênio (Sohi et al., 2009; Lehmann; Joseph, 2009; Atkinson et al., 2010; Barrow, 2012), é o processo mais utilizado para produção de biocarvão. Originalmente, o biocarvão foi associado como um produto da pirólise lenta, em que as taxas de aquecimento e os picos de temperatura são relativamente baixos. Entretanto, atualmente, o biocarvão também tem sido produzido a partir da pirólise de curta duração a mais altas temperaturas, conhecida como pirólise rápida (Sohi et al., 2009). Segundo Patwardhan (2010) e Duku et al. (2011), a tecnologia ainda mais apropriada para se otimizar a produção de biocarvão é a pirólise lenta ou pirólise convencional, enquanto para se obter

maiores rendimentos de bio-óleo, deve-se investir na pirólise rápida.

A pirólise lenta vem sendo manuseada há milhares de anos pelo mesmo processo de produção do carvão (Patwardhan, 2010), e, devido à liberação do vapor para a atmosfera, geralmente contendo bio-óleo, os tradicionais fornos de pirólise estão associados à poluição do ar. Por esse motivo, possuem má reputação ambiental, principalmente em países em desenvolvimento que ainda não adotaram o sistema de controle de emissões de poluentes (Laird et al., 2009; Barrow, 2012). Na pirólise rápida, para maximizar a produção do líquido (bio-óleo), os voláteis devem ser rapidamente separados do material sólido e resfriados. Esse processo é geralmente obtido usando uma série de ciclones seguido com condensadores ou resfriadores de gases (Laird et al., 2009).

Os vapores que formam o singás contêm CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, pequenas quantidades de hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis de baixo peso molecular (Laird et al., 2009; Patwardhan, 2010; Qian et al., 2015). Uma saída para o uso do singás produzido em baixa e média escala, seria como combustível para a geração de calor e eletricidade, necessários para fazer funcionar o próprio pirolizador, ou o maquinário na propriedade agrícola (Day et al., 2004). Segundo Barrow (2012), entretanto, por meio da aplicação do biocarvão no solo, se for sequestrado mais CO<sub>2</sub> do que é liberado para a atmosfera através dos vapores da pirólise, a prática ainda se torna rentável e positiva. Além disso, o uso de maiores e modernos fornos de pirólise, sobretudo em países desenvolvidos, são projetados para condensar compostos polares e de alto peso molecular (transformando-os em bio-óleo) e reter os compostos voláteis de baixo peso molecular (formando o singás) (Laird et al., 2009), e, portanto, devem ser incentivados.

Existe ainda um maior desafio relacionado com a futura utilização do bio-óleo, produzido, sobretudo no processo de pirólise rápida. Para que o mesmo seja queimado e utilizado em aquecimento doméstico, é necessário reduzir sua acidez (pH em torno de 2) e evitar que o mesmo se transforme em gel, principalmente em regiões de clima frio. Ou ainda, pode ser transformado em singás e, posteriormente, ser transformado em gasolina sintética e diesel através do processo de alto custo denominado Fischer-Tropsch<sup>1</sup>. Outra alternativa seria transformar o bio-óleo em gasolina através do hidrocraqueamento, de um modo similar ao refinamento de petróleo a gasolina (Laird et al., 2009).

O processo de pirólise é controlado no interior de pirolizadores, que variam em tamanho de uma escala laboratorial, que processa miligramas de material, a equipamentos industriais, que processam toneladas por hora. Na América do Norte, o maior pirolizador é

---

<sup>1</sup> O Processo f-Tropsch (FT) é um dos principais processos catalíticos industriais para a conversão de gás a líquido (GTL - *gas to liquid*), transformando gás de síntese (singás) em uma mistura de produtos que pode ser refinado a combustíveis sintéticos, lubrificantes e petroquímicos, a temperaturas que variam de 200 a 350 °C (Ramos et al., 2011; Hill et al., 2013).

capaz de processar 250 toneladas de biomassa seca por dia (Laird et al., 2009). Já a maior planta comercial de pirólise lenta, no Japão, processa 100 t de biomassa por dia em um forno circular (Duku et al., 2011).

Outra forma possível de se produzir biocarvão é por gaseificação, que envolve a conversão termal da biomassa a altas temperaturas, sob uma quantidade controlada de agente oxidante (oxigênio, ar, vapor ou mistura desses gases), utilizado para maximizar a produção de singás (Sohi et al., 2009; Qian et al., 2015).

O processo de carbonização hidrotermal, mesmo que menos utilizado, foi citado por Qian et al. (2015), em que se utiliza dejetos como matéria prima, a altas temperaturas, controlando-se a pressão acima de 1 atm. A carbonização hidrotermal pode ser dividida em alta temperatura de carbonização hidrotermal (entre 300 a 800 °C) e baixa temperatura de carbonização hidrotermal (abaixo de 300°C). Como na reação a altas temperaturas há a prevalência de formação de gases (CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>) e está além das condições de estabilidade da maioria dos compostos orgânicos, a reação abaixo de 300 °C é a mais utilizada, pois predomina-se a formação de carvão (Qian et al., 2015).

#### **4 Propriedades do biocarvão**

Compreender as propriedades do biocarvão é fundamental para mitigar seus impactos indesejados e aproveitar os seus mais diversos benefícios. O método de produção de biocarvão (processo utilizado, temperatura, tempo de retenção - pirólise lenta ou rápida) e a biomassa inicial utilizada mostram grandes influências nas propriedades finais do biocarvão (Gaskin et al., 2008; Singh et al., 2010; Patwardhan, 2010; Laird et al., 2010a; Kim et al., 2012; Sun et al., 2014; Qian et al., 2015).

Na Tabela 2 é apresentada uma lista de alguns dos constituintes químicos e físicos de diferentes biomassas usadas na produção de biocarvão, por diferentes processos e temperaturas. É essencial, embora nem sempre ocorra, que essa informação seja disponível nos experimentos utilizando biocarvão, para auxiliar no entendimento dos seus efeitos no ambiente.

Angin (2013) mostrou que as mudanças mais significativas na estrutura física e química do biocarvão ocorreram em decorrência das condições de produção do biocarvão, principalmente, a temperatura. Zhao et al. (2013), ao estudarem biocarvões oriundos de doze biomassas (dejetos de animais e dejetos municipais, plantas aquáticas e resíduos de planta, comida e madeira) e temperaturas que variaram de 200 a 650 °C, demonstraram que tanto a matéria prima de origem quanto as condições de produções são importantes na definição das propriedades finais dos biocarvões. Segundo os autores, os parâmetros

influenciados pela biomassa foram: conteúdo de C, capacidade de troca catiônica (CTC), C fixo, capacidade de sequestro de C (produto da recalcitrância e do rendimento de C), concentração de minerais e conteúdo de cinzas. Por outro lado, a produtividade final do biocarvão, o pH, a área superficial, a recalcitrância e o material volátil foram propriedades influenciadas pela temperatura da produção de biocarvão. As correlações encontradas por Zhao et al. (2013) corroboram com outros trabalhos (Angin, 2013; Xie et al., 2014; McBeath et al., 2014), com exceção para o parâmetro da CTC, que, segundo Jian et al. (2013) e Carrier et al. (2012) tem origem na presença de grupos funcionais na superfície do biocarvão, diminuindo a medida que a temperatura de pirólise aumenta.

De um modo geral, os trabalhos desenvolvidos no intuito de auxiliar na padronização ou melhor entender as propriedades dos biocarvões têm concluído que o aumento da temperatura de pirólise durante a produção do material diminui a taxa de produção final do material (rendimento) e o conteúdo de H e O (devido à desidratação e degradação das ligações fracas de O e H) e aumenta o conteúdo de carbono aromático, o pH e a área superficial, se comparado com produções a baixas temperaturas (Gaskin et al., 2008; Singh et al., 2010; Angin, 2013; Cantrell e Martin, 2012; Kim et al., 2012; Sun et al., 2013; Sun et al., 2014; Xie et al., 2014; Lian et al., 2014).

A temperatura que o biocarvão perde 50% do seu peso aconteceu entre as temperaturas de 467-710 °C para todas as doze biomassas estudadas para Zhao et al. (2013). Para Kim et al. (2012), a produção de biocarvão (rendimento) diminuiu de 60,7% para 14,4% a medida que a temperatura aumentou de 300 a 500 °C, mostrando que a degradação termal primária da biomassa acontece a baixas temperaturas. Segundo Kim et al. (2012), o material volátil é quebrado e convertido em moléculas orgânicas de baixo peso molecular a medida que a temperatura de pirólise aumenta.

A recalcitrância do biocarvão é uma das características primordiais, atribuída a sua alta estabilidade, que vem chamando a atenção para o uso do biocarvão, por estar relacionada com o sequestro de carbono atmosférico no solo por um longo período de tempo (Atkinson et al., 2010; McBeath et al., 2014). Comparando-se uma amostra de solo da Amazônia rico em biocarvão com solos adjacentes, o solo rico em biocarvão mostrou maior proporção de C em frações organo-minerais, por um período de incubação de cerca de 500 dias (Liang et al., 2008). Essa estabilidade está relacionada com a alta aromaticidade do C, em decorrência do aumento da temperatura de pirólise (Zhao et al., 2013; Qian et al., 2015), e depende também da biomassa de origem (menor aromaticidade é encontrada em biocarvões produzidos a partir de dejetos, se comparados com os derivados de plantas) (Singh et al., 2010).

**Tabela 2** Caracterização química e física de biocarvões produzidos a partir de diversas fontes de biomassa e diferentes temperaturas de acordo com a Literatura

Biomassa	T °C	Pirólise	pH	ASE m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	----- % -----				Cinzas	Referência
					C	H	O	N		
Dejeto sólido de suíno <sup>a</sup>	350	Lenta	8,2		51,5	4,90	67,4	35,40	32,5	Cantrell e Martin (2012)
Dejeto sólido de suíno <sup>a</sup>	700	Lenta	8,2		44,1	0,74	0,0	26,10	52,9	Cantrell e Martin (2012)
Madeira de eucalipto <sup>a</sup>	400	Lenta	6,9		69,7			2,10	3,5	Singh et al. (2010)
Madeira de eucalipto <sup>a</sup>	550	Lenta	8,8		83,6			2,60	4,4	Singh et al. (2010)
Dejeto de Ave <sup>a</sup>	400	Lenta	9,2		43,1			51,80	42,3	Singh et al. (2010)
Dejeto de Gado <sup>a</sup>	400	Lenta	9,0		17,5			13,50	70,3	Singh et al. (2010)
Pinho americano <sup>b</sup>	300	Rápida		2,9	63,9	5,40	30,4	0,30	4,5	Kim et al. (2012)
Pinho americano <sup>b</sup>	400	Rápida		4,8	70,7	3,40	25,5	0,40	7,9	Kim et al. (2012)
Pinho americano <sup>b</sup>	500	Rápida		175,4	90,5	2,50	6,7	0,30	7,7	Kim et al. (2012)
Palha de trigo	200	Lenta	5,4	2,5	38,7				7,2	Zhao et al. (2013)
Palha de trigo	500	Lenta	10,2	33,2	62,9				18,0	Zhao et al. (2013)
Palha de trigo	650	Lenta	10,2	182,0	68,9				16,2	Zhao et al. (2013)
Lascas de pinheiro	300	Lenta		1150,7	83,8	0,24	13,0	0,30	2,7	Jung et al. (2013) <sup>e</sup>
Erva nativa da China <sup>c</sup>	250	Lenta	6,7	3,8	43,7	10,50	28,0	2,76	14,7	Lian et al. (2014)
Erva nativa da China <sup>c</sup>	800	Lenta	10,6	70,3	62,1	0,45	3,9	2,21	37,1	Lian et al. (2014)
Gramínia nativa da A. Norte <sup>d</sup>	250	Lenta	5,4	0,4	55,3	6,00	36,0	0,43	2,6	Ippolito et al. (2012)
Gramínia nativa da A. Norte <sup>d</sup>	500	Lenta	8,0	62,2	84,4	2,40	4,3	1,07	7,8	Ippolito et al. (2012)
Palha de milho	450	Rápida		12,0	33,2	1,40	8,6	0,81	58,0	Lee et al. (2010)
Palha de arroz	500	Lenta		36,35	80,9	2,68	15,2	1,24		Lou et al. (2013)

ASE é área superficial específica determinada por BET-N<sub>2</sub>

<sup>a</sup> Valores de C, H, O, N e cinzas de Cantrell e Martin (2012) e Singh et al. (2010) foram convertidos de g Kg<sup>-1</sup> para %

<sup>b</sup> *Pinus rigida*

<sup>c</sup> *Salvia miltiorrhiza*

<sup>d</sup> *Panicum virgatum*

<sup>e</sup> Biocarvão produzido por Jung et al. (2013) foi submetido à ativação química com NaOH

Ao analisar o material de origem e o biocarvão por análises de Ressonância Magnética Nuclear do  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{CNMR}$ ), sugere-se que a estrutura altamente ordenada de C aromáticos do biocarvão seja formado acima de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , geralmente, a partir da completa decomposição da celulose e da hemicelulose que ocorre a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Kim et al., 2012; Lian et al., 2014). Zhao et al. (2013) mostraram que o C aromático do biocarvão aumentou de 2,24% a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para 62,9% a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  e, através de análises de Espectroscopia do Infravermelho (FTIR), observaram que os carbonos alifáticos e grupamentos OH, existentes em todas as biomassas iniciais de origem, desapareceram em temperaturas acima de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , provavelmente, em resultado da desidratação dos componentes celulósicos e lenhosos.

Segundo Kim et al. (2012), a degradação da hemicelulose, da celulose e da lignina ocorre entre  $200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $300\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a  $200\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. A literatura traz, entretanto, algumas variações de tais temperaturas. Lian et al. (2014) citam, por exemplo, a temperatura entre  $160\text{ a }900\text{ }^{\circ}\text{C}$  como a faixa de decomposição da lignina. A máxima degradação de celulose foi relatada por Kim et al. (2012) a acontecer a  $367\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Desse modo, biocarvão produzido a baixas temperaturas contém ainda uma boa quantidade de matéria orgânica amorfa da biomassa que lhe deu origem (Denyes, 2012), com alta concentração de grupos funcionais contendo oxigênio (Antal e Gronli, 2003; Mukherjee et al., 2011; Jia et al., 2013). A interação do biocarvão com o solo pode formar, porém, novos compostos com grupos carboxílicos funcionais diretamente conectados com as estruturas aromáticas recalcitrantes do biocarvão, oriundo da oxidação desses C, contribuindo para o aumento da CTC do solo (Mukherjee et al., 2011; Linhares et al., 2012; Cantrell e Martin, 2012).

Como resultado, a perda da matéria orgânica volátil com o aumento da temperatura de pirólise dá origem a estrutura altamente porosa e complexa do biocarvão (Warnock et al., 2007; Kasozi et al., 2010; Mukherjee et al., 2011; Zhao et al., 2013; Xie et al., 2014). Xie et al. (2014) mostraram que a área superficial aumentou significativamente com a temperatura de pirólise: de  $101\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  para o biocarvão produzido a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $328\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  para o biocarvão produzido a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O volume de microporos aumentou de  $0,03\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  para  $0,14\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ , respectivamente.

Essa estrutura física (representada pelas propriedades de área superficial, volume e tamanho de poros) é tipicamente relacionada com sua capacidade de adsorção e de retenção de água, o que, por sua vez, estão associadas com o aumento da estrutura do solo, mobilização de contaminantes e interação microbiana (Warnock et al., 2007; Atinkson et al., 2010; Zhao et al., 2013). Trabalhos de Mukherjee et al. (2011) mostraram correlação negativa entre os parâmetros área superficial específica e matéria orgânica volátil, sugerindo que os componentes voláteis presentes no material de origem atuam como um preenchimento dos microporos do biocarvão e que são liberados progressivamente a

medida que a temperatura de pirólise aumenta. A característica da biomassa de origem também influencia na estrutura física do biocarvão, de modo que a madeira, por possuir alto conteúdo de lignina e alta porosidade, conseqüentemente, produz biocarvão com maior volume de poros (Zhao et al., 2013; Qian et al., 2015). Segundo Warnock et al. (2007), o tamanho dos poros também diminui a medida que a temperatura de pirólise aumenta, de modo que os tipos de células contidas no interior dos tecidos das plantas originalmente também determinam o tamanho de poros do biocarvão. Além disso, não somente as condições da queima e o material de origem, mas também a interação do biocarvão no solo pode mudar a porosidade e o tamanho dos poros do biocarvão (Pignatello et al., 2006; Qiu et al., 2009; Kasozi et al., 2010; Xiao et al., 2012).

O pH mais alcalino de alguns biocarvões (Tabela 2), principalmente dos produzidos a altas temperaturas, é resultado da perda de grupos ácidos funcionais (Ippolito et al., 2011; Mukherjee et al., 2011), de modo que o pH ácido é, portanto, oriundo da carga negativa de ácidos orgânicos e substâncias fenólicas derivadas da matéria orgânica de origem (Jia et al., 2013). O pH do biocarvão é um parâmetro importante, já que dá uma indicação da extensão de quanto o biocarvão irá alterar o pH do solo, dependendo da quantidade adicionada, sendo um pH entre 6,3 e 6,8 ideal na disposição de nutrientes para a maioria das plantas e preferencialmente para bactérias benéficas no solo (Carrier et al., 2012). Portanto, em um solo muito ácido, sugere-se aplicar biocarvões produzidos a altas temperaturas, que possuem pH variando de 8 a 10 (Tabela 2).

A CTC é usada para descrever o potencial do biocarvão para adsorver reversivelmente espécies carregadas positivamente e, conforme já mencionado, está relacionada com a presença de grupos funcionais no carvão como grupos carboxílicos e fenólicos. Trata-se de um indicativo de que o biocarvão pode aumentar a capacidade de retenção de nutrientes em solos, uma importante medida da fertilidade (Atkinson et al., 2010; Carrier et al., 2012). De acordo com Singh et al. (2010), a alta CTC é superestimada pela presença de sais solúveis em água. Os autores encontraram maior CTC em biocarvões produzidos a altas temperaturas (550 °C) se comparado com relativa baixa temperatura (400 °C). Entretanto, quando carbonatos e sais dissolvidos foram removidos da superfície do biocarvão por tratamento com HCl, o comportamento se alterou, de modo que a maior CTC foi encontrada para biocarvões produzidos a menores temperaturas de pirólise.

As concentrações de minerais e nutrientes também são importantes na constituição dos biocarvões, principalmente quando objetiva-se sua aplicação no solo. A literatura evidencia que biocarvões produzidos a partir de dejetos geralmente possuem maiores concentrações de minerais e nutrientes que os de origem vegetal (Singh et al., 2010; Zhao et al., 2013; Sun et al., 2013), o que aparenta ser atribuído às características da própria matéria prima de origem.

As porcentagens de cinza foram de 2,10-7,49% e de 18,1-42,9% em biocarvões derivados de resíduos de plantas e de dejetos, respectivamente, para Zhao et al. (2013). Singh et al. (2010) encontraram maior concentração dos nutrientes N, P, K, S, Na, Mg, Al, e Cu em biocarvões produzidos a partir de dejetos de aves e de gado, do que em biocarvões produzidos a partir de plantas (folha e madeira de eucalipto). Entretanto, os teores de C mostraram comportamento contrário. A alta concentração de P total e disponível (>30-56%) encontrada por Singh et al. (2010) em biocarvões produzidos a partir de dejetos de aves e gado indica que são boas fontes de P em solo. Sais solúveis em água e maiores concentrações de K e Mg também foram consideradas maiores em biocarvões produzidos de dejetos nos estudos dos autores. Assim, a seleção do biocarvão com o objetivo de aumentar a fertilidade do solo pela adição de nutrientes e minerais deve ser preferencialmente focada na seleção da biomassa de origem do que na temperatura de produção.

De um modo geral, as concentrações do nutriente N são baixas no biocarvão, principalmente os produzidos a altas temperaturas. O N é volatilizado à medida que a temperatura de pirólise aumenta e incorporado nas estruturas resistentes quando do aquecimento moderado ( $\approx 500$  °C), por aromatização, formando-se N heterocíclico, isto é, que não fica disponível para a planta (Antal e Gronli, 2003; Novak et al., 2009b; Gaskin et al., 2008; Carrier et al., 2012). Nutrientes como P, K, Ca na composição química no biocarvão, por outro lado, indicam estar disponíveis para a planta, pois são liberados mais facilmente que o N (Gaskin et al., 2008). Entretanto, o aumento da produtividade em culturas com a presença de biocarvão não tem sido relacionado com os nutrientes prontamente disponíveis do próprio biocarvão, mas sim, devido ao aumento da retenção de água no solo e ao aumento da CTC, provocado pelo biocarvão, principalmente em solos de textura arenosa (Petter et al., 2012).

## **5 Principais usos do biocarvão**

### **5.1 Aplicação no solo**

#### *5.1.1 Aumento da qualidade do solo*

As taxas de aplicação do biocarvão em solos agricultáveis têm variado, aproximadamente, entre menor que 10 e 100 t ha<sup>-1</sup> (Quilliam et al., 2010) e diversos autores têm identificado, na presença de biocarvão, o aumento da qualidade do solo (Novak et al., 2010a; Laird et al., 2010a; Petter et al., 2012; Domene et al., 2014) e a maior produtividade das culturas (Major et al., 2010b; Petter et al., 2012; Li et al., 2015). Desse modo, o uso de

biocarvão pode ser promissor para sanar problemas de regiões agricultáveis, porém, ácidas e inférteis, devido aos altos níveis de ferro e alumínio em várias partes do mundo (Major et al., 2010b; Barrow, 2012).

O biocarvão, porém, não deve ser considerado um fertilizante, pois contém relativamente baixos níveis de nutrientes solúveis e não fornece N para as plantas, sugerindo-se que a sua utilização seja, inclusive, suplementado com fertilizante NPK (Petter et al., 2012; Carrier et al., 2012). O aumento da fertilidade deve ser atribuído a causas como o aumento do pH, da CTC, da retenção de água (Laird et al., 2010a; Karhu et al., 2011; Carrier et al., 2012) e do carbono orgânico no solo (Novak et al., 2009b), à maior retenção de nutrientes (menor lixiviação) (Laird et al., 2010b) e ao aumento da atividade microbiana do solo (Warnock et al., 2007), propriedades que, inclusive, são ressaltadas nas terras pretas da Amazônia se comparadas com os solos da região que lhes deram origem (Laird et al., 2009; Barrow, 2012).

O aumento do pH do solo, devido ao uso do biocarvão, em até mais de uma unidade foi verificado por Novak et al. (2009a), Laird et al. (2010a), Zwieten et al. (2010) e Domene et al. (2014) e foi apontado por Zwieten et al. (2010) como a principal causa do aumento da biomassa de trigo em 2,5 vezes, por realizar a calagem do solo, reduzindo Al disponível em solos ácidos. A retenção de água em solos argilosos em regiões temperadas, devido ao uso do biocarvão, foi aumentada em 11% em estudos de Karhu et al. (2011) e em 15% para Laird et al. (2010a). Embora acredite-se que o biocarvão atue na retenção de água no solo em função da sua estrutura porosa e na melhoria da própria porosidade do solo, esses processos são pouco entendidos e merecem mais atenção (Sohi et al., 2009).

Com relação à retenção de nutrientes, estudos de Laird et al. (2010a) mostraram que a presença de biocarvão aumentou a concentração de N e C orgânico em solo temperado, com aplicação de dejetos suínos, solo em 7% e 69%, respectivamente. Além disso, acarretou em 20% de aumento da CTC e proporcionou aumento das concentrações de P, K, Mg e Ca no solo (Laird et al., 2010a). A diminuição da perda de nutrientes essenciais para as plantas também foi relevante: a aplicação de biocarvão a uma taxa de 20 g Kg<sup>-1</sup> diminuiu em 11 e 69% a lixiviação de N e P dissolvido total, respectivamente (Laird et al., 2010b). O aumento da CTC proporciona a diminuição da lixiviação de nutrientes através da percolação de água e promove uma reserva de nutrientes disponíveis à raiz das plantas (Carrier et al., 2012).

A fertilidade do solo (carbono orgânico total [TOC], Ca, P, Al, H+Al e pH), na profundidade de 0 a 10 cm, também foi afetada positivamente no primeiro ano de estudo de Petter et al. (2012). No segundo ano, porém, o efeito do biocarvão diminuiu ou foi superado pelo efeito do fertilizante, o que sugere a necessidade de estudos em longo prazo. Os autores trabalharam com doses de biocarvão de 0, 8, 16 e 32 Mg ha<sup>-1</sup>.

Yao et al. (2012) testaram treze amostras de biocarvão para sorção dos íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^-$  e  $\text{NO}_3^-$  e sugerem que a habilidade de biocarvões em adsorver nutrientes não é universal e que depende do nutriente em si e do tipo de biocarvão. Isso porque a maioria dos biocarvões testados mostrou pouca ou nenhuma habilidade em sorver  $\text{PO}_4^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ . Os biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar a 600 °C e pimenta brasileira a 450 °C apresentaram os melhores resultados, removendo 3,7% de  $\text{NO}_3^-$  e 3,1% de  $\text{PO}_4^-$  da solução aquosa, respectivamente. O íon  $\text{NH}_4^+$ , por sua vez, foi removido por nove dos biocarvões testados, cuja sorção variou de 1,8 a 15,7% (Yao et al., 2012).

Li et al. (2015) verificaram aumento significativo da produtividade em vegetais de 2,1 a 74,1% com a aplicação de biocarvão. Major et al. (2010b), com uma única aplicação de biocarvão em Latossolos na Colômbia, observaram aumento da produtividade de milho em função do aumento da taxa de biocarvão (8 e 20 t ha<sup>-1</sup>). Os efeitos positivos foram avaliados a partir do ano subsequente até o quarto ano da aplicação única de biocarvão. Em estudos de Petter et al. (2012), o biocarvão teve interação significativa com o uso de fertilizante quanto ao crescimento das plantas e ao acúmulo de massa de matéria seca apenas no segundo ano de estudo. Zwieten et al. (2010) verificaram aumento de 250% da biomassa de trigo quando usado biocarvão em uma taxa de 10 t ha<sup>-1</sup> em conjunto com fertilizante químico, o que propõe que o biocarvão atuou aumentando a eficiência de fertilizante. Os resultados de Zwieten et al. (2010), contudo, sugerem que as diferentes condições agrônômicas (propriedades dos biocarvões, os tipos de solo e as espécies de plantas) são fatores determinantes na obtenção de resultados positivos e negativos no uso do biocarvão, o que pode explicar as variações consideráveis de qualidade e fertilidade de solo encontrados na literatura.

Quilliam et al. (2012) não verificaram alteração da fertilidade do solo ou do desenvolvimento das plantas com a aplicação de biocarvão após três anos de estudos, em taxas de biocarvão que variaram de 25 a 50 t ha<sup>-1</sup>. A alteração na respiração basal microbiana só foi encontrada quando as taxas de biocarvões foram duplicadas (25 + 25 t ha<sup>-1</sup> e 50 + 50 t ha<sup>-1</sup>). Novak et al. (2009b) constataram imobilização de N pelo biocarvão, através da mineralização por bactérias e/ou sorção na forma de  $\text{NH}_4^+$ , como resultado da diminuição das concentrações de  $\text{NO}_3\text{-N}$  no material lixiviado. O resultado desses autores, embora não seja benéfico para o desenvolvimento da planta, pode ser visualizado como um impacto positivo se o biocarvão for utilizado objetivando a diminuição da poluição difusa causada por N em solos de textura arenosa. Warnock et al. (2007) também sugerem que a menor disponibilidade de nutrientes como P e C orgânico, além do N, pode ser a causa da diminuição da produtividade de plantas em alguns casos, quando do uso do biocarvão no solo.

Além das propriedades físicas e químicas, as propriedades biológicas do solo

também devem ser levadas em consideração, quando da adição do biocarvão no solo, pois a atividade microbiana é responsável pelos processos de reciclagem de nutrientes, o que contribui consideravelmente para a melhoria da qualidade do solo e a produtividade das culturas (Ducey et al., 2013).

O biocarvão atua positivamente na microbiota do solo e algumas hipóteses surgiram para explicar esse fato. Sugere-se, primeiramente, que a fonte de C lábil proveniente do próprio biocarvão ou do aumento de C no solo devido à presença de biocarvão, serve como substrato para o desenvolvimento microbiano (Smith et al., 2010; Major et al., 2010a; Troy et al., 2013). Porém, alguns estudos mostram que esse efeito ocorre apenas em curto prazo (Smith et al., 2010; Major et al., 2010a; Quilliam et al., 2012; Ducey et al., 2013). Além disso, o melhor desenvolvimento de plantas em ocasião da alteração das propriedades do solo na presença do biocarvão leva a uma maior colonização de micorrizas e bactérias no solo e nas raízes (Warnock et al., 2007).

O aumento das taxas de nitrificação com o uso de biocarvão, por exemplo, pode estar também relacionado com o aumento da adsorção de compostos fenólicos, que são apontados como inibidores do desenvolvimento da microbiota do solo (Warnock et al., 2007). Além disso, o aumento da atividade microbiana pode estar associado com o aumento da aeração do solo e a alta porosidade do biocarvão, que proporciona um habitat favorável para o desenvolvimento de biofilmes (Laird et al., 2009; Lehmann et al., 2011), ou ainda, servindo simplesmente como refúgios para a microbiota, e portanto, ficando inacessível para os seus principais predadores (geralmente maiores que os poros do biocarvão) (Warnock et al., 2007; Atkinson et al., 2010; Liang et al., 2010). A diminuição da competição entre a microbiota, devido ao aumento de nutrientes lábeis ao solo na presença do biocarvão (Lehmann et al., 2011) e o aumento da capacidade de retenção de água (Lehmann et al., 2011; Domene et al., 2014), também são hipóteses apresentadas pela literatura para explicar o aumento da atividade microbiana no solo.

### *5.1.2 Sequestro de carbono e mitigação do aquecimento global*

Segundo Lehmann et al. (2006), um total de 9,5 bilhões de toneladas de C podem potencialmente ser armazenados em solos até o ano de 2100 usando biocarvão. A alta estabilidade do biocarvão no solo é uma forma de armazenar C por períodos relativamente mais longos que o C presente em plantas, em aterros sanitários ou em resíduos orgânicos não tratados. Desse modo, a ideia é que o C seja sequestrado da atmosfera, por meio da pirólise de toda essa biomassa residual, e que seu C seja liberado aos poucos para a atmosfera (Novak et al., 2009; Atkinson et al., 2010). McBeath et al. (2014) sugerem que o

tempo médio de retenção do C no biocarvão varia de 260 a 1400 anos.

O biocarvão é composto por uma variedade de diferentes formas de C: anéis aromáticos mais recalcitrantes e C lábeis, alifáticos, mais facilmente degradáveis e oxidáveis, que podem ser mineralizados a CO<sub>2</sub> mais rapidamente, sobretudo pela microbiota do solo (Liang et al., 2008; Laird et al., 2009; Smith et al., 2010; Zimmerman, 2010; Smith et al., 2010; Roberts et al., 2010; Schneider et al., 2011; Troy et al., 2013). A estabilidade e a resistência do biocarvão contra a oxidação dependem da biomassa de origem e do processo de pirólise na produção do biocarvão, como já visto anteriormente.

Alguns trabalhos apontam o aumento da emissão de CO<sub>2</sub> após a aplicação de biocarvão no solo, que pode ser oriundo da mineralização do C do biocarvão (Smith et al., 2010; Major et al., 2010a; Troy et al., 2013), ou oriundo da mineralização do C orgânico do solo (*priming* positivo) (Troy et al., 2013). Essa contribuição do fluxo de CO<sub>2</sub> pelo biocarvão, através da maior mineralização do C, pode ser refletida avaliando-se o aumento da atividade microbiana no solo e tem efeito em curto prazo, isto é, tem se mostrado ocorrer apenas após a aplicação do biocarvão no solo (Smith et al., 2010; Major et al., 2010a; Quilliam et al., 2012; Ducey et al., 2013). Major et al. (2010a) verificaram que 2,2% do C do biocarvão foi perdido por respiração microbiana nos dois primeiros anos de experimento. As emissões de CO<sub>2</sub>, entretanto, reduziram consideravelmente no segundo ano, sugerindo que as perdas de CO<sub>2</sub> por mineralização oriundo da aplicação de biocarvão no solo diminuem ao longo do tempo.

O aumento da produtividade do solo com a aplicação de biocarvão também pode, indiretamente, proporcionar um consumo adicional de CO<sub>2</sub> da atmosfera através do processo de fotossíntese que ocorre mais intensificadamente, devido ao estímulo ao crescimento da planta (Laird et al., 2009). O aumento da produtividade também reduz a necessidade de aplicação de fertilizantes comerciais, reduzindo as emissões de C durante a produção, transporte e aplicação dos mesmos (Qian et al., 2015). Ainda, as emissões de CO<sub>2</sub> podem ser reduzidas devido à adsorção de C orgânico dissolvido na superfície do biocarvão ou devido à formação de agregados no solo, os quais serviriam de proteção contra a decomposição de C (Liang et al., 2010).

O biocarvão também tem sido apontado como um estimulante à redução das emissões de outros gases de efeito estufa, como o CH<sub>4</sub> (Laird et al., 2010a) e o N<sub>2</sub>O (Laird et al., 2010a; Albuquerque et al., 2015). Segundo o IPCC, o CH<sub>4</sub> e o N<sub>2</sub>O possuem, respectivamente, potencial de aquecimento global estimados em 28 e 265 vezes mais que o CO<sub>2</sub> (Myhre et al., 2013), porém, da mesma forma que o CO<sub>2</sub>, trabalhos com CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O e biocarvão ainda são controversos e têm mostrado, em alguns casos, efeitos contrários, sendo necessário mais estudos para elucidar os diferentes mecanismos que regem os processos no solo.

Karhu et al. (2011) verificaram que a aplicação de 9 t ha<sup>-1</sup> de biocarvão, produzidos a 400 °C, em solo de textura média (Finlândia) reduziu a emissão de CH<sub>4</sub> do solo em 96%, porém, não constataram diferenças estatísticas nas emissões de N<sub>2</sub>O e de CO<sub>2</sub> entre os tratamentos controle e com adição de biocarvão. Os autores sugerem que a taxa de aplicação de biocarvão, relativamente baixa, e o estudo realizado a curto prazo (um mês) explicam a observação dos resultados para N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. O aumento da aeração do solo causado pela adição de biocarvão pode explicar a redução da produção e/ou o aumento da oxidação de CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O (Laird et al., 2009; Karhu et al., 2011). Troy et al. (2013), avaliando a presença de biocarvões provenientes de dejetos suíno e madeira, produzidos a 600 °C, na aplicação de dejetos suíno em solo rico em matéria orgânica (5%), não encontraram qualquer efeito do biocarvão nas emissões de CH<sub>4</sub>. Os autores, porém, verificaram aumento da emissão de N<sub>2</sub>O (quando o dejetos suíno foi aplicado) e de CO<sub>2</sub> (com ou sem dejetos suíno aplicado) e justificam o aumento da desnitrificação e da mineralização do C como responsáveis pelas emissões de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, respectivamente. Li et al. (2015) também não encontraram efeitos do biocarvão nas emissões de CH<sub>4</sub>, em solos subtropicais silteosos, com biocarvão de palha de trigo produzido a 400 °C. Em contrapartida, verificaram redução significativa da emissão de N<sub>2</sub>O em 1,7 a 25,4% e redução no potencial global de mudanças climáticas de 89 a 700,5%. A Tabela 3 resume os possíveis impactos do biocarvão na emissão de gases de efeito estufa, de acordo com Laird et al. (2009).

**Tabela 3** Possíveis impactos positivos e negativos do biocarvão na emissão de gás de efeito estufa

Impactos positivos	Impactos negativos
- Aumento de C no solo devido ao aumento da fertilidade do solo	- Aumento da emissão de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> O ainda precisam ser elucidados
- Aumento da produtividade das culturas pode diminuir a quantidade de terras agricultáveis necessárias para a produção de alimentos e aumentar a retirada de CO <sub>2</sub>	- Competição entre produção de alimentos e de biomassa para produção de biocarvão pode aumentar terras cultiváveis em todo o mundo
- Redução de emissão de CO <sub>2</sub> devido ao bio-óleo substituir em parte combustíveis fósseis	
- Redução da emissão de N <sub>2</sub> O e CH <sub>4</sub> devido a melhor aeração do solo	
- Aumento do sequestro de C em solos (C do biocarvão é bastante estável)	
- Redução da emissão de CO <sub>2</sub> devido à diminuição do uso de calcário e fertilizantes	

Fonte: Laird et al. (2009)

## 5.2 Retenção de contaminantes no sistema solo-água

O biocarvão tem se mostrado um material de menor custo para reduzir a biodisponibilidade de contaminantes e atende aos requisitos necessários para ser tão

eficiente quanto alguns carvões ativados adquiridos comercialmente (Carrier et al., 2012).

Trabalhos com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) (Beesley et al., 2010), pesticidas, fármacos e metais pesados (Beesley et al., 2010) em solo e água têm mostrado potencial promissor no uso do biocarvão na remoção desses contaminantes.

Kasozi et al. (2010) acreditam que a natureza da interação entre compostos orgânicos hidrofóbicos e biocarvões ainda não é totalmente compreendida. Ao contrário de modelos de partição que assumem interações homogêneas com a superfície, a sorção não linear apresentada por biocarvões tem sido explicada por mecanismos como aprisionamento físico dentro de nano e microporos ou nas estruturas em camadas do biocarvão. Segundo Chen et al. (2008), uma vez que a fração carbonizada do biocarvão é maior em elevadas temperaturas de pirólise, o particionamento de contaminantes orgânicos na fração não-carbonizada do biocarvão é o principal mecanismo de sorção de biocarvões produzidos a baixas temperaturas (abaixo de 300 °C) enquanto a adsorção na fração carbonizada é o mecanismo dominante em biocarvões produzidos a altas temperaturas (acima de 400 °C).

A literatura tem mostrado que tanto as propriedades do biocarvão, decorrentes da biomassa de origem e processo de produção quanto fatores externos determinarão o processo sortivo entre biocarvões e diferentes contaminantes. Um dos principais fatores envolvendo a remoção de contaminantes orgânicos por biocarvão está relacionado com o aumento da atividade microbiana no solo, o que aumenta a biodegradação dos compostos disponíveis para a microbiota. Características como a hidrofobicidade e a aromaticidade também atuam fortemente na retenção de compostos orgânicos hidrofóbicos, em particular, os aromáticos. Porém, é essencialmente devido à área superficial e microporosidade que o biocarvão tem se mostrado eficaz na sorção e redução da mobilidade dos contaminantes no ambiente (Beesley et al., 2010; Zhao et al., 2013; Jung et al., 2013), o que, por conseguinte, faz com que biocarvões produzidos a temperaturas acima de 400 °C, isto é, com maior área superficial, sejam mais efetivos que biocarvões produzidos a mais baixas temperaturas (Sun et al., 2013; Qian et al., 2015).

A área superficial da maioria dos biocarvões produzidos não é tão alta quanto às de carvão ativado (Qiu et al., 2008), o que pode limitar o seu uso como um bom adsorvente na remoção de contaminantes. Carvões ativados comerciais possuem, tipicamente, área superficial média de 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mas podem variar entre 200 a 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, dependendo do material usado e das condições do processo de produção (Carrier et al., 2012).

Uma alternativa para o aumento da área superficial em biocarvões que tem se mostrado eficaz, é submetê-lo à ativação através de processos físicos e químicos a temperaturas que variam de 600 a 1200 °C, semelhantes aos realizados em carvão ativado (Carrier et al., 2012; Angin et al., 2013; Jung et al., 2013; Qial et al., 2015). Para a ativação do biocarvão, no processo químico, geralmente utiliza-se de agentes químicos, como ZnCl<sub>2</sub>,

KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e no processo físico, utiliza-se de agentes oxidantes como CO<sub>2</sub>, vapor ou ar (Qial et al., 2015). O processo físico, porém, tem a vantagem de ser mais limpo e fácil de controlar. Estudos de Singh et al. (2010) mostraram que além de aumentar a área superficial, o biocarvão produzido a 400 °C e ativado por processo físico (vapor) apresentou mais grupos carboxílicos na superfície que os que não foram ativados, o que portanto, pode auxiliar na retenção de cátions no solo. Em um estudo realizado por Carrier et al. (2012), a área superficial de biocarvões ativados por gás ou calor aumentaram consideravelmente se comparados com o carvão inicial (biocarvão não ativado) e também foi maior com a temperatura de ativação, variando de 291-441 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 561-570 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> após uma hora de ativação a 700 e 800-900 °C, respectivamente. Jung et al. (2013) também encontraram maior área superficial e volume de poros em biocarvões ativados (média de 1.255,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,79 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente) se comparados a carvão ativado comercial (972,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,53 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente). Apesar de se mostrar eficaz, a ativação do biocarvão acarreta em maior valoração final do produto e problemas na disposição dos efluentes, no caso da ativação química, pode ser um dos problemas no processo.

Segundo Qiu et al. (2008) e Qian et al. (2015), a menor área superficial dos biocarvões pode ser contrabalanceada pelo alto número de grupos funcionais oxigenados da superfície de biocarvões, como carboxil, hidroxil e grupamentos fenólicos, que também atuam na retenção dos contaminantes e geralmente apresentam-se em menores conteúdos em carvões ativados. Nesse caso, biocarvões produzidos a menores temperaturas têm se mostrado mais eficazes na retenção dos adsorbatos. Por exemplo, a presença de grupos funcionais negativamente carregados em biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar indicaram ser determinantes no processo de sorção de corantes catiônicos por atração eletrostática (Carrier et al., 2012) e na sorção do fármaco oxitetraciclina (OXT) na presença de metais pesados, através de mecanismos como complexação, ligações metálicas e/ou troca catiônica (Jia et al., 2013). Grupos funcionais na superfície do biocarvão também são relevantes na sorção do antibiótico sulfametaxazole (SMX) quando o pH da solução é ácido, devido à interação através de pontes de hidrogênio entre o fármaco (pK<sub>a</sub> 5,6) e os grupos carboxílicos de superfície (pK<sub>a</sub> 5), ambos ionizados (Yao et al., 2012; Zheng et al., 2013; Lian et al., 2014; Xie et al., 2014). Esse comportamento entre SMX e biocarvões mostra a influência do pH na protonação e deprotonação de grupos funcionais de superfície, que resulta em diferentes cargas no biocarvão (Qiu et al., 2008), e na protonação e deprotonação de compostos orgânicos ionizáveis, como é o caso dos antibióticos, como SMX e OXT e vários outros que ainda não foram estudados em conjunto com o biocarvão.

Além de muito determinar o comportamento de grupos funcionais e compostos orgânicos ionizáveis, o pH também é um fator de estudo na alteração da solubilidade de

poluentes inorgânicos. Beesley et al. (2010) detectaram aumento nas concentrações de arsênio e cobre no solo com a adição de biocarvão. A presença do biocarvão aumentou o pH e os níveis de C orgânico dissolvido no solo, o que ocasionou aumento da solubilidade de As (pH > 7) e maior mobilidade de cobre. As altas concentrações de cobre encontradas no biocarvão utilizado também podem explicar o aumento desse elemento no perfil do solo.

Além do pH (Jung et al., 2013; Jia et al., 2013; Lian et al., 2014; Xie et al., 2014), a presença de minerais (Carrier et al., 2012; Sun et al., 2013; Jia et al., 2013) e o conteúdo de matéria orgânica (Beesley et al., 2010; Xiao et al., 2012; Xie et al., 2014) também pode afetar positiva ou negativamente a sorção de contaminantes por biocarvão. Por exemplo, a sorção tanto da matéria orgânica quanto de minerais pode diminuir a área superficial do biocarvão, através da competição dos sítios ou bloqueio dos poros, atenuando o processo sortivo de diversos contaminantes (Pignatello et al., 2006; Qiu et al., 2009; Kasozi et al., 2010; Xiao et al., 2012).

## **6 Considerações finais e perspectivas de pesquisas futuras**

Resultados recentes nas pesquisas utilizando biocarvão foram acima apresentados, além da revisão sobre os métodos de produção, as propriedades e as principais formas de utilização do biocarvão e as terminologias relacionadas ao tema. De um modo geral, o uso do biocarvão como um produto de alto valor sustentável agregado parece ser favorável, sendo apontado como uma chave importante para a próxima revolução verde. É possível constatar que as tecnologias de produção de biocarvão são amplamente conhecidas e que as pesquisas voltadas à caracterização do biocarvão estão bastante avançadas. Entretanto, no sentido de aproveitar o seu uso para diferentes propósitos, muitos desafios precisam ser contornados.

Verifica-se que as matérias-primas para a produção de biocarvão são inúmeras e facilmente disponíveis, entretanto, alguns autores (Laird et al, 2009; Barrow, 2012) indicam a possibilidade de que a produção de biocarvão enfrente como barreira a competição com a cadeia produtiva de alimentos por matéria prima e solo, principalmente se o mercado enxergar o biocarvão apenas com o viés da lucratividade. Por outro lado, trabalhos de Duku et al. (2011), Singh et al. (2014) e Gwenzi et al. (2015) enfatizam um cenário em que a produção de biocarvão possa se dar a partir da enorme quantia de resíduos urbanos, dejetos de animais e lodo de esgoto na Gana, Austrália e no continente africano, respectivamente. Essa possibilidade também pode ser mais fortemente vislumbrada por outros países, principalmente aqueles de menor extensão territorial que já possuem o processo pirolítico difundido em suas plantas de tratamento.

Na cadeia de geração do biocarvão, também já existem receios de que a produção

pode ser controlada por organizações comerciais que podem falhar ao encontrar formas de tornar o biocarvão um produto amplamente disponível ou a patente do *know-how* pode fazer com que comunidades e produtores mais pobres não tenham acesso adequado à inovação (Barrow, 2012).

No viés agrícola, pesquisas ainda precisam estabelecer qual a forma de aplicação de biocarvão no solo: incorporado, aplicado em superfície, distribuído ao redor da cultura ou entre linhas; se deve ser pulverizado ou enterrado e qual é a granulometria ideal; a frequência e a taxa de aplicação para cada tipo de solo; e como e por quanto tempo o biocarvão pode ser utilizado/ armazenado, de modo que suas características não sejam comprometidas (processo conhecido como *aging*, em inglês) (Laird et al., 2009; Barrow, 2012). Do mesmo modo, é necessário que os experimentos em vasos e laboratórios sejam substituídos por trabalhos de campo (Nelissen et al., 2014). Além disso, se faz necessário determinar um padrão de qualidade e produção confiável de biocarvão. Sem uma pesquisa adequada sobre o seu potencial, seus riscos e as melhores formas de se produzir e aplicá-lo, há chances de que problemas inesperados e falhas possam desencorajar o seu uso futuro (Barrow, 2012).

Pesquisas na área da engenharia são também necessários para desenvolver novos pirolizadores para simultaneamente gerar alta qualidade de produtos energéticos e biocarvão, que demande baixa energia para produção e baixa emissão de poluentes (Laird et al., 2009; Gwenzi et al., 2015). A pirólise é uma alternativa para a produção de bioenergia e tem recebido pouca atenção em alguns países nos últimos anos. Desse modo, a indústria da pirólise depende fortemente da política governamental para se desenvolver (Sohi et al., 2009). Na visão de Laird et al. (2009), se as políticas continuarem sendo voltadas a um sistema de redução de emissão de gases de efeito estufa, a pirólise será bastante competitiva dentre as outras formas de produções de energia. Um desafio voltado à produção de energia, por outro lado, é o aprimoramento de processos para transformar bio-óleo oriundo da queima em combustível para transporte ou outro produto de valor agregado.

A lixiviação de compostos aromáticos como os PAHs, formados durante a pirólise da biomassa, é também uma das preocupações relacionadas ao uso do biocarvão como condicionante de solo e ainda são necessários estudos mais aprofundados sobre o potencial risco da liberação e os métodos de quantificação desses compostos no biocarvão (Kookana et al., 2010; Fabbri et al., 2013). Outros compostos tóxicos, como hidrocarbonetos clorados e dioxinas, além dos metais pesados, também podem ser encontrados no biocarvão, dependendo do processo de produção e da matéria-prima de origem.

Quando o biocarvão for empregado no solo visando a remediação ambiental, existe a hipótese de que a matéria orgânica ou a junção de diferentes moléculas presentes na composição do solo podem bloquear e/ou competir pelos sítios adsorptivos do biocarvão

contestando sua efetividade no controle de contaminantes. Outras lacunas existem quando do uso de biocarvão integrado com o manejo de herbicidas no solo, em que a redução da disponibilidade do herbicida à planta poderia levar a um excesso do seu uso e, conseqüentemente, maiores impactos ambientais a médio e longo prazo através da lixiviação.

No Brasil, as pesquisas sobre biocarvão envolvem essencialmente a Embrapa, desde 2001 (Barrow, 2012). Os principais trabalhos desenvolvidos em território nacional estão focados na produção e na caracterização das propriedades de biocarvões produzidos em território nacional. Existem vários tipos de fontes de biomassa no Brasil que podem ser convertidos em biocarvão: resíduos agroindustriais, coprodutos agrícolas, resíduos florestais, resíduos madeireiros, a porção orgânica de resíduos sólidos municipais e industriais, de águas residuárias e dejetos de animais, de algas e de plantas aquáticas (Laird et al., 2009; Duku et al., 2011; Barrow, 2012). Dada a extensiva produção de biomassa no país, a produção de biocarvão para dar destino aos diversos subprodutos e resíduos urbanos e agroindustriais, parece promissor. Entretanto, informações sobre a dinâmica e o comportamento ambiental e agrônômico do biocarvão em solos brasileiros são ainda bastante escassos. Os trabalhos atualmente disponíveis na literatura, em sua maioria, foram desenvolvidos em condições de clima temperado e as diferenças do clima e solo dos trópicos (maior precipitação e temperatura, solos intemperizados, altos teores de óxido de Fe e Al), podem apresentar expressivas alterações dos estudos já desenvolvidos. Nesse sentido, pode ser que o uso do biocarvão em solos brasileiros apresente maior relevância, contribuindo potencialmente para o mecanismo de troca catiônica. Por outro lado, as maiores temperaturas e precipitações médias podem influenciar na degradação e no processo de *aging* do biocarvão em um menor espaço de tempo. Por fim, é válido enfatizar que o biocarvão, apesar de ter origem tropical através de práticas milenares indígenas, e ser atualmente foco de pesquisas em várias partes do mundo, tem sido relativamente pouco debatido e aproveitado na realidade brasileira.

## Referências

- Albuquerque, J. A.; Monedero, M. A. S.; Roig, A.; Cayuela, M. L. High concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalene, phenanthrene and pyrene) failed to explain biochar's capacity to reduce soil nitrous oxide emissions. *Environmental Pollution*, v. 196, p. 72-77, 2015.
- Angin, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, v. 128, p. 593–597, 2013.
- Antal JR., M.J., Gronli, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003.

Atkinson, C. J.; Fitzgerald, J. D.; Hipps, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review, *Plant Soil*, v. 337, p. 1–18, 2010.

Barrow, C. J. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. *Applied Geography*, v. 34, p. 21-28, 2012.

Beesley, L., Jiménez, E. M.; Eyles, J. L. G. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, v. 158, p. 2282-2287, 2010.

Cantrell, K. B.; Martin, J. H. Stochastic state-space temperature regulation of biochar production. Part II: Application to manure processing via pyrolysis. *J Sci Food Agric.*, v. 92, p. 490-495, 2012.

Carrier M., Hardie, A. G., Uras, U.; Gorgens, J., Knoetze, J. H. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 96, p. 24-32, 2012.

Chan, K. Y.; Zwieten, L. V.; Meszaros, I.; Downie, A.; Joseph, S. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, v. 45, p. 629-634, 2007.

Chen, B.; Zhou, D.; Zhu, L. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures, *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 5137–5143, 2008.

Day, D.; Evans, R. J.; Lee, J. W.; Reicosky, D. Valuable and stable carbon co-product from fossil fuel exhaust scrubbing, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, v. 49 n. 1, p. 352-355, 2004.

Denyes, M.J., Langlois, V.S., Rutter, A., Zeeb, B.A. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to *Cucurbita pepo* and *Eisenia fetida*. *Sci of Total Environ*, v. 437, p. 76-82, 2012.

Domene, X., Mattana, S.; Hanley, K.; Enders, A.; Lehmann, J. Medium-term effects of corn biochar addition on soil biota activities and functions in a temperate soil cropped to corn, *Soil Biology & Biochemistry*, v. 72, p. 152-162, 2014.

Ducey, T. F.; Ippolito, J. A.; Cantrell, K. B.; Novak, J. M.; Lentz, D. Addition of activated switchgrass biochar to an aridic subsoil increases microbial nitrogen cycling gene abundances, *Applied Soil Ecology*, v. 65, p. 65–72, 2013.

Duku, M. H.; Gu, S.; Hagan, E. B. Biochar production potential in Ghana—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 3359-3551, 2011.

El-Nahhal, Y., Safia, J., 2012. Removal of Organic Pollutant from Water by Modified Bentonite, *Pesticides - Recent Trends in Pesticide Residue Assay*, Dr. R.P. Soundararajan (Ed.), InTech. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-recent-trends-in-pesticide-residue-assay/removal-of-organic-pollutant-from-water-by-modified-bentonite>. Acesso em 04 de janeiro de 2015.

Fabbri, D.; Rombolá, A. G.; Torri, C.; Spokas, K. A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil, *Journal of Analytical and Applied*

Pyrolysis, v. 103, p. 60–67, 2013.

Gaskin, J. W.; Harris, S. K.; Das, K. C. das.; Bibens, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*, v. 51, n. 6, p. 2061-2069, 2008.

Gwenzi, W.; Chaukura, N.; Mukome, F. N. D.; Machado, S.; Nyamasoka, B. Biochar production and applications in sub-Saharan Africa: Opportunities, constraints, risks and uncertainties. *Journal of Environmental Management*, v. 150, p. 250-261, 2015.

Ippolito, A., Novak, J. M., Busscher, W. J., Rehrh, D., Watts, D. W. Switchgrass biochar affects two aridisols. *J Environ Qual*, v. 41, p. 1123-1130, 2011.

Jia, M.; Wang, F.; Bian, Y.; Jin, X.; Song, Y.; Kengara, F. O.; Xu, R.; Jiang, X. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*, v. 136, p. 87–93, 2013.

Jung, C.; Park, J.; Lim, K. H.; Park, S.; Heo, J.; Her, N.; Oh, J.; Yun, S.; Yoon, Y. Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 702–710, 2013.

Karhu, K.; Mattila, T.; Bergstrom, I.; Regina, K. Biochar addition to agricultural soil increased CH<sub>4</sub> uptake and water holding capacity - Results from a short-term pilot field study. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 140, p. 309-313, 2011.

Kasozi, G. N., Zimmerman, A.R., Nkedi-Kizza, P., GAO, B. Catechol and Humic Acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (Biochars). *Environ Sci Technol*, v. 44, p. 6189-6195, 2010.

Kim, K. h.; Kim, J. Y.; Cho, T. S.; Choi, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, v. 118, p. 158-162, 2012.

Kookana, R. S. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Australian Journal of Soil Research*, v. 48, p. 627–637, 2010.

Laird, D. A., Fleming, P., Davis, D. D., Horton, R., Wang, B., Karlen, D. L. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, v. 158, p. 443-449, 2010a.

Laird, D. A.; Brwon, R. C; Amonette, J. E; Lehmann, J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioprodu. Bioref.* v. 3, p. 547-562, 2009.

Laird, D. A.; Fleming, P.; Wang, B.; Horton, R.; Karlen, D. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, v. 158, p. 436–44, 2010b.

Lehmann, J.; Gaunt, J.; Rondon, M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems - A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, v. 11, p. 403–427, 2006.

Lehmann, J.; Rilling, M. C.; Thies, J.; Masiello, C. A.; Hockaday, W. C.; Crowley, D. Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 43, p. 1812-1836, 2011.

Li, B.; Fan, C. H.; Zhang, H.; Chen, Z. Z.; Sun, L. Y.; Xiong, Z. Q. Combined effects of nitrogen fertilization and biochar on the net global warming potential, greenhouse gas

intensity and net ecosystem economic budget in intensive vegetable agriculture in southeastern China. *Atmospheric Environment*, v. 100, p. 10-19, 2015.

Lian, F.; Sun, B.; Song, Z.; Zhu, L.; Qi, X.; Xing, B. Physicochemical properties of herb-residue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, v. 248, p. 128-134, 2014.

Liang, B.; Lehman, J.; Solomon, D.; Sohi, S.; Thies, J. E.; Skjemstad, J. O.; Luizão, F. J.; Engelhard, M. H.; Neves, E. G.; Wirick, S. Stability of biomass-derived black carbon in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 6069–6078, 2008.

Liang, B.; Lehmann, J.; Sohi, S. P.; Thies, J. E.; O'Neill, B.; Trujillo, L.; Gaunt, J.; Solomon, D.; Grossman, J.; Neves, E. G.; Luizão, F. J. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. *Organic Geochemistry*, v. 41, n. 2, p. 206-213, 2010.

Linhares, C. R.; Carolina Rodrigues Linhares, Jasmin Lemke, Ruben Aucasse, Daniele Avilez Duó, Roberta Lourenço Zioli, Witold Kwapinski and Etelvino Henrique Novotny. Reproducing the organic matter model of anthropogenic dark earth of Amazonia and testing the ecotoxicity of functionalized charcoal compounds, *Pesq agropec bras, Brasília*, v. 47, n. 5, p. 693-698, 2012.

Lou, L, Liu, F., Yue, Q., Chen, F., Yang, Q., Hu, B., Chen, Y. Influence of humic acid on the sorption of pentachlorophenol by aged sediment amended with rice-straw biochar. *Applied Geochemistry*, v. 33, p. 76-83, 2013.

Major, J.; Lehmann, J.; Rondon, M.; Goodale, C. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology*, v. 16, p. 1366–1379, 2010a.

Major, J.; Rondon, M.; Molina, D.; Riha, S. J.; Lehmann, J. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant Soil*, v. 333, p. 117–128, 2010b.

McBeath, A. V.; Smernik, R. J.; Krull, E. S.; Lehmann, J. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state <sup>13</sup>C NMR study, biomass and bioenergy, v. 60, p. 121-129, 2014.

Mukherjee, A.; Zimmerman, A.R.; Harris, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, v. 163, p. 247-255, 2011.

Myhre, G. D.; Shindell, F.-M.; Bréon, W.; Collins, J.; Fuglestvedt, J.; Huang, D.; Koch, J.-F.; Lamarque, D.; Lee, B.; Mendoza, T.; Nakajima, A.; Robock, G.; Stephens, T.; Takemura and H. Zhang, 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom e New York, NY, USA.

Nelissen, V.; Ruysschaert, G.; Abusi, D. M.; Hose, T. D.; Beuf, K. D.; Barri, B. A.; Cornelis, W.; Boeckx, P. Impact of woody biochar on properties of a sandy loam soil and spring barley during a two-year field experiment. *Europ J Agronomy*, v. 62, p. 65-78, 2015.

Novak, J. M.; Busscher, W. J.; Laird, D. L.; Ahmedna, M.; Watts, D. W.; Niandou, M. A. S. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil, *Soil Science*, v. 174, n. 2, 2009b.

Novak, J. M.; Busscher, W. J.; Watts, D. W.; Laird, M. A.; Ahmedna, M. A.; Niandou, M.A.S. Short-term CO<sub>2</sub> mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandudult. *Geoderma*, v. 154, p. 281–288, 2009b.

Novotny, E. H.; Hayes, M. H. B.; Madari, B. E.; Bonagamba, T. J.; Azevedo, E. R. de.; Souza, A. A. de.; Song, G.; Nogueira, C. M.; Mangrich, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment, *J Braz Chem Soc.*, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.

Patwardhan, P. R. Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis. 2010. Graduate Theses and Dissertations. Paper 11767.

Petter, F. A.; Madari, B. E.; Silva, M. A. S. da; Carneiro, M. A. C. C.; Carvalho, M. T. de M.; Marimon Júnior, B. H.; Pacheco, L. P. Soil fertility and upland rice yield after biochar application in the Cerrado. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v. 47, n. 5, p. 699-706, 2012.

Pignatello, J. J.; Kwon, S.; Lu, Y., 2006. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): attenuation of surface activity by humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, n. 24, p. 7757-7763.

Qian, K.; Kumar, A.; Zhang, H.; Bellmer, D.; Huhnke, R. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1055-1064, 2015.

Qiu, Y.; Cheng, H.; Xu, C.; Sheng, G. D. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption. *Water Research*, v. 42, p. 567-574, 2008.

Qiu, Y.; Xiao, X.; Cheng, H.; Zhou, Z.; Sheng, G. D. Influence of environmental factors on pesticide adsorption by black carbon: pH and model dissolved organic matter. *Environ Sci Technol.*, v. 43, n. 13, p. 4973–4978, 2009.

Quilliam, R. S.; Marsden, K. A.; Gertler, C.; Rousk, J.; DeLuca, T. H.; Jones, D. L. Nutrient dynamics, microbial growth and weed emergence in biochar amended soil are influenced by time since application and reapplication rate, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 158, p. 192–199, 2012.

Ramos, A. L. D.; Marques, J. J.; Santos, V. dos. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia gtl e perspectivas para o Brasil. *Quimica Nova*, v. 34, n. 10, p. 1704-1716, 2011.

Roberts, K. G.; Gloy, B. A.; Joseph, S.; Norman, R.; Scott, N. R. Lehmann, J. Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environ Sci Technol.*, v. 44, p. 827–833, 2010.

Schneider, M. P. W.; Lehmann, J.; Schmidt, M. W. I. Charcoal quality does not change over a century in a tropical agro-ecosystem. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 43, p. 1992-1994, 2011.

Singh, B.; Singh, B. P.; Cowie, A. L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, v. 48, p. 516-525, 2010.

Singh, B.; Macdonald, L. M.; Kookana, R. S.; van Zwieten L.; Butler G.; Joseph, S.; Weatherley, A.; Kaudal, B. B.; Regan, A.; Cattle, J.; Dijkstra, F.; Boersma, M.; Kimber, S.; Keith, A.; Esfandbod, M. Opportunities and constraints for biochar technology in Australian agriculture: looking beyond carbon sequestration. *Soil Research*, v. 52, n. 8, p. 739-750, 2014.

- Smith, J. L.; Collins, H. P.; Bailey, V. L. The effect of young biochar on soil respiration *Soil Biology and Biochemistry*, v. 42, p. 2345-2347, 2010.
- Sohi, S.; Loez-Capel, E.; Krull, E.; Bol, R. Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs. CSIRO Land and Water Science Report 05/09, 2009. 64 p.
- Sun, K.; Kang, M.; Zhang, Z.; Jin, J.; Wang, Z.; Pan, Z.; Xu, D.; Wu, F.; Xing, B. Impact of deasing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene. *Environ Sci Technol.*, v. 47, p. 11273-11481, 2013.
- Sun, Y.; Gao, B.; Yao, Y.; Fang, J.; Zhang, M.; Zhou, Y.; Chen, H.; Yang, L. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*, v. 240, p. 574–578, 2014.
- Taylor, C. E.; Baltrus, J. P.; Driscoll, D. Fischer-Tropsch Fuels. The Energy Lab. US. Department of Energy, 2011.
- Teixeira, W. G.; Kern, D. C.; Madari, B. E.; Lima, H. N.; Woods, W. As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. 420p.
- Troy, S. M.; Lawlor, P. G.; Flynn, C. J. O', Healy, M. G. Impact of biochar addition to soil on greenhouse gas emissions following pig manure application, *Soil Biology & Biochemistry*, v. 60, p. 173-181, 2013 .
- Warnock, D. D.; Lehmann, J.; Kuyper, T. W.; Rilling, M. C. Mycorrhizal responses to biochar in soil - concepts and mechanisms. *Plant Soil*, v. 300, p. 9-20, 2007.
- Xiao, X., Li, F., Huang, J., Sheng, G. D.; Qiu, Y. Reduced adsorption of propanil to black carbon: effect of dissolved organic matter loading mode and molecule size. *Environ. Toxicology and Chem.*, v. 31, n.6, p. 1187–1193, 2012.
- Xie, M.; Chen, W.; Xu, Z.; Zheng, S.; Zhu, D. Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. *Environmental Pollution*, v. 186, p. 187-194, 2014.
- Yao, Y.; Gao, B.; Zhang, M.; Inyang, M.; Zimmerman, A. R. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*, v. 89, p. 1467-1471, 2012.
- Zhao, L.; Cao, X.; Masek, O., Zimmerman, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures, *Journal of Hazardous Materials*, v. 256-257, p. 1-9, 2013.
- Zheng, H.; Wang, Z.; Zhao, J.; Herbert, S.; Xing, B. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. *Environmental Pollution*, v. 181, p. 60-67, 2013.
- Zimmerman, A. R. Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratory-Produced Black Carbon (Biochar). *Environ Sci Technol*, v. 44, p. 1295–1301, 2010.
- Zwieten, L. V.; Kimber, S.; Morris, S.; Chan, K. Y.; Downie, A.; Rust, J.; Joseph, S.; Cowie, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant Soil*, v. 327, p. 235–246, 2010.

## ARTIGO 2 - Adsorção de carbamazepina e lincomicina por biocarvões derivados de pimenta brasileira e bagaço de cana-de-açúcar

### Resumo

O biocarvão é comumente produzido pelo aquecimento da biomassa na ausência ou em baixas concentrações de oxigênio e suas aplicações potenciais incluem a agricultura, a mitigação das emissões de gases de efeito de estufa, a remediação ambiental e o fornecimento de energia. O objetivo deste estudo foi investigar a adsorção de fármacos carbamazepina (CBZ) e lincomicina (LMC), comumente encontrados em amostras ambientais, por biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e pimenta brasileira a 300, 450 e 600 °C. Objetivou-se também analisar o efeito do pH na adsorção de um fármaco neutro (CBZ) e outro facilmente ionizável (LMC). Ensaios em bateladas utilizando isotermas de adsorção de Freundlich foram construídos e as concentrações de fármacos foram analisadas em cromatografia líquida com detecção de massa. Os biocarvões que apresentaram maior potencial de adsorção foram escolhidos para ensaios de adsorção em diferentes pH. Os coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) dos biocarvões variaram de 89 - 98.767 L kg<sup>-1</sup> para CBZ e 26 - 134.049 L Kg<sup>-1</sup> para LMC. Não houve diferença na adsorção de CBZ e LMC no biocarvão produzido a 600 °C (BG600) comparando-se os pH 6 e 10,1. Porém, a adsorção de LMC no biocarvão produzido a 300 °C (BG300) decresceu a medida que o pH aumentou, indicando que a LMC se liga nos grupamentos superficiais do biocarvão mais prontamente quando se comporta como espécie catiônica (pH ácido). A CBZ foi mais sorvida do que LMC, uma vez que é um composto mais hidrofóbico e interage mais fortemente com a estrutura hidrofóbica e aromática dos biocarvões. Foi possível constatar que os fármacos CBZ e LMC competem entre si pelos mesmos sítios sortivos do biocarvão, independente da variação do pH da solução. A partir deste estudo, sugere-se que em biocarvões produzidos a relativas baixas temperaturas, os grupos funcionais carregados negativamente, contendo oxigênio, podem funcionar como sítios sortivos específicos da LMC, enquanto a superfície hidrofóbica do biocarvão seria o sítio de adsorção para CBZ.

**Palavras-chaves:** pirólise, isotermas de Freundlich, constante de ionização, grupos funcionais de superfície.

### 1 Introdução

O biocarvão é produzido a partir da pirólise da matéria orgânica sob baixas concentrações de oxigênio e relativas baixas temperaturas (em média até 700 °C). Trata-se de uma tentativa de recriar a terra preta do índio encontrada em solos às margens de rios nas regiões da Bacia Amazônica (Teixeira et al., 2009). A cor escura do biocarvão é devido ao resíduo de carvão oriundo de fogueiras domésticas e queimadas de material vegetal da camada superficial de solos agricultáveis dos amazonenses pré-históricos (Laird et al., 2009; Barrow, 2012).

O biocarvão tem sido foco de estudos nos mais diversos países devido ao seu baixo custo de produção e ampla utilidade agrônômica e ambiental. Primeiramente, o biocarvão possui alta capacidade de troca catiônica (CTC) que pode aumentar a disponibilidade de nutrientes em solos e aumentar a produtividade das culturas através da

redução da lixiviação (Chan et al., 2007; Laird et al., 2009; Laird et al., 2010). Outras melhorias no solo relacionadas com a adição de biocarvão são o aumento da matéria orgânica e da abundância microbiana (Ducey et al., 2013) e das propriedades físicas do solo, como o controle da porosidade, da densidade, resistência à tração e aumento na capacidade de campo (Chan et al., 2007; Karhu et al., 2011). Além disso, o biocarvão tem potencial para reduzir o pH e armazenar C em solos, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas globais, devido a sua alta recalcitrância (Laird et al., 2009; Barrow, 2012). E por fim, quando aplicado no solo ou usado em estações de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE), o biocarvão pode também ser uma forma econômica de controlar a liberação de poluentes orgânicos persistentes, compostos orgânicos com baixa solubilidade em água e outras substâncias que são difíceis de degradar através de processos químicos, físicos e biológicos (Cao et al., 2009).

O mecanismo de sorção é influenciado pela presença de grupos funcionais, estrutura química específica, constituição (matéria orgânica ou minerais) e cargas presentes na superfície do adsorvente, além do pH da solução e especiação do composto na solução (Wang et al., 2011), dentre outras condicionantes ambientais que acabam por determinar o risco e o comportamento de contaminantes no ambiente. Yao et al. (2012) demonstraram que a habilidade de biocarvões de remover contaminantes depende das características do próprio biocarvão e do composto a ser removido. De acordo com Kim et al. (2012), a formação de estruturas aromáticas do biocarvão começa a partir de 300 °C e o aumento da temperatura de pirólise leva à formação de estruturas aromáticas fortemente ordenadas que influenciam no processo de sorção. Por outro lado, baixas temperaturas de produção de biocarvão produzem um material parcialmente carbonizado, com maiores valores de CTC e concentrações de grupos ácidos funcionais que também podem ter efeito positivo na sorção de alguns compostos (Mukherjee et al., 2011).

Além disso, dependendo do pH da solução, a protonação e a deprotonação de grupos funcionais resultam em diferentes cargas na superfície dos biocarvões (Qiu et al., 2008) e também determina a protonação e a deprotonação de compostos orgânicos dissociáveis (Qiu et al., 2009). A deprotonação da molécula hidroxila do herbicida bromoxinil, quando o pH da solução foi maior que a constante de ionização do herbicida ( $\text{pH} > \text{pK}_a$  de 4,06), acarretou na redução da sorção do herbicida por cargas positivas presentes na superfície de argilas (El-Nahhal e Safia, 2012). Vários autores já estudaram o comportamento da sulfametaxazole (SMX) em biocarvão, mostrando que em pH acima de 7, a espécie aniônica do antibiótico prevalece, ligando-se mais fortemente com biocarvões produzidos a baixas temperaturas (carregados negativamente) através de pontes de hidrogênio (Yao et al., 2012; Zheng et al., 2013).

Os fármacos, atualmente, representam um tipo/ classe de contaminantes orgânicos encontrados em níveis traços no ambiente. Eles são comumente utilizados para controlar vários tipos de doenças e a administração crônica ao longo das últimas décadas acarretou em altas taxas de produções mundiais. A maioria dos fármacos não é totalmente metabolizada no organismo, de modo que são excretados pela urina/ fezes e liberados pelos efluentes até mesmo após passagem por estações de tratamento de níveis terciários (Kemper, 2008; Chang et al., 2010). Assim, esses compostos podem entrar no ambiente por meio da aplicação direta de resíduos animais e urbanos nos solos e/ ou pela descarga, em corpos d'água, de efluentes tratados e/ou não tratados eficazmente. É de grande importância compreender o destino e transporte de fármacos no ambiente e a sorção pelo biocarvão pode ser um processo chave para o controle da liberação desses compostos. Uma variedade de fármacos, entretanto, possui grupos funcionais iônicos e/ou polares que pode desenvolver múltiplos mecanismos de interações com o bioarvão, através de processos como troca catiônica, sorção hidrofóbica, etc. (Wang et al., 2009; Wang et al., 2011). Desse modo, é primordial compreender os mecanismos, a natureza da interação e as características dos biocarvões e dos contaminantes que regem tais processos.

Dois dos mais frequentes fármacos detectados no meio ambiente são carbamazepina (CBZ) e lincomicina (LMC). A CBZ é uma droga anticonvulsiva, de primeira geração, que tem sido usada em humanos em todo o mundo por mais de 40 anos. Possui tempo de meia-vida de 328 dias e é classificada como um composto orgânico altamente persistente no ambiente (Tixier et al., 2003). Concentrações de CBZ (até  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram encontradas em águas residuárias (Ferrari et al., 2003), solos (até aproximadamente  $6 \text{ ng L}^{-1}$ ) (Grossberger et al., 2014), água subterrânea (até  $0,57 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Ternes et al., 2007) e água potável (Kosjek et al., 2009). Grossberger et al. (2014) destacou o potencial de acumulação de alguns fármacos, incluindo CBZ, em solos irrigados com águas residuárias. Os autores indicaram que, por ser um composto recalcitrante e não biodegradável nos solos, deve ser priorizada como um poluente de preocupação emergente.

A LMC, por sua vez, é um antimicrobiano que atua na inibição da síntese proteica bacteriana e é geralmente administrada em rações animais para ajudar a prevenir e controlar diarreia em leitões recém-nascidos (Kuchta and Cessna, 2009). A LMC, porém, entra no ambiente como resultado do uso humano e veterinário, tendo sido encontrada em águas residuárias e dejetos de animais (Campagnolo et al., 2002; Kuchta and Cessna, 2009). Trata-se de uma base orgânica, com  $\text{pK}_a$  igual a 7,6, isto é, manifesta-se como espécie neutra ( $\text{LMC}^0$ ) ou catiônica ( $\text{LMC}^+$ ) no ambiente e a relação  $\text{pH-pK}_a$  determina a sua especiação. Apesar de alguns estudos focarem na interação entre LMC e solos, pouco se sabe sobre a adsorção e a transformação da LMC em biocarvões.

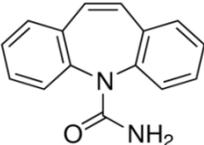
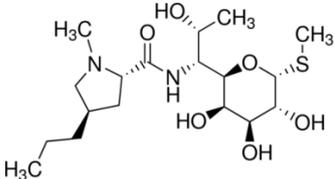
Desse modo, o objetivo desse estudo foi investigar a adsorção de CBZ e LMC por biocarvões sob a influência de características superficiais do biocarvão e fatores ambientais, incluindo pH e competição sortiva entre CBZ e LMC. Esses fármacos foram selecionados como compostos modelos porque apresentam diferentes características de ionização e podem agir de diferentes formas em decorrência disso. As seis amostras de biocarvões utilizadas nesse estudo, produzidas a partir de dois diferentes materiais de origem e três diferentes temperaturas de pirólise, apresentaram diferentes propriedades de superfície (ex. área superficial e funcionalidade).

## 2 Material e Métodos

### 2.1 Reagentes

A carbamazepina (CBZ), com pureza acima de 98%, e a lincomicina (LMC), com pureza de 99%, foram adquiridas pela Sigma Aldrich Corporation (St. Louis, MO). A estrutura química e outras propriedades dos compostos são mostradas na Tabela 1. Ácido fórmico, metanol, ácido heptafluorobutírico (HFBA) e acetato de amônio ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) foram adquiridos pela Fisher Scientific. Foi utilizado água mili-Q (Milipore Co) e as soluções de trabalho foram preparadas diluindo a solução estoque ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água.

**Tabela 1** Estrutura e propriedades da carbamazepina (CBZ) e lincomicina (LMC)

Fármaco	Estrutura	PM	$S_w$	$\text{Log } k_{ow}$	$\text{pK}_a$
CBZ <sup>a</sup>		236,3	112	2,25	1 e 13,9
LMC <sup>b</sup>		443	927	0,56	7,6

<sup>a</sup> Dados retirados de Zhang et al. (2010)

<sup>b</sup> Dados retirados de Andreozzi et al. (2006)

PM é peso molecular em  $\text{g mol}^{-1}$

$S_w$  é solubilidade em água em  $\text{mg L}^{-1}$

$\text{Log } k_{ow}$  é o logaritmo da constante de octanol-água

$\text{pK}_a$  é a constante de ionização

## 2.2 Caracterização dos biocarvões

Um total de seis amostras de biocarvão foi produzido a partir da biomassa de pimenta brasileira (BP) e bagaço de cana-de-açúcar (BG). A espécie de BP é a *Schinus terebinthifolius* Raddi, da família Anacardiaceae, árvore nativa da América do Sul e conhecida no Brasil, popularmente, como aroeira-vermelha ou aroeira-pimenteira. Trata-se de uma espécie invasora, de difícil controle, nos Estados Unidos e em outros países e continentes (Liao et al., 2013). A biomassa oriunda da cana-de-açúcar, da Família Poaceae, foi escolhida por ser apontada como um importante resíduo agroindustrial. Segundo Hofsetz e Silva (2012), o bagaço representa cerca de 30% dos resíduos gerados no processo de produção de açúcar e álcool. Mesmo que o bagaço de cana-de-açúcar seja atualmente utilizado para a produção de etanol de segunda geração, a queima para produção de biocarvão pode também ser uma outra opção viável para esse resíduo (Maia, 2011; Yao et al., 2012).

A biomassa original foi convertida a biocarvão através de pirólise lenta, dentro de um forno (Marca Olympic, Modelo 1823HE), com N<sub>2</sub> a temperaturas de 300, 450 e 600 °C (Yao et al., 2011). Os biocarvões foram então preparados segundo metodologia descrita em estudos prévios (Yao et al., 2011; Yao et al., 2012): as amostras foram peneiradas em fração de 0,5-1 mm, lavadas com água deionizada várias vezes objetivando a remoção de impurezas (cinzas) e secas em forno a 80 °C. Novamente, os biocarvões foram triturados e peneiradas objetivando obter uma granulometria uniforme entre 0,25-0,5 mm antes dos ensaios de adsorção. As amostras foram abreviadas e referenciadas como BP e BG, representando pimenta brasileira e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente, seguido da temperatura de pirólise: BP300 e BG300, para os produzidos a 300 °C; BP450 e BG450, para os produzidos a 450 °C; e BP600 e BG600, para os biocarvões produzidos a 600 °C.

Para a caracterização dos biocarvões, o pH foi medido usando uma proporção de água deionizada e massa de biocarvão de 1:10 (água:biocarvão) seguida por rotação a 50 rpm por 24h, para obter completa homogeneização da amostra, e tempo de equilíbrio de mais 24h antes da medição com pHmetro (Fisher Scientific Accumet Basic AB15). As análises de C, H e N foram determinadas através de um analisador elementar (Carbo-Erba NA-1500), por combustão catalisada a alta temperatura, seguido de detecção infravermelha dos gases CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> para C, H e N, respectivamente. Os minerais foram determinados usando método de digestão ácida seguida de análise por espectroscopia de emissão atômica acoplado com plasma indutivo (ICP-AES) e a área superficial específica (ASE) dos biocarvões foi determinada em equipamento Micromeritics Autosorb1 (Micromeritics Instrument Corp., USA), por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando N<sub>2</sub> como adsorvente (BET-N<sub>2</sub>) a 77 K (Yao et al., 2012). A acidez total foi detectada por

equilíbrio com  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sob agitação em *shaker* por 24 hs. Na sequência, as amostras foram filtradas, lavadas e tituladas com HCl até pH 8.4 (Schnitzer e Gupta, 1965).

### 2.3 Ensaio de adsorção

As isotermas de adsorção de CBZ e LMC pelos biocarvões foram determinadas usando o método de equilíbrio em batelada. Testes preliminares foram realizados objetivando determinar a melhor relação sólido:líquido, a fim de obter 70-30% da concentração inicial nos tubos após o equilíbrio entre os fármacos e os biocarvões. Foram pesadas de 10-100 mg de biocarvão (Tabela 2) nos tubos de centrifuga, adicionados 10 mL de água e deixados por 24 hs em rotador orbital a 20 rpm em temperatura ambiente ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ), objetivando obter completa homogeneização das amostras. Posteriormente, 15 mL de soluções de CBZ e LMC, previamente preparadas, foram adicionadas nos tubos para que a concentração inicial fosse em torno de 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,2, 1,8, 2,0 e 2,5  $\text{mg L}^{-1}$ . Os tubos foram colocados no rotador orbital por mais 24 hs, de acordo com testes preliminares que indicaram que o equilíbrio era atingido em até 24 hs. Posteriormente, os tubos foram centrifugados por 1h a 3500 rpm e 2 mL do material sobrenadante foi removido, passado por papel filtro de 0,22  $\mu\text{m}$  e analisado por Cromatografia Líquida. Cada tratamento teve duas repetições e as médias foram utilizadas. O controle experimental consistiu de soluções iniciais de CBZ e LMC sem o biocarvão.

Dois biocarvões (BG300 e BG600) que apresentaram boa capacidade de adsorção foram selecionados para comparação no ensaio variando o pH. Soluções de 0,01 M de HCl e NaOH foram utilizados para controlar o pH inicial da solução com o objetivo de atingir o pH final de 6 e 10. Para o ensaio de adsorção competitiva, a solução estoque e as soluções diluídas consistiram de CBZ e LMC combinadas em uma razão molar de 1:1.

**Tabela 2** Razão sólido:líquido (mg:mL) utilizada nos ensaios de adsorção de biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar (BG) e pimenta brasileira (BP) a 300, 450 e 600  $^\circ\text{C}$  com CBZ

Fármaco	BG300	BG450	BG600	BP300	BP450	BP600
CBZ	25:25	30:25	25:25	100:25	30:25	10:25
LMC	25:25	30:25	25:25	100:25	30:25	10:25

Considerou-se a quantidade de CBZ e LMC sorvida como sendo a diferença entre a concentração inicial ( $C_i$ ) dos fármacos em solução e a concentração presente na solução depois de decorrido o tempo de equilíbrio (24 hs) ( $C_e$ ). Os valores foram ajustados à equação de Freundlich (Eq. 1):

$$q = K_F C_e^n \quad (\text{Eq.1})$$

em que  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do fármaco na solução de equilíbrio,  $q$  ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) é a concentração sorvida do fármaco por massa de biocarvão,  $K_F$  e  $n$  são os coeficientes de adsorção de Freundlich e o coeficiente de linearidade do isoterma, respectivamente. Uma vez que os valores de  $K_F$  não são diretamente comparáveis, a não ser que o valor de  $n$  seja o mesmo para os diferentes tratamentos (Pignatello et al., 2006), calculou-se o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) ( $\text{L Kg}^{-1}$ ), segundo a Eq. 2 abaixo:

$$K_d = q / C_w = K_F C_e^{n-1} \quad (\text{Eq. 2})$$

## 2.4 Análise dos fármacos

As concentrações de CBZ e LMC na solução foram detectadas por Cromatografia Líquida de alta eficiência, com coluna C18 (50 x 2 mm, 5 $\mu\text{m}$ ) e detector massa (LC-MS/MS). O fluxo foi de 0,35  $\text{mL min}^{-1}$  e a fase binária móvel utilizada contendo solução A (95% água e 5% metanol) e solução B (95% metanol e 5% água) foram combinadas com 2  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  e 20  $\text{mmol L}^{-1}$  de HFBA. O gradiente da fase móvel foi programado da seguinte forma: de 0 a 1,0 min para 5% da solução B; de 1,0 para 4,0 min a solução B aumentou linearmente para 75%; de 4 para 5,5 min a solução B aumentou para 90%; de 5,5 para 6,0 min a solução B diminuiu para 5% e foi mantida até 7,0 min. A CBZ foi quantificada utilizando o modo de monitoramento por reação múltipla com um precursor/ produto de transição de 237,1/194,3 enquanto para LMC foi utilizada 407,2/ 126,2. O volume de injeção para ambos os fármacos foi de 10  $\mu\text{L}$ . Os padrões dos fármacos (0,010-2,5  $\text{mg L}^{-1}$ ) foram empregados para estabelecer a curva de calibração e as concentrações foram calculadas a partir da integração das áreas dos picos. Os limites de detecção de CBZ e LMC foram de 0,01 e 0,04  $\mu\text{g L}^{-1}$  e os limites de quantificação de 0,04 e 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Propriedades dos biocarvões

De acordo com a Tabela 3, as ASE mensuradas pelo método BET- $\text{N}_2$  mostraram que os biocarvões produzidos a 300  $^\circ\text{C}$  e 450  $^\circ\text{C}$  tiveram as menores ASE - 0,7, 5,2, 15,3 e 81,1  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  respectivamente para BP450, BG300, BG450 e BP300 - se comparados com os biocarvões produzidos a 600  $^\circ\text{C}$ , cujas ASE aumentaram consideravelmente - 557,4 e 234,7  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  respectivamente para BG600 e BP600 - e, inclusive, se mostraram acima do que a literatura vem apresentando para biocarvões produzidos a altas temperaturas (Kim et al., 2012; Ippolito et al., 2012; Lian et al., 2014). Esses resultados corroboram com dados de

vários autores, que encontraram maiores valores de ASE para biocarvões produzidos a elevadas temperaturas de pirólise (Antal e Gronli, 2003; Ippolito et al., 2012; Kim et al., 2012).

Altos valores de pH para o biocarvão podem ser úteis na redução da acidez do solo, de modo que BG450, BG600 e BP600, com pH mais alcalinos (9,6, 9,8 e 10,1, respectivamente), podem ser melhor utilizados com esse viés. A literatura sugere que o aumento do pH em biocarvões é devido à perda progressiva de grupos funcionais na superfície do biocarvão, o que pode ser comprovado pela análise da acidez total e menores valores de pH encontrados para os biocarvões produzidos a 300 °C (Tabela 3).

Biocarvões produzidos a relativas baixas temperaturas (300 °C) apresentam mais unidades aromáticas de grupos alquilas, com uma variedade de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como hidroxil, carboxil, fenol, éter e lactona como resultado da quebra da celulose, o componente dominante da biomassa. À medida que a temperatura de pirólise aumenta, esses grupos funcionais são gradualmente perdidos (Antal and Grolin, 2003; Mukherjee et al., 2011), reduzindo a acidez total e influenciando nos valores de pH dos biocarvões.

Todas as amostras de biocarvões utilizadas nesse estudo foram ricas nos teores de C, cuja variação foi de 69,5-78,6%. Os conteúdos de O e H foram maiores para os biocarvões produzidos a 300 °C devido a maior presença de grupos funcionais na superfície contendo O (Qiu et al., 2008), que contribuem, novamente, para os valores de pH das amostras. Esses resultados são manifestados novamente pela análise de acidez total, em que as amostras produzidas a 300 °C apresentaram resultados mais expressivos.

Em geral, os biocarvões produzidos a partir de BG apresentaram mais do que três vezes a concentração de Al (0,1%) encontrada em biocarvões produzidos a partir de BP (0,03%) e as diferentes concentrações de N nos biocarvões também pareceram estar mais relacionadas com o tipo de biomassa de origem do que com a temperatura de pirólise, pois foram mais altos para BG. A análise elementar de minerais mostrou que todas as amostras de biocarvões tiveram, relativamente, baixas concentrações de P e de metais em geral, apesar de que as maiores temperaturas de pirólise apresentaram maiores concentrações de P, Ca, Mg e Fe.

**Tabela 3** Propriedades dos biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar (BG) e pimenta brasileira (BP) a 300, 450 e 600 °C

Biocarvão	Produção %	ASE m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	AT	pH	Composição química (%)											
					C	H	O	N	P	K	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Al
BG300	33,4	5,2	3,489	7,2	69,5	4,2	24,5	0,9	0,05	0,27	0,46	0,14	0,01	ND	0,02	0,10
BG450	28,0	15,3	0,880	9,6	78,6	3,5	15,5	0,9	0,07	0,25	0,83	0,18	0,01	ND	0,06	0,11
BG600	26,5	557,4	0,675	9,8	76,5	2,9	18,3	0,8	0,08	0,15	0,91	0,21	0,01	ND	0,05	0,11
BP300	51,5	81,1	4,682	6,2	59,3	5,2	34,1	0,3	0,03	0,10	0,73	0,12	0,01	ND	0,04	0,03
BP450	32,0	0,7	0,987	7,4	75,6	3,6	17,2	0,3	0,07	0,25	1,32	0,23	ND	ND	0,05	0,03
BP600	28,9	234,7	1,825	10,1	77,0	2,2	17,7	0,1	0,09	0,12	1,81	0,29	ND	ND	0,08	0,03

Produção do biocarvão foi determinada por balanço de massas

ASE é área superficial específica

AT é acidez total, em m<sub>eq</sub> de AT g<sup>-1</sup> de MO

ND significa que não foram detectados elementos nas análises

### 3.2 Adsorção de carbamazepina e licomicina em pH natural

As isotermas de adsorção de Freundlich para os seis biocarvões são mostradas na Figura 1 e os parâmetros correspondentes são listados na Tabela 4. As isotermas foram plotadas em função da concentração dos fármacos adsorvidos ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) pela concentração dos fármacos na fase aquosa, após atingido o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Os dados foram bem ajustados pela equação de Freundlich, com curvaturas não lineares e côncavas para o eixo das abscissas (fase aquosa), principalmente para os biocarvões produzidos a altas temperaturas (450 e 600 °C).

Todos os biocarvões testados mostraram habilidade para remover tanto CBZ quanto LMC, apesar de a adsorção ter sido influenciada pelos fatores biomassa, hidrofobicidade do fármaco e temperatura de pirólise. Os biocarvões apresentaram capacidades de adsorção semelhantes para ambos os fármacos, com exceção de BP450, que apresentou maior adsorção que BG300 para LMC. A adsorção de CBZ seguiu a ordem  $\text{BG600} > \text{BG450} > \text{BP600} > \text{BG300} > \text{BP450} > \text{BP300}$  e para LMC seguiu a ordem  $\text{BG600} > \text{BG450} > \text{BP600} > \text{BP450} > \text{BG300} > \text{BP300}$ . Os coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) dos biocarvões variaram de 89 - 98.767  $\text{L kg}^{-1}$  para CBZ e 26 - 134.049  $\text{L Kg}^{-1}$  para LMC. Williams et al. (2011) encontraram valores de  $K_d$  de CBZ em solos franco-limosos (> 32% de silte) que variaram de 14,7 a 22,7  $\text{L Kg}^{-1}$ . Os valores de  $K_d$  encontrados no presente estudo foram maiores do que os valores de  $K_d$  para CBZ em solos, sugerindo que os biocarvões podem reduzir fortemente a mobilidade desses fármacos quando adicionados na matriz do solo (Navon et al., 2011; Williams et al., 2014).

Valores mais altos de  $n$  foram encontrados em biocarvões produzidos a 300 °C (Tabela 4) indicando maior linearidade nessas isotermas, o que se deve provavelmente à maior porção orgânica presente em biocarvões produzidos a menores temperaturas de pirólise (Denyes et al., 2012) ou à superfície mais homogênea/ menos complexa desses biocarvões, comparados com os produzidos a maiores temperaturas (Kasozi et al., 2010). Valores de  $K_F$  foram maiores para biocarvões produzidos a 450 e 600 °C e menores para biocarvões produzidos a 300 °C, em acordo com os valores de  $K_d$ .

Os biocarvões produzidos a 600 °C mostraram maior habilidade de adsorção que os produzidos a 450 e 300 °C. Como os biocarvões produzidos a maiores temperaturas de pirólise resultam em maiores ASE, a adsorção de moléculas orgânicas pode ser maior (Antal e Gronli, 2003; Mukherjee, 2011; Ippolito et al., 2011). Por outro lado, Yao et al. (2012) verificaram maior adsorção para o antibiótico SMX em biocarvões produzidos a 450 °C do que 600 °C, sugerindo que a presença de grupos funcionais na superfície, presentes em maiores concentrações na temperatura de 450 °C, foi mais importante na adsorção de SMX. Os resultados de Yao et al. (2012) contrastaram com os encontrados no presente trabalho, que mostram que a ASE do biocarvão é uma propriedade mais determinante na adsorção

de CBZ e LMC do que grupos funcionais de superfície, encontrados em maiores concentrações nos biocarvões produzidos a 300 °C. Esses resultados indicam, portanto, que a adsorção dos fármacos CBZ e LMC nos biocarvões pode ser resultado da adsorção relativamente fraca e mais linear na matéria orgânica amorfa encontrada em biocarvões produzidos a 300 °C e a adsorção mais forte e não linear na superfície de biocarvões encontrado em biocarvões produzidos a 450 e 600 °C (Denyes et al., 2012).

**Tabela 4** Valores de  $K_d$  ( $L\ Kg^{-1}$ ) e parâmetros ajustados de Freundlich para carbamazepina (CBZ) e lincomicina (LMC) nas diferentes condições que esse estudo foi realizado (pH natural, ácido e básico e em adsorção competitiva)

Fármaco	Biocarvão	pH	$K_d$	$K_F$	n	$R^2$
CBZ	BP300	7,2	89-221	2,94	0,711	0,988
CBZ	BP450	7,4	153-937	4,18	0,403	0,917
CBZ	BP600	10,1	298-1.603	4,44	0,400	0,951
CBZ	BG300	7,2	255-1.667	4,35	0,416	0,959
CBZ	BG300	6,0	144-536	3,72	0,527	0,904
CBZ	BG300	10,0	86-373	3,60	0,509	0,952
CBZ	BG450	9,6	1.248-34.392	5,12	0,331	0,963
CBZ	BG600	10,1	1.165-98.767	5,44	0,228	0,951
CBZ	BG600	6,0	857-126.265	5,52	0,206	0,877
CBZ com LMC	BG600	10,1	655-27.778	5,06	0,301	0,975
CBZ com LMC	BG600	6,0	538-10.550	5,03	0,272	0,935
LMC	BP300	7,2	26-46	1,95	0,845	0,971
LMC	BP450	7,4	115-441	3,01	0,720	0,963
LMC	BP600	10,1	225-3.706	4,85	0,275	0,941
LMC	BG300	7,2	70-246	3,29	0,571	0,959
LMC	BG300	6,0	148-484	3,34	0,650	0,958
LMC	BG300	10,0	52-266	2,97	0,660	0,591
LMC	BG450	9,6	659-8.561	4,80	0,371	0,984
LMC	BG600	10,1	872-134.049	5,38	0,235	0,941
LMC	BG600	6,0	1.069-69.325	5,30	0,265	0,979
LMC com CBZ	BG600	10,1	428-57.058	5,26	0,199	0,935
LMC com CBZ	BG600	6,0	378-45.461	5,30	0,163	0,848

Ainda, os valores de  $K_d$  foram muito maiores para CBZ do que LMC, com exceção para BG600 e BP600 quando o coeficiente foi maior para LMC nas menores concentrações dos fármacos em solução aquosa ( $0,1\ mg\ L^{-1}$ ): os valores de  $K_d$  para CBZ alcançaram 98.767 e 1.603  $L\ Kg^{-1}$  enquanto os valores de  $K_d$  para LMC atingiram 134,049 e 3,705  $L\ Kg^{-1}$  para BG600 e BP600, respectivamente. Esse resultado pode ser explicado, provavelmente, devido ao menor valor de  $S_w$  e maior  $K_{ow}$  da CBZ se comparado com os da LMC (Tabela 1) (Wang et al., 2014). A maior incompatibilidade de CBZ com água (hidrofobicidade) provavelmente é uma força motriz que influencia a maior adsorção do fármaco na fase orgânica do adsorvente (centros hidrofóbicos de moléculas orgânicas) ou em minerais. Além disso, Wang et al. (2013) e Wang et al. (2014) sugeriram que os dois anéis benzenos

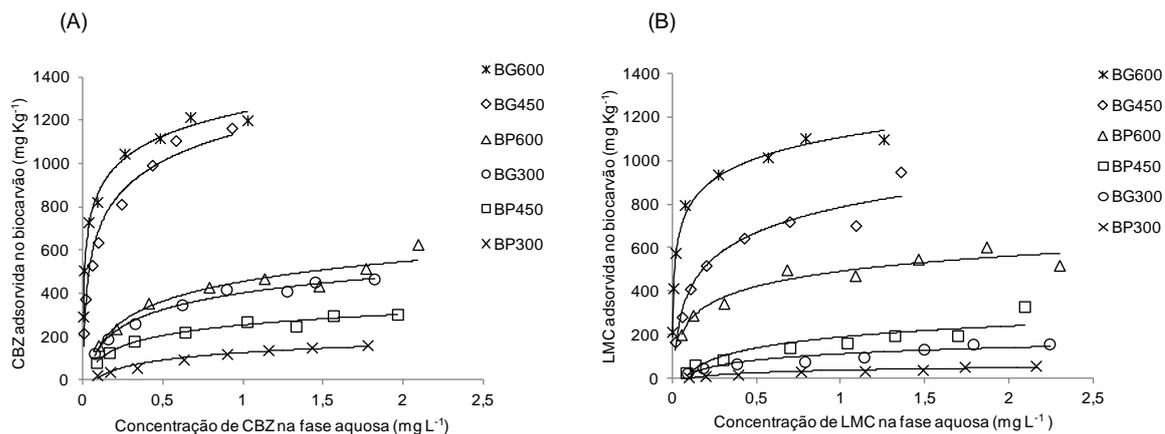
presentes na estrutura da CBZ proporcionam uma forte interação  $\pi$ - $\pi$  com adsorventes como carvão ativado e nanotubos de C.

Comparando-se apenas as duas biomassas que deram origem aos biocarvões, independente da interação com os fármacos, é notável que o BG teve uma maior adsorção que BP. O valor do  $K_d$  para BG, quando a fase aquosa continha  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de CBZ e LMC, foi de 2 a 5 vezes maior que o  $K_d$  da BP. Trabalhos de Yao et al. (2012) também reportaram que o biocarvão produzido a partir de BG foi um melhor adsorvente comparado com biocarvões produzidos a partir de BP, bambu e madeira de noqueira (nativa da América do Norte) para o fármaco SMX, mostrando uma promissora utilidade para o bagaço de cana-de-açúcar.

### 3.3 Adsorção de carbamazepina e lincomicina em com variação do pH

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção de Freundlich de CBZ e LMC em biocarvões produzidos a partir de BG em pH 6, pH 10 e pH natural, isto é, 10,1 para BG600 e 7,2 para BG300. Os parâmetros ajustados também são apresentados na Tabela 4. Verifica-se que não houve diferença na adsorção de CBZ e LMC em BG600 comparando-se os pH 6 e 10,1. Por outro lado, a adsorção em BG300 mostrou diferentes comportamentos quando o pH da solução foi alterado. Para CBZ, a adsorção decrescente seguiu a ordem: pH 7,2 > pH 6 > pH 10. Os valores de  $K_d$  para pH 7,2 (natural), pH 6 e pH 10 variaram  $1667\text{-}255 \text{ L Kg}^{-1}$ ,  $536\text{-}144 \text{ L Kg}^{-1}$  e  $373\text{-}86 \text{ L Kg}^{-1}$ , respectivamente. Para BG300 com LMC, a adsorção decresceu a medida que o pH aumentou, seguindo a ordem pH 6 > pH 7,2 > pH 10. Os valores de  $K_d$  para LMC em pH 6, 7,2 (natural) e 10,1 variaram  $148\text{-}484 \text{ L Kg}^{-1}$ ,  $70\text{-}246 \text{ L Kg}^{-1}$  e  $52\text{-}266 \text{ L Kg}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados mostram que a adsorção em BG600 não é dependente do pH, muito provavelmente porque a estrutura de carbonos aromáticos presente em BG600, com caráter hidrofóbico, possui poucos grupos funcionais ionizáveis ou polares, presentes em maiores concentrações em BG300.

Grupos funcionais carboxílicos possuem  $pK_a$  entre 4 a 5, enquanto grupos funcionais fenólicos possuem  $pK_a$  próximo a 10. Isso significa que na variação de pH utilizada nesse estudo, ocorreu deprotonação do agrupamento carboxílico, tornando-se ionizado ( $\text{COO}^-$ ) ( $\text{pH} > pK_a$ ) e o agrupamento fenol, provavelmente, encontra-se na forma neutra em pH 6 e 7,2 e parcialmente ionizado em pH 10,1.



**Figura 1** Isothermas de adsorção de carbamazepina (CBZ) (A) e lincomicina (LMC) (B) por biocarvões produzidos a partir de pimenta brasileira (BP) e bagaço de cana-de-açúcar (BG) a diferentes temperaturas (300, 450 and 600 °C)

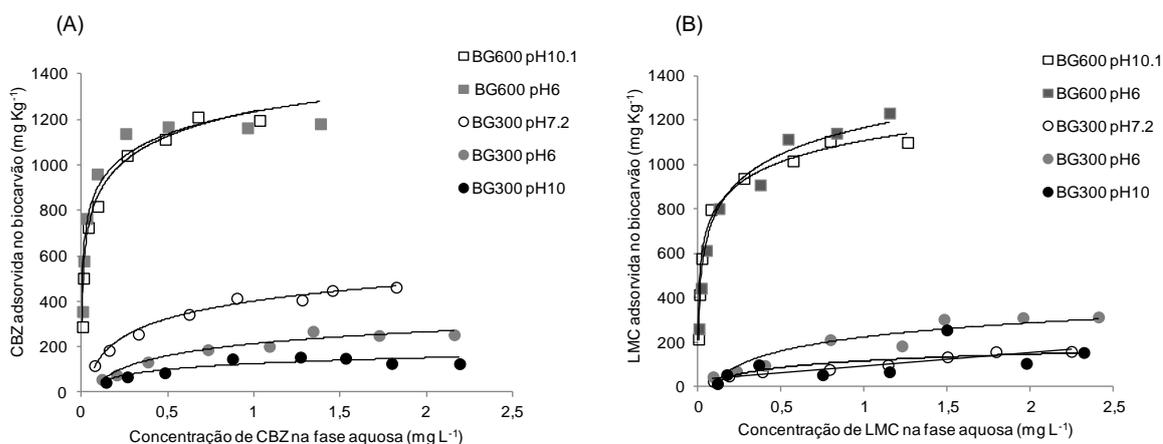
As duas dissociações da CBZ, protonação e deprotonação do grupo amina, ocorrem apenas em pH 1 e 12,9, respectivamente. Desse modo, nas condições em que esse estudo foi realizado, a CBZ resulta em uma molécula neutra na solução, não ionizada, e a adsorção desse composto não é dependente do pH. Geralmente, a ligação de poluentes orgânicos, não polares e não ionizáveis considerados hidrofóbicos, como a CBZ, não são atraídas por grupos funcionais ionizáveis. Pelo contrário, como mencionado anteriormente, são atraídas por centros hidrofóbicos de moléculas orgânicas ou ainda, por superfícies minerais hidrofóbicas, ambas as atrações determinadas por forças de van der Waals (Dunnivant; Anders, 2006).

A LMC, entretanto, é formada por três grupos funcionais principais: um anel pirano, um grupo amida e um anel pirrolidina. Esse último é uma base orgânica, constituído por um grupo funcional amina, com  $pK_a$  de 7,6. Isto quer dizer que em pH ácido ( $pH < pK_a$ ) o grupo amina fica protonado e a LMC é referida como LMC catiônica ( $LMC^+$ ). Por outro lado, quando o pH é básico ( $pH > pK_a$ ) o grupo amina é desprotonado e a LMC permanece na sua forma neutra ( $LMC^0$ ). Quando o pH da solução é igual a 7,6 ( $pH = pK_a$ ), a LMC apresenta-se 50% ionizada. Já foi previamente documentado que a adsorção de LMC por argilas esmectitas diminuiu a medida que o pH da solução aumentou, o que é consistente com a diminuição da  $LMC^+$  na solução. Essa diminuição ocorre mesmo havendo aumento do número de sítios negativamente carregados devido a maior dissociação de grupos funcionais em pH ácido (Wang et al., 2011).

O comportamento de LMC com biocarvão, provavelmente, deve seguir a mesma tendência, uma vez que a adsorção levemente maior em pH 6 por LMC (Figura 2B), se comparado a CBZ (Figura 2A), pode ser explicada pela presença da  $LMC^+$ , sugerindo que a troca iônica, através de interações eletrostáticas, é um importante mecanismo na adsorção

de biocarvões produzidos a relativas baixas temperaturas. Segundo Wang et al. (2011), em uma condição de pH baixo, várias cargas negativas dependentes de pH são protonadas como espécies neutras e não estão disponíveis para a adsorção com LMC via interação eletrostática.

Portanto, sugere-se que nos biocarvões produzidos a relativas baixas temperaturas (neste caso, BG300), os grupos funcionais carregados negativamente, contendo oxigênio, aqui representados pela alta acidez total (Tabela 3), podem funcionar como sítios sortivos específicos da LMC<sup>+</sup>, enquanto a superfície hidrofóbica do biocarvão seria o sítio de adsorção para CBZ (Jung et al., 2013; Wang et al., 2014).

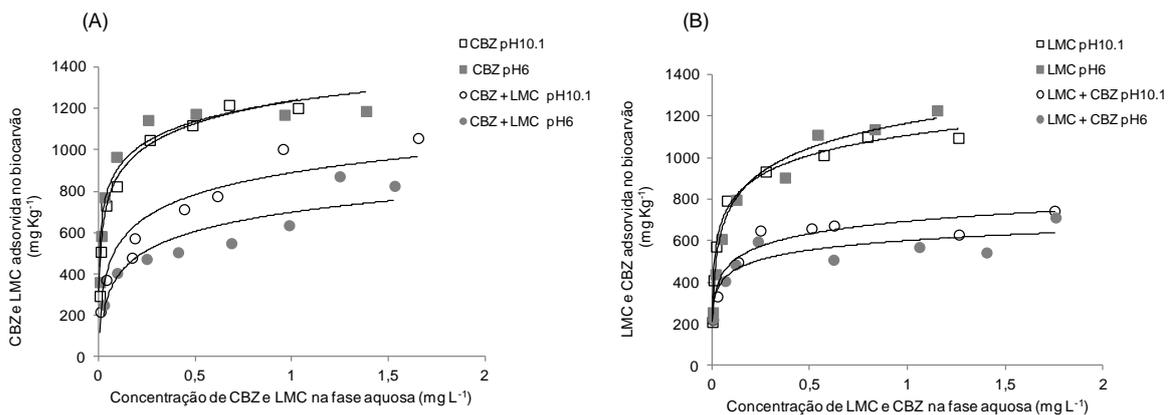


**Figura 2** Isotermas de adsorção de carbamazepina (CBZ) (A) e lincomicina (LMC) (B) por biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar (BG) a diferentes temperaturas (300 e 600 °C) e diferentes pH

### 3.4 Adsorção competitiva de carbamazepina e lincomicina

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção de Freundlich para CBZ e LMC em uma mesma concentração molar na solução. O biocarvão BG600 foi escolhido para esse ensaio porque além de ter apresentado maiores valores de  $K_d$ , a amostra se comportou similarmente para ambos os fármacos independentemente da variação do pH (Figura 2A e 2B), em decorrência, possivelmente, da ausência de grupos funcionais na superfície do biocarvão. Em ambos os casos de adsorção competitiva (CBZ + LMC e LMC + CBZ), a presença de um segundo adsorbato inibiu a adsorção do primeiro, mesmo que ambos os fármacos tenham sido adicionados na solução no mesmo tempo. Na concentração aquosa de 1,2 mg L<sup>-1</sup>, a adsorção de CBZ, em condição de pH natural (10,1), foi inibida em 32% pela LMC, enquanto que a adsorção de LMC foi inibida em 29% pela CBZ. Esse resultado indica que a CBZ e a LMC competem entre si, em sua maioria, pelos mesmos sítios sortivos no biocarvão.

Comparando a adsorção de um único fármaco em pH 6 no biocarvão BG600 e quando adicionado um segundo adsorbato, no mesmo pH, a adsorção teve uma redução de 52% e 43% para CBZ e LMC, respectivamente, quando adicionado o segundo composto na solução. Poderia ter sido esperado que BG600 em pH 6 seria mais efetivo em se ligar com o fármaco LMC da solução, principalmente devido ao fato de que, abaixo do valor do  $pK_a$  (7,6) a LMC apresenta-se em sua forma catiônica, o que tenderia a ser sorvida mais facilmente na superfície do biocarvão e inibiria a adsorção de CBZ. Entretanto, os resultados mostram que em pH 6, a adsorção segue a mesma tendência para ambos os fármacos, independente de seus estados neutro ou catiônico. Desse modo, o efeito da adsorção competitiva para CBZ foi o mesmo que o encontrado para LMC, implicando mais uma vez, que a especiação em  $LMC^+$  é apenas relevante em biocarvões carregados negativamente, na presença de grupos funcionais na superfície. E que, em altas temperaturas de pirólise, a hidrofobicidade da estrutura aromática do biocarvão atua como o principal mecanismo de adsorção desses fármacos.



**Figura 3** Isotermas de adsorção competitiva de carbamazepina (CBZ) e lincomicina (LMC) (A) por biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar a 600 °C (BG600) em pH 10,1 (natural) e 6

## 4 Conclusão

A a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar e altas temperaturas de pirólise foram mais efetivos na adsorção de CBZ e LMC.

A adsorção de LMC foi afetada pelo pH quando da presença de grupos funcionais na superfície do biocarvão (BG300). Nesse caso, a adsorção foi maior em pH ácido quando a LMC se comporta como espécie catiônica.

Os fármacos CBZ e LMC competem entre si pelos mesmos sítios adsortivos do biocarvão.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à MSU (Michigan State University), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), à UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná) e ao PGEAGRI (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola).

## Referências

- Andreozzi, R., Canterino, M., Giudice, R.L., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A, 2006. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation. *Water Research*, 40, 630-638.
- Antal JR.; M.J., Gronli, M., 2003. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Ind Eng Chem Res*, 42, 1619-1640.
- Barrow, C. J., 2012. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. *Applied Geography*, 34, 21-28.
- Campagnolo, E.R., Johnson, K.R., Adam, K., Carol, S.R., Dana, W.K., Michael, T. M. J., Esteban E., Currier, R.W., Smith, K., Thu, K.M., Mcgeehin, M., 2002. Antimicrobial Residues in Animal Waste and Water Resources Proximal to Large-Scale Swine and Poultry Feeding Operations. *The Science of the Total Environ*, 299, 89-95.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W., 2009. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environ Sci Technol*, 43, 3285-3291.
- Chan, K. Y.; Zwieten, L. V.; Meszaros, I.; Downie, A.; Joseph, S., 2007. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian J of Soil Research*, 45, 629-634.
- Chang, X., Meyer, M. T., Liu, X., Zhao, Q., Chen, H., Chen, J., Qiu, Z.; Yang, L., Cao, J., Shu, W., 2010. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughterhouse, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of three Gorge Reservoir in China. *Environ Pollution*, 158, 1444-1450.
- Denyes, M.J., Langlois, V.S., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2012. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to *Cucurbita pepo* and *Eisenia fetida*. *Sci of Total Environ*, 437, 76-82.

Ducey, T. F., Ippolito, J. A., Cantrell, K. B., Novak, J. M., Lentz, R. D., 2013. Addition of activated switchgrass biochar to an aridic subsoil increases microbial nitrogen cycling gene abundances. *Applied S Ecology*, 65, 65-72

Dunnivant, F. M.; Anders, E., 2006. A Basic introduction to pollutant fate and transport: an integrated approach with chemistry, modeling, risk assessment and environmental legislation, Hoboken, Wiley. 480 pp.

El-Nahhal, Y., Safia, J., 2012. Removal of Organic Pollutant from Water by Modified Bentonite, *Pesticides - Recent Trends in Pesticide Residue Assay*, Dr. R.P. Soundararajan (Ed.), InTech. Available from: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-recent-trends-in-pesticide-residue-assay/removal-of-organic-pollutant-from-water-by-modified-bentonite>

Ferrari, B., Paxeus, N., LO Giudice, R., Pollio, A., Garric, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environ Safety*, 55, 359-370.

Grossberger, A., Hadar, Y., Borch, T., Chefetz, B., 2014. Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environ Pollution*, 185, 168-177.

Ippolito, A., Novak, J. M., Busscher, W. J., Rehrh, D., Watts, D. W., 2011. Switchgrass biochar affects two aridisols. *J Environ Qual*, 41, 1123-1130.

Jung, C.; Park, J.; Lim, K. H.; Park, S.; Heo, J.; Her, N.; Oh, J.; Yun, S.; Yoon, Y., 2013. Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. *J of Hazardous Materials*, 263, 702–710.

Karhu, K., Mattila, T., Bergstrom, I., Regina, K., 2011. Biochar addition to agricultural soil increased CH<sub>4</sub> uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study. *Agriculture, Ecosystems and Environ*, 140, 309–313.

Kasozi, G. N., Zimmerman, A.R., Nkedi-Kizza, P., GAO, B., 2010. Catechol and Humic Acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (Biochars). *Environ Sci Technol*, 44, 6189-6195.

Kemper, N., 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological indicators*, 8, 1-13.

Kim, K. H., Kim, J., Cho, T., Choi, J., W., 2012. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Tech*, 118, 158–162.

Kosjek T., 2009. Andersen H.R.; Kompere B.; Ledin A.; Heath E. Fate of carbamazepine during water treatment. *Environ Sci Technol*, 43, 6256–6261.

Kuchta, S. L., Cessna, A., 2009. Fate of lincomycin in snowmelt runoff from manure-amended pasture Sandra L. *Chemosphere*, 76, 439–446.

Laird, D. A.; Brwon, R. C; Amonette, J. E; Lehmann, J., 2009. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels Bioproducts Bioref*, 3, 547-562.

Laird, D. A., Fleming, P., Davis, D. D., Horton, R., Wang, B., Karlen, D. L., 2010. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158, 443-449.

- Lian, F., Sun, B., Song, Z., Zhu, L., Qi, X., Xing, B., 2014. Physicochemical properties of herb-residue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole. *Chem Engineering J*, 248, 128-134.
- Liao, R., Gao, B., Fang, J., 2013. Invasive plants as feedstock for biochar and bioenergy production. *Bioresource Technology*, 140, 439-442.
- Maia, C. M. B. de F. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. 2011. In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, de 3 a 7 de outubro de 2011. Aracaju, Se.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., 2011. Harris, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163, 247-255.
- Navon, R., Ruiz, S. H., Chorover, J., Chefetz, B., 2011. Interactions of carbamazepine in soil: effects of dissolved organic matter. *J Environ Qual*, 40, 942-948.
- Pignatello, J. J., Kwon, S.; Lu, Y., 2006. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): attenuation of surface activity by humic and fulvic acids. *Environ Sci Technol*, 40, 24, 7757-7763.
- Qiu, Y., Cheng, H., Xu, C., Sheng, G. D., 2008. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption. *Water Research*, 42, 567-574.
- Qiu, Y., Xiao, X., Cheng, H., Zhou, Z., Sheng, G. D., 2009. Influence of environmental factors on pesticide adsorption by black carbon: pH and model dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 43, 4973-4978.
- Schnitzer, M., Gupta, U. C., 1965. Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Sci Society Proceedings*, 27, 274-277.
- Teixeira, W. G., Kern, D. C., Madari, B. E., Lima, H. N., Woods, W., 2009. As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas, Manaus, Embrapa Amazônia Ocidental. 420p.
- Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H. R., 2007. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66, 894-904.
- Tixier, C., Singer, H., Oellers, S., Müller, S. R., 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters. *Environm Sci Technol*, 37, 1061-1068.
- Wang, C., Li, H., Liao, S., Zheng, H., Wang, Z., Pan, B., Xing, B., 2013. Coadsorption, desorption hysteresis and sorption thermodynamics of sulfamethoxazole and carbamazepine on graphene oxide and graphite. *Carbon*, 65, 243-251.
- Wang, C., Li, H., Liao, S., Zhang, D., Wu, M., Pan, B., Xing, B., 2014. Sorption affinities of sulfamethoxazole and carbamazepine to two sorbents under co-sorption systems. *Environm Pollution*, 194, 203-209.
- Wang, C., Ding, Y., Teppen, B. J., Boyd, S. A., Song, C., Li, H., 2009. Role of Interlayer Hydration in Lincomycin Sorption by Smectite Clays. *Environ Sci Technol*, 43, 6171-6176.
- Wang, C., Teppen, B. J., Boyd, S. A., Li, H., 2011. Sorption of Lincomycin at Low Concentrations from Water by Soils. *Soil Sci Soc Am J*, 76, 1222-1228.

Williams, C. F.; Watson, J. E.; Nelson, S. D., 2014. Comparison of equilibrium and non-equilibrium distribution coefficients for the human drug carbamazepine in soil. *Chemosphere*, 95, 166-173.

Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L.J., Inyang, M.D., Zimmerman, A.R., Cao, X.D., Yang, L.Y., Xue, Y.W., LI, H., 2012. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *J Hazard Mater*, 209–210, 408–413.

Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Yang, L., 2011. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technol*, 102, 6273–6278.

Zhang, W., Ding, Y., Boyd, S. A., Teppen, B. J., LI, H., 2010. Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere*, 81, 954-960.

Zheng, H., Wang, Z., Zhao, J., Herbert, S., Xing, B., 2013. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. *Environm Pollution*, 181, 60-67.

### **ARTIGO 3 - Efeito da matéria orgânica dissolvida na adsorção de carbamazepina por biocarvões derivados de bagaço de cana-de-açúcar**

#### **Resumo**

A adição de biocarvão em solos pode ter suas propriedades adsorptivas atenuadas ao longo do tempo pelo processo de bloqueio dos poros casados por substâncias naturalmente encontradas no ambiente. Esse estudo objetivou investigar os efeitos da exposição de do biocarvão derivado de bagaço de cana-de-açúcar à matéria orgânica dissolvida (MOD), na adsorção de carbamazepina (CBZ). Ensaios de adsorção foram realizados em biocarvões produzidos a 300, 450 e 600 °C (BG300, BG450 e BG600, respectivamente), que foram previamente carregados com ácido húmico (AH), ácido tânico (AT), ácido gálico (AG) e catecol (CA), seguindo a ordem de AH < AT < AG < CA para BG300 e BG450 e AH < CA < AT ≈ AG. As isotermas de adsorção para CBZ foram determinadas utilizando o método de equilíbrio em batelada e os dados foram satisfatoriamente ajustados na equação de Freundlich. Os resultados mostraram que a atenuação não seguiu a ordem dos pesos moleculares das MODs (AH > AT > AT > CA). BG300 teve seu potencial adsorptivo menos influenciado pelas diferentes MODs entre todos os biocarvões testados. CA atenuou a adsorção de CBZ em 63% e 77% para BG450 e BG600, respectivamente, enquanto AT atenuou a adsorção de CBZ em 39% e 78% para BG450 e BG600, respectivamente. Tais valores foram maiores que a porcentagem de atenuação causada por AG. Esses resultados sugerem que além de entrar no mesoporo, o AT pode causar o bloqueio do microporo do biocarvão, enquanto o CA pode estar prontamente disponível para entrar nos poros primários, que é a região dominante para a adsorção de pequenas MODs. Esse estudo mostra a importância de considerar a concentração da MOD no ambiente para melhor entender o destino e transporte de contaminantes na presença de biocarvão.

**Palavras-chaves:** Isotermas de Freundlich, atenuação, ácido húmico, ácido tânico, ácido gálico, catecol.

#### **1 Introdução**

O biocarvão é resultado da queima incompleta de vários tipos de materiais orgânicos e os diversos usos aplicados a esse material têm atraído muita atenção da comunidade científica nos últimos anos. Dentre as diversas utilidades atribuídas ao biocarvão, uma delas é a alta capacidade de adsorção que pode diminuir consideravelmente o risco ambiental de contaminantes no solo, através de vários mecanismos (Pignatello et al., 2006; Beesley et al., 2010; Yao et al., 2012; Xiao et al., 2012).

Altos coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) mostram que os contaminantes são sorvidos a maiores concentrações em biocarvões produzidos a temperaturas de pirólise acima de 400 °C. Yao et al. (2012) mostraram que maiores áreas superficiais presentes em biocarvões é um dos mais importantes fatores na retenção de contaminantes e a formação de estruturas aromáticas ordenadas, principalmente a partir da temperatura de queima de 400 °C, pode aumentar suas propriedades adsorptivas (Kim et al., 2012).

Contudo, estudos mostram que o biocarvão, além de possuir alta afinidade por poluentes orgânicos, também interage fortemente com a matéria orgânica do solo (Kasozi et

al., 2010), o que pode resultar na modificação da estrutura dos adsorventes. O processo de envelhecimento do biocarvão no solo com a presença de compostos constituintes da matéria orgânica encontrados naturalmente no ambiente mostraram forte atenuação na adsorção de propanil (Qiu et al., 2009; Xiao et al., 2012), pentaclorofenol (Lou et al., 2013), prometon<sup>2</sup> (Qiu et al., 2009), naftaleno e fenantreno (Pignatello et al., 2006; Wen et al., 2009).

A atenuação pode ocorrer devido aos processos de competição por sítios sortivos entre solutos e bloqueio de poros dos adsorventes, uma vez que biocarvões carregados com matéria orgânica dissolvida (MOD) têm, em alguns casos, suas áreas superficiais e volume de poros reduzidos. Alguns estudos com carvão ativado mostraram que a relação entre o tamanho de poros do carvão ativado e o tamanho ou o peso molecular da MOD são os principais aspectos que influenciam o processo de atenuação da adsorção de contaminantes (Karanfil et al., 2006; Guo et al., 2007). Xiao et al. (2012) verificaram que a MOD reduziu a adsorção de propanil em biocarvões em até 57% e que o ácido tânico mostrou maior influência na atenuação de poluentes que a MOD de menor tamanho molecular, como o ácido gálico. Segundo Pignatello et al. (2006), a supressão da adsorção de compostos orgânicos por substâncias húmicas depende da natureza do composto, sua concentração e da natureza do complexo formado entre o material adsorvente e o ácido húmico. Resultados de Wen et al. (2009) mostraram que, comparativamente ao ácido húmico, o efeito da atenuação adsortiva de lipídios foi muito mais pronunciado em amostras de carvão, provavelmente devido ao menor peso molecular e ao maior conteúdo de carbonos alifáticos presentes nos lipídios. Desse modo, a atenuação do processo sortivo por adsorventes carbonáceos pode ser explicada por uma variedade de mecanismos e ainda é incerta como diferentes tipos de biocarvões podem influenciar na interação com a MOD. Experimentos relacionando MOD e biocarvão são importantes para reproduzir situações reais em solos com altos teores de matéria orgânica ou em solos que recebem quantidades significativas de matéria orgânica, oriunda de efluentes como resultado da prática de reuso agrícola.

Além disso, poucos trabalhos foram realizados avaliando a atenuação adsortiva em biocarvões por catecol, um pequeno composto fenólico, amplamente encontrado no ambiente, que representa até 10% do total de carbono orgânico dissolvido no solo (Kasozi et al., 2010). Ainda, apesar de vários estudos recentes terem mostrado a importância de se priorizar o controle de fármacos liberados no ambiente (Chefetz et al., 2008; Shenker et al., 2011; Chevremont et al., 2013), poucos estudos têm sido conduzidos considerando a capacidade do biocarvão em remover fármacos.

A carbamazepina (CBZ) é uma droga anticonvulsiva, não-iônica, que tem sido encontrada no meio ambiente em todo o mundo, em baixas concentrações (ng L<sup>-1</sup> a mg L<sup>-1</sup>).

---

<sup>2</sup> Herbicida de uso não registrado no Brasil

Devido a sua característica recalcitrante, tende a se acumular em solos irrigados com águas residuárias urbanas ou devido à liberação de efluentes não tratados de forma eficaz. Trabalhos de Chevremont et al. (2013) mostraram que a CBZ pode ser encontrada em solos após seis meses da aplicação de águas residuárias. Além disso, sua mobilidade nas camadas do solo é considerável e aumenta significativamente em solos com baixas concentrações de matéria orgânica, resultando em uma maior lixiviação em zonas semiáridas (Chefetz et al., 2008; Shenker et al., 2011). CBZ pode ser também absorvida por plantas, como pepino, na mesma magnitude ou em concentrações superiores que as concentrações do fármaco encontradas em água potável (Shenker et al., 2011).

A hipótese desse trabalho é que a MOD pode influenciar na adsorção de CBZ em biocarvões e possivelmente alterar o destino e o transporte do fármaco em solos com a presença de biocarvão. O objetivo desse trabalho foi investigar os efeitos da exposição de quatro diferentes MOD nas propriedades adsorptivas da superfície de biocarvões produzidos sob três diferentes temperaturas: 300, 450 e 600 °C. Para testar essa hipótese e alcançar o objetivo do presente estudo, uma série de isotermas de adsorção de CBZ em biocarvões foram realizados, sendo os biocarvões previamente carregados de MOD para simular condições naturais no solo.

## 2 Material e Métodos

### 2.1 Reagentes

Os reagentes carbamazepina (5H-dibenzo(b,f)azepina-5-carboxamida, com pureza > 98%), ácido tânico (Gallotanino), ácido gálico (ácido 3,4,5-Trihydroxybenzoic, pureza > 97,2%) e catecol (1,2Dihydroxybenzene, pureza > 99%) foram adquiridos da Sigma Aldrich Co. As estruturas moleculares e as propriedades dos compostos são mostradas na Tabela 1. O ácido húmico foi obtido a partir do solo *Elliott*<sup>3</sup> (ESHA, referência 1S102H), adquirido através da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), com composição de C:H:N:O de 58,13:3,68:4,14:34,08 em % (peso/peso) da amostra seca e livre de cinzas.

O ácido fórmico, metanol, ácido heptafluorobutírico (HFBA) e acetato de amônio foram adquiridos através da Fisher Científica. A água pura utilizada foi preparada na forma de água mili-Q (Milipore Co) e as soluções de trabalho de CBZ foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 20 mg L<sup>-1</sup> em metanol e mantidas no refrigerador a 4 °C.

---

<sup>3</sup> O solo *Elliott* é típico dos solos férteis das pradarias dos estados de Indiana, Illinois e Iowa, dos Estados Unidos. São solos profundos, um tanto mal drenados, com permeabilidade baixa. A declividade da área varia de 0 a 7%, a precipitação média anual é de 838 mm e a temperatura média é de 10 °C (IHSS, 2013).

**Tabela 1** Estruturas e algumas propriedades físicas e químicas dos compostos carbamazepina (CBZ), Ácido Tânico (AT), Ácido Gálico (AG) e Catecol (CA)

Composto	Fórmula química	TM	PM	S <sub>w</sub>	log k <sub>ow</sub>	pK <sub>a</sub>	Referência
CBZ	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	0,53x0,89 <sup>a</sup>	236,30	112	2,25	1 e 13,9	Zhang et al. (2010)
AT	C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub>	1,93x1,73 <sup>b</sup>	1701,2	2,5x10 <sup>5</sup>	-1,19 <sup>d</sup>	-	Qiu et al. (2009)
AG	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	0,90x0,63 <sup>b</sup>	170,12	1,19x10 <sup>4</sup>	0,70	3,13	Qiu et al. (2009)
CA	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	0,55x0,55 <sup>c</sup>	110,10	2,2x10 <sup>5</sup>	0,89	9,5	Kasozi et al. (2010)

TM é tamanho da molécula em nm;

PM é peso molecular em g mol<sup>-1</sup>;

S<sub>w</sub> é solubilidade em água em mg L<sup>-1</sup>;

pK<sub>a</sub> é constante de dissociação;

<sup>a</sup>Lerman et al. (2013); <sup>b</sup>Xiao et al. (2012); <sup>c</sup>Huang et al. (2009); <sup>d</sup>coeficiente de partição octanol-água negativo transformado por logaritmo.

## 2.2 Caracterização dos biocarvões

Três diferentes biocarvões foram produzidos a partir da matéria prima de bagaço de cana-de-açúcar brasileira (BG). O material de origem foi convertido em biocarvão através de pirólise lenta, dentro de uma fornaça com ambiente de N<sub>2</sub>, nas temperaturas de 300, 450 e 600 °C de acordo com o método introduzido previamente em trabalhos de YAO et al. (2011) e YAO et al. (2012). As amostras foram moídas e peneiradas objetivando obter um tamanho uniforme de partículas de 0,5 mm. As abreviações BG300, BG450, BG600 referem-se à biomassa de origem (BG) seguido da temperatura de pirólise utilizada.

As propriedades dos biocarvões são descritas na Tabela 2. O pH do biocarvão foi medido usando uma proporção de massa de biocarvão e água deionizada de 1:10 seguido de rotação a 50 rpm por 24 hs e tempo de equilíbrio de mais 24 hs antes da medição por pHmêtro (Fisher Scientific Accumet Basic AB15). As análises de C, H e N foram realizadas através de um analisador elementar (Carbo-Erba NA-1500), com combustão catalisada por alta temperatura, seguido de detecção infravermelha dos gases CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectivamente (Yao et al., 2012). Os minerais foram determinados usando digestão ácida seguida de análise por espectroscopia de emissão atômica acoplado com plasma indutivo (ICP-AES). A área superficial do biocarvão foi analisada em Micromeritics Autosorb1, usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com N<sub>2</sub> como adsorvente. A acidez total foi detectada por equilíbrio com Ba(OH)<sub>2</sub> sob agitação em *shaker* por 24 hs. Na sequência, as amostras foram filtradas, lavadas e tituladas com HCl até pH 8.4 (Schnitzer e Gupta, 1965). Para as análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram preparadas sobre suporte de alumínio usando adesivo de carbono (Supplies, West Chester, PA) e cobertas com aproximadamente 10 nm de ósmio em equipamento NEOC-AT (Meiwafosis Co Ltd, Osaka, Japão). As amostras foram examinadas em microscópio

eletrônico com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG), marca JEOL e modelo JSM-7500F (JEOL Ltd, Tóquio, Japão). As imagens foram tiradas em resolução de 1900  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 2** Propriedades dos biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar, a 300 °C (BG300), 450 °C (BG450) e 600 °C (BG600)

Propriedades	Biocarvões		
	BG300	BG450	BG600
Rendimento da produção (%)	33,4	28,0	26,5
Área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	5,2	15,3	557,4
pH (água)	7,2	9,6	9,8
AT ( $\text{m}_{\text{eq}} \text{AT g}^{-1}$ de MO)	3,49	0,880	0,675
C (%)	69,5	78,6	76,5
H (%)	4,2	3,5	2,9
O (%)	24,5	15,5	18,3
N (%)	0,9	0,9	0,8
P (%)	0,05	0,07	0,08
K (%)	0,27	0,25	0,15
Ca (%)	0,46	0,83	0,91
Mg (%)	0,14	0,18	0,21
Cu (%)	0,01	0,01	0,01
Zn (%)	ND	ND	ND
Fe (%)	0,02	0,06	0,05
Al (%)	0,1	0,11	0,11

Produção do biocarvão foi determinada por balanço de massas

AT é acidez total

ND: não foram detectados elementos nas análises

### 2.3 Interação entre matéria orgânica dissolvida e biocarvões

Quatro ácidos orgânicos, ácido húmico (AH), ácido tânico (AT), ácido gálico (AG) e catecol (CA), com diferentes pesos e tamanhos moleculares (Tabela 1), foram utilizados como compostos modelos para representar a MOD e carregados previamente nas três diferentes amostras de biocarvões. Os biocarvões foram preparados conforme o procedimento a seguir: 1 g de cada biocarvão foi agitado em *shaker* em 500 mL de 50  $\text{mg L}^{-1}$  das soluções preparadas de AT, AG e CA, por 7 dias a 120 rpm. As soluções de AT e AG foram preparadas contendo 0,01  $\text{mol L}^{-1}$  de NaCl (Xiao et al., 2012) e a solução de CA foi preparada com 0,05 mM de NaCl (Borah et al., 2011).

A solução de AH foi dissolvida a partir de ESHA em solução básica de NaOH e 100 mL de 100  $\text{mg L}^{-1}$  foi agitado com 1 g de cada biocarvão por 7 dias a pH 7 (corrigido com HCl). Os biocarvões foram filtrados em um papel filtro de 45  $\mu\text{m}$ , mantidos em refrigerador a -80 °C por duas horas e liofilizados por uma semana. Posteriormente, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente (~22 °C) para os ensaios de adsorção com CBZ. Os tratamentos controle consistiram do mesmo procedimento, porém, com água mili-Q ao invés da MOD. As concentrações iniciais e finais de cada solução de MOD antes e após o contato

com biocarvão foram analisadas por espectrofotômetro UV (Cary 50 Bio UV Visible Spectrofotometer) a 254, 277, 255 e 275  $\mu\text{m}$  para AH, AT, AG e CA, respectivamente.

## 2.4 Ensaios de adsorção com carbamazepina

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em triplicada, pesando 10 mg de cada biocarvão em tubos de vidro de 8 mL, com concentrações iniciais de CBZ que variaram de 0,07-1,7  $\text{mg L}^{-1}$  (testes preliminares determinaram a ótima relação sólido:líquido com o objetivo de manter a concentração final na fase aquosa de 30 a 70% da concentração inicial). Em cada tubo, inicialmente, 2 mL de água foi adicionado e mantido em rotador orbital por 24 hs a 20 rpm e temperatura ambiente, para atingir perfeita homogeneização da amostra de biocarvão. Após a fase de homogeneização, 5 mL da solução de CBZ previamente preparada foi adicionada nos tubos e equilibrados por mais 24 hs no rotador orbital, uma vez que os testes prévios indicaram equilíbrio entre a solução da fase aquosa e o biocarvão em 24 hs. Os tubos foram centrifugados por 1 h a 3500 rpm e 2 mL do material sobrenadante foi removido, passado por papel filtro de 0,22  $\mu\text{m}$  e analisado por LC-MS/MS. Controles experimentais consistiram da solução inicial de CBZ na ausência de biocarvões.

Considerou-se a quantidade de CBZ adsorvida como sendo a diferença entre a concentração inicial dos fármacos em solução e a concentração presente na solução depois de decorrido o tempo de equilíbrio (24 h). Os valores foram ajustados à equação de Freundlich abaixo:

$$q = K_F C_e^n \quad (\text{Eq.1})$$

em que  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de CBZ na solução de equilíbrio,  $q$  ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) é a concentração adsorvida de CBZ por massa de biocarvão,  $K_F$  e  $n$  são os coeficientes de adsorção de Freundlich e o coeficiente de linearidade do isoterma (adimensional), respectivamente.

Uma vez que os valores de  $K_F$  não são diretamente comparáveis, a não ser que o valor de  $n$  seja o mesmo para os diferentes tratamentos (Pignatello et al., 2006; Chefetz et al., 2008), calculou-se o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) ( $\text{L Kg}^{-1}$ ), segundo a Eq. 2 abaixo:

$$K_d = q / C_e = K_F C_e^{n-1} \quad (\text{Eq. 2})$$

## 2.5 Análise das concentrações de carbamazepina

As concentrações de CBZ na solução aquosa foram detectadas por cromatografia líquida de alta eficiência com coluna C18 (50 x 2 mm, 5 $\mu\text{m}$ ) e detector de massa em sequência (LC-MS/MS). O fluxo foi de 0,35  $\text{mL min}^{-1}$  e uma fase binária móvel foi utilizada. A solução A (95% água e 5% metanol) e a solução B (95% metanol e 5% água) ambas combinadas com 2  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  e 20  $\text{mmol L}^{-1}$  de HFBA. O gradiente da fase móvel

foi programado da seguinte forma: de 0 a 1,0 min, 5% da solução B; de 1,0 para 4,0 min a solução B aumentou linearmente para 75%; de 4 para 5,5 min a solução B aumentou para 90%; de 5,5 para 6,0 min a solução B diminuiu para 5% e foi mantida até 7,0 min. A CBZ foi quantificada utilizando o modo de monitoramento por reação múltipla com um precursor/produto de transição de 237,1/194,3 e o volume de injeção foi de 10  $\mu\text{L}$ . Os padrões dos fármacos ( $0,010\text{-}1,7\text{ mg L}^{-1}$ ) foram empregados para estabelecer a curva de calibração e as concentrações foram calculadas a partir da integração das áreas dos picos.

### 3 Resultados e Discussão

#### 3.1 Biocarvões carregados com matéria orgânica dissolvida

No presente estudo, quatro ácidos orgânicos (AH, AT, AG, CA) foram utilizados como compostos modelos, representando a MOD, para testar a atenuação da adsorção de CBZ por biocarvões produzidos a diferentes temperaturas. A Tabela 1 mostra as concentrações de MOD previamente carregadas nos biocarvões, em termos de miligramas de carbono orgânico (C.O) por grama de biocarvão.

Apesar de ser incerto o exato peso molecular do AH utilizado neste estudo, a literatura indica que, dependendo das condições de análise utilizada, o peso molecular de ácidos húmicos pode variar de 12.700 a 19.000  $\text{g mol}^{-1}$  (Toshiyuki et al., 2004). Desse modo, o peso molecular das MODs utilizadas (descrito em parênteses a seguir, em  $\text{g mol}^{-1}$ ) respeitaram a ordem: AH ( $> 12.700,00$ )  $>$  AT (1.701,20)  $>$  AG (170,12)  $>$  CA (110,00). Espera-se, da mesma forma, uma ordem semelhante para o tamanho molecular da MOD (Tabela 1). A interação dessas moléculas nos biocarvões BG300 e BG450 seguiram exatamente a ordem inversa (CA  $>$  AG  $>$  AT  $>$  AH), provavelmente, indicando um certo nível correspondente entre o peso molecular e/ou o tamanho das moléculas das MODs e a distribuição do tamanho de poros desses biocarvões (Xiao et al., 2012).

Por outro lado, o AG foi a MOD que mais interagiu com o biocarvão BG600 e a interação de MOD em BG600 seguiu a ordem AG  $\approx$  AT  $>$  CA  $>$  AH. O AH foi a MOD que menos interagiu com todos os biocarvões testados, o que corrobora com o trabalho de Pignatello et al. (2006) que reportaram que as partículas de biocarvão não adsorvem fortemente ácidos húmicos dissolvidos. Da mesma forma, o AT pouco interagiu nos biocarvões BG300 e BG450, provavelmente porque seu tamanho relativamente grande o torna inacessível aos poros desses biocarvões, se comparado com as outras MODs de menores tamanhos e pesos moleculares (AG e CA) (Xiao et al., 2012).

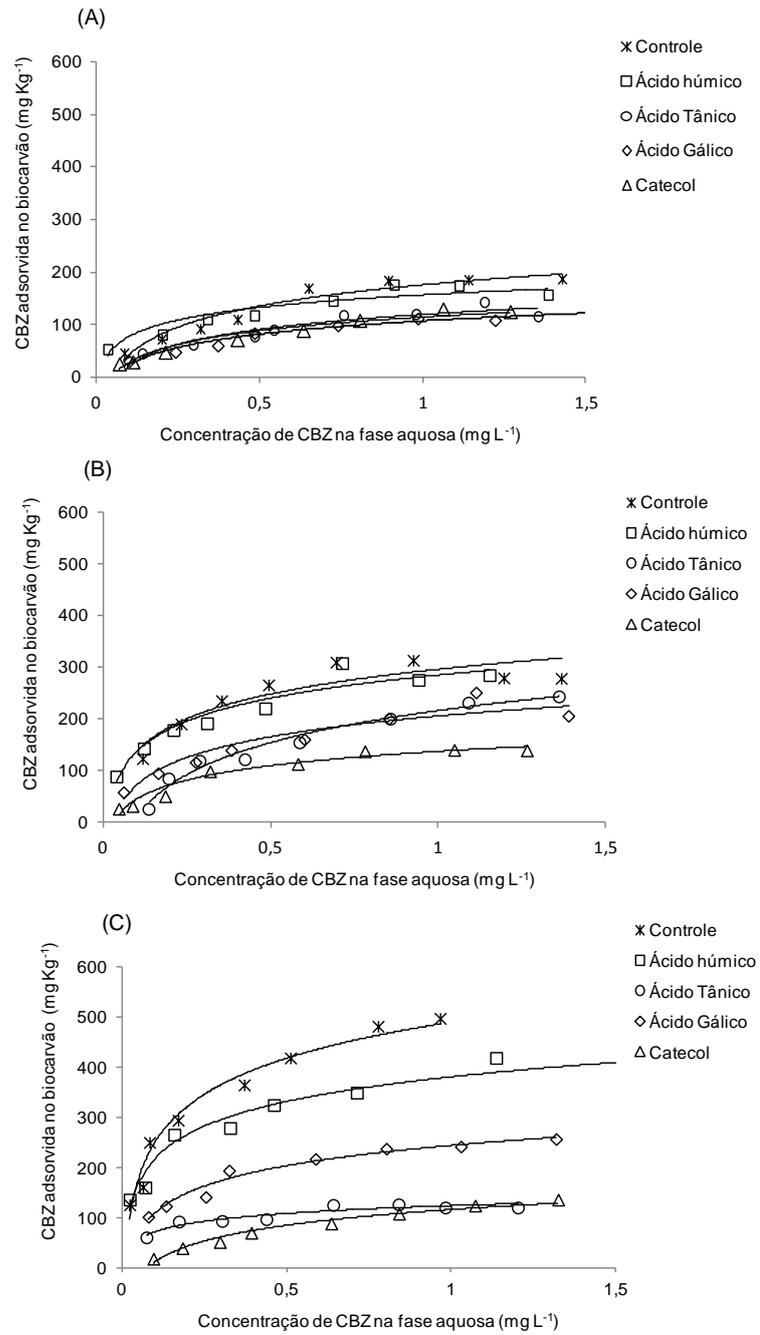
Em geral, BG600 foi o biocarvão que mais interagiu com as MODs, seguido de BG450 e BG300. A característica fundamental que possivelmente pode ter contribuído para a capacidade de interagir com MOD inclui a estrutura porosa bem desenvolvida e sua alta

capacidade química superficial adsorvente (Kasozi et al., 2010; Xiao et al., 2012). A alta afinidade por MOD encontrada por BG600 e na sequência, por BG450, pode ser explicada por diferentes razões. Primeiramente, esses biocarvões, por terem sido produzidos a mais altas temperaturas, apresentam maior área superficial específica que BG300 (Tabela 2), incluindo maior volume de poros e uma estrutura porosa mais complexa, relatada pela literatura e visualmente observada na Figura 2, através das imagens de MEV. Assim, as maiores áreas superficiais estão mais prontamente disponíveis a se ligar com a MOD. Segundo, essa maior interação pode ser justificada pelo fato de que os biocarvões carregados positivamente podem adsorver mais MOD do que biocarvões carregados negativamente (Tennant and Mazyck, 2007). As cargas positivas na superfície dos biocarvões BG450 e BG600 são demonstradas pelo alto valor de pH e pelos baixos valores de acidez total para essas amostras, se comparadas com BG300 (Tabela 2). A temperatura de pirólise aumenta e a variedade de grupos funcionais contendo oxigênio, que são procedentes da biomassa original, como grupamentos carboxil e fenólicos, é gradualmente perdida, transformando o material final da pirólise em uma superfície mais carregada positivamente (Antal and Gronli, 2003; Mukherjee et al., 2011). E, por último, menos grupamentos ricos em oxigênio em biocarvões produzidos a temperaturas mais altas fazem com que menos aglomerados de molécula de água se combinem com grupos polares funcionais na superfície do biocarvão. Essa menor interação com a molécula da água pode liberar mais sítios superficiais acessíveis à MOD (Xiao et al., 2012).

Estudos de Xie et al. (2014) indicaram que o AH interage predominantemente com as superfícies grafitizadas do biocarvão através de forças de van der Waals, ao invés de formarem complexos com os grupos funcionais ricos em O da superfície. Desse modo, sugere-se que o efeito da área superficial específica e a estrutura porosa complexa presentes em biocarvões sejam fatores de grande relevância na interação entre biocarvões e MOD, corroborando com resultados encontrados por outros estudos (Pignatello et al., 2006; Xiao et al., 2012; Xie et al., 2014).

### **3.2 Adsorção de carbamazepina em biocarvões carregados com matéria orgânica dissolvida**

A Figura 1 mostra as isotermas para BG300 (Fig. 1A), BG450 (Fig. 1B) e BG600 (Fig. 1C) revestidos com as quatro MOD (AH, AT, AG, CA) e os tratamentos controle (sistema livre de MOD). A Tabela 3 também mostra o coeficiente de distribuição ( $K_{d1}$ ), a adsorção ( $q_1$ ) e a % de redução da adsorção ( $q_{1\%}$ ) de CBZ na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  na fase aquosa e os parâmetros ajustados de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ) e o valor de  $R^2$  ajustado para todas as isotermas.



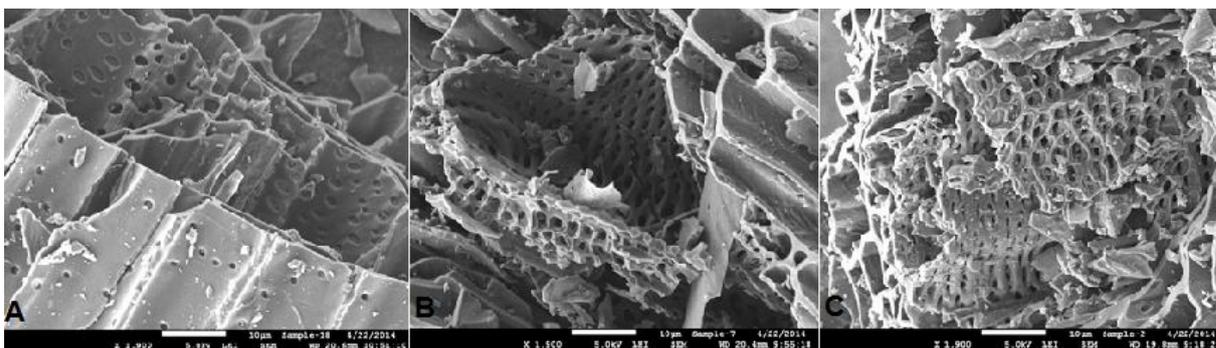
**Figura 1** Isotermas de adsorção de carbamazepina (CBZ) em BG300 (A), BG450 (B) e BG600 (C) carregados com quatro diferentes compostos constituintes da matéria orgânica dissolvida: ácido húmico (AH), ácido tânico (AT), ácido gálico (AG) e catecol (CA).

**Tabela 3** Carbono orgânico carregado nos biocarvões, coeficientes de distribuição ( $K_{d1}$ ), adsorção ( $q_1$ ) e % de redução na adsorção ( $q_{1\%}$ ) a  $1 \text{ mg L}^{-1}$  na solução aquosa e parâmetros ajustados de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ) para carbamazepina em biocarvões produzidos a 300 (BG300), 450 (BG450) e  $600^\circ\text{C}$  (BG600)

Biocarvão	MOD	mg CO $\text{g}^{-1*}$	$K_{d1}$ $\text{L kg}^{-1}$	$q_1$ $\text{mg kg}^{-1}$	$q_{1\%}$	$K_F$	N	$R^2$
BG300	Controle/ água	-	153	172,81	-	3,658	0,525	0,987
	Ácido Húmico	4,63	174	192,13	-	3,547	0,567	0,962
	Ácido Tânico	9,04	118	110,35	36	3,596	0,479	0,981
	Ácido Gálico	10,39	103	102,99	40	3,415	0,540	0,962
	Catecol	14,75	124	129,28	25	3,288	0,594	0,992
BG450	Controle/ água	-	403	373,43	-	4,365	0,381	0,875
	Ácido Húmico	6,82	412	371,87	-	4,651	0,302	0,957
	Ácido Tânico	7,55	210	226,54	39	3,458	0,629	0,919
	Ácido Gálico	11,95	227	246,97	34	3,983	0,445	0,969
	Catecol	16,62	133	138,04	63	3,457	0,555	0,992
BG600	Controle/ água	-	533	509,97	-	4,617	0,369	0,966
	Ácido Húmico	9,19	365	377,35	26	4,734	0,287	0,955
	Ácido Tânico	15,27	112	111,77	78	4,369	0,243	0,886
	Ácido Gálico	15,77	244	243,88	52	4,367	0,342	0,955
	Catecol	13,20	108	115,62	77	2,889	0,732	0,978

\*representa quanto de cada MOD foi carregada (mg de carbono orgânico  $\text{g}^{-1}$  de biocarvão)

Os dados de adsorção de CBZ foram bem ajustados pela equação de Freundlich ( $R^2$ , Tabela 3), apresentando isotermas visualmente não lineares. Para todas as isotermas de CBZ com biocarvão, o parâmetro linear de Freundlich (valor de  $n$ ) variou entre 0,243 e 0,732 (Tabela 3) enquanto a constante de Freundlich ( $K_F$ ) variou de 2,88 a  $4,72 \text{ mg L}^{-1}$ . As isotermas, em geral, foram mais lineares para BG300, seguida por BG450 e BG600, com exceções de BG450-AT, BG450-CA e BG600-CA. Os semelhantes valores de  $n$  para todas as isotermas de BG300 revelam uma estrutura mais homogênea para esse biocarvão, ou seja, disponibilidade de sítios na superfície do biocarvão semelhantes entre si (Lerman et al., 2013), o que pode também ser visualizado na Figura 2. Sun et al. (2013) também relacionaram baixos valores de  $n$  à alta microporidade e à alta aromaticidade de biocarvões, características acentuadas de biocarvões produzidos a altas temperaturas. Os tratamentos BG450-AT, BG450-CA e BG600-CA tiveram isotermas mais linearizadas e menores valores de  $K_F$  se comparado com os respectivos tratamentos controle, indicando forte influência dessas MODs (AT e CA) para esses biocarvões.



**Figura 2** Imagens de microscopia eletrônica dos biocarvões BG300 (A), BG450 (B) e BG600 (C) produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar (resolução de 1900  $\mu\text{m}$ ).

Para BG600 e BG450, menores valores de  $K_d$ ,  $Q_1$  e  $K_F$  foram obtidos com os biocarvões revestidos com MOD em relação ao biocarvão controle, com exceção para o AH, enquanto que esses valores para BG300 apresentaram valores mais semelhantes entre si (Tabela 3), acompanhando o efeito causado na linearidade do isoterma. A presença de AT, AG e CA claramente atenuaram a adsorção de CBZ para todos os biocarvões se comparados com os sistemas controle, enquanto HA, para BG600, apresentou uma influência mínima. Por outro lado, para BG300 e BG450, a presença de AH não mostrou efeito nas propriedades adsorptivas dos biocarvões (Figura 1, Tabela 3).

A atenuação da sorção pode ser resultado do processo de complexação de CBZ com as MODs e/ou pelo bloqueio dos poros causado pelas MODs. Segundo Chefetz et al. (2008), a CBZ, por ser uma substância neutra, não facilmente ionizável, pode interagir fortemente com a matéria orgânica dissolvida do solo. A ligação de aminas aromáticas na matéria orgânica de solos já foi também reportada por Klepsch et al. (2011), o que pode ser explicado pela formação de complexos estáveis com a CBZ e o AH. Drori et al. (2005) relatou que altos níveis de MOD, maiores que  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de carbono orgânico, são necessários para que ocorra complexação e que a sorção de compostos orgânicos (herbicidas) seja reduzida. No presente estudo, o carregamento com MOD foi abaixo de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando que não houve complexação com CBZ para reduzir a sorção na matriz do biocarvão (Chefetz et al., 2008). Desse modo, o comportamento encontrado pode ser elucidado pelo efeito da exclusão de poros, que é um dos mecanismos primários relacionados com as propriedades de tamanho e peso da molécula da MOD e o tamanho dos poros dos biocarvões (Pignatello et al., 2006; Qiu et al., 2009; Xiao et al., 2012).

O grau/nível de supressão da MOD na adsorção de CBZ não seguiu necessariamente a mesma ordem que o tamanho/ peso molecular das MODs e nem a ordem da interação das MODs com as amostras de biocarvão (tópico 3.1). O peso molecular do AT é 10 e 15 vezes maior que o peso molecular do AG e CA, respectivamente, e o peso molecular do AG é apenas cerca de 0,65 vezes maior que o peso molecular de CA. Se considerada a concentração de equilíbrio de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (Tabela 3), a atenuação da adsorção de CBZ ( $q_{1\%}$ ) seguiu as ordens, respectivamente, para BG300, BG450 e BG600, de: AG >

AT  $\approx$  CA > Controle  $\approx$  AH; CA > AT  $\approx$  AG > Controle  $\approx$  AH; e CA  $\approx$  AT > AG > AH > Controle.

Para BG600, a exposição de AT reduziu a adsorção de CBZ em 78% enquanto AG reduziu em 52%. Para BG450, a proporção foi menor: AT suprimiu a adsorção em 39% e AG em 34%. Xiao et al. (2012), ao testar a adsorção do pesticida propanil em biocarvões, também relataram maior supressão na adsorção causada por AT do que AG, indicando que o maior tamanho da molécula ocupa a porção do mesoporo antes ocupado pela CBZ e atua bloqueando a entrada de microporos adjacentes, impedindo que o adsorbato penetre nos sítios de menor energia.

Não obstante, a atenuação causada por AT foi muito próxima ou ainda menor que a atenuação causada por CA em BG450 e BG600. CA influenciou fortemente a adsorção de CBZ em BG450 (63%) e BG600 (77%), uma vez que a molécula consegue entrar nos microporos primários, que é a região de adsorção dominante para moléculas menores. Maiores porcentagens da atenuação ocorreram entre a molécula de menor peso molecular (CA) e a molécula de maior peso molecular (AH) para BG450 e BG600 do que para o biocarvão BG300 (Figura 1), mostrando que BG300 teve o potencial adsorptivo menos influenciado pelas diferentes MODs entre todos os biocarvões testados. Em um cenário regular, livre de MOD, representado pelas amostras de biocarvão controles, o BG600 apresenta uma capacidade muito maior de adsorção de contaminantes orgânicos, devido a sua alta área superficial. Entretanto, a presença da MOD no ambiente pode afetar as propriedades adsorptivas do biocarvão em um nível que a complexidade de biocarvões produzidos a altas temperaturas, neste caso, o BG600, corresponde ao biocarvão de menores temperaturas de pirólise, como é o caso do BG300 neste estudo. Isso é possível de ser observado através dos valores de  $K_{d1}$  (Tabela 3) da CBZ adsorvida por BG600 revestido com CA e AT, que foram de 108 e 112 L Kg<sup>-1</sup>, respectivamente, comparativamente com o valor de  $K_{d1}$  de 153 L Kg<sup>-1</sup> do biocarvão controle BG300.

Em um ambiente natural, a evaporação da água do solo, especialmente em estações secas, pode levar à formação de um complexo formado por MOD e biocarvões. Essas MODs podem diretamente afetar as propriedades adsorptivas dos biocarvões adicionados aos solos e, portanto, alterar o destino e o transporte de contaminantes orgânicos como CBZ, testada nesse estudo. Baseado nos resultados obtidos, sugere-se que a atenuação da adsorção não seja um efeito exclusivo das propriedades do adsorbato (como tamanho e peso molecular), mas sim da interação entre tais propriedades e a estrutura do adsorvente, principalmente no que tange à área superficial e ao volume e tamanho de poros. Sugere-se também que estudos sejam realizados previamente à adição de biocarvão no ambiente, com o objetivo de descontaminação de áreas degradadas e contaminadas (água e solo), considerando o conteúdo de matéria orgânica desses ecossistemas, a forma de aplicação do biocarvão no solo (superfície ou subsuperfície), o tipo de solo e as propriedades do biocarvão utilizado. Investigações futuras também são

necessárias em experimentos de campo para melhor avaliar o potencial impacto da MOD, objetivando um melhor controle sobre o destino de fármacos e outros contaminantes no ambiente.

#### **4 Conclusão**

A MOD afetou as propriedades de biocarvões na adsorção de CBZ, exceto o AH para BG300 e BG450.

A adsorção em BG300 foi menos afetada pela MOD em relação a BG450 e BG600, provavelmente devido à estrutura de poros menos complexa encontrada em biocarvões produzidos a menores temperaturas. A atenuação da adsorção de CBZ foi mais predominante para BG450 e BG600, quando o AT e o CA agiram entrando ou bloqueando os micro e mesoporos do biocarvão.

As propriedades adsorptivas de BG600 para CBZ, após a exposição à CA, se assemelharam às propriedades adsorptivas de BG300.

#### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à MSU (Michigan State University), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), à UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná) e ao PGEAGRI (Pós-Graduação em Engenharia Agrícola).

#### **Referências**

- Antal JR., M.J., Gronli, M., 2003. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Ind Eng Chem Res*, 42, 8, 1619-1640.
- Beesley, L., Jiménez, E. M.; Eyles, J. L. G., 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, v. 158, p. 2282-2287.
- Borah, J. M., Sarma, J., Mahiuddin, S., 2011. Adsorption comparison at the -alumina/water interface: 3,4-Dihydroxybenzoic acid vs. catechol. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 387, 1, 50–56.
- Chefetz, B., Mualem, T., Ben-Ari, J., 2008. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, 73, 8, 1335-1343.
- Chevremont, A.C., Boundenne, J. L., Coulomb, B., Farnet, A. M. 2013. Fate of carbamazepine and anthracene in soils watered with UV-LED treated wastewaters. *Water Res*, 47, 17, 6574-6584.
- Drori, Y., Aizenshtat, B., Chefetz, B., 2005. Sorption–desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Soil Sci Soc Am J*, 69, 6, 1703-1710.

Guo, Y., Yadav, A., Karanfil, T., 2007. Approaches to mitigate the impact of dissolved organic matter on the adsorption of synthetic organic contaminants by porous carbonaceous sorbents. *Environ Sci Technol*, 41, 7888-7894.

Huang J., Huang K., Yan, C., 2009. Application of an easily water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent for efficient removal of catechol and resorcinol in aqueous solution. *J of Hazard Mater*, 167, 1-3, 69–74.

IHSS. International Humic Substances Society. Natural Organic Matter Research. Products. Chemical Properties of IHSS Sample. 2014. Available at: <http://www.humicsubstances.org/elements.html>. Access on November 11, 2014.

Karanfil, T., Dastgheib, S. A., Mauldin, A., 2006. Molecular sieve capabilities of activated carbon fibers to reduce the impact of NOM preloading on trichloroethylene adsorption. *Environ Sci Technol*, 40, 1321-1327.

Kasozi, G. N., Zimmerman, A.R., Nkedi-Kizza, P., GAO, B., 2010. Catechol and Humic Acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (Biochars). *Environ Sci Technol*, 44,16, 6189-6195.

Kim, K. H., Kim, J., Cho, T., Choi, J., W., 2012. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technol*, 118, 158–162.

Klepsch, S., Aquino, A.J.A., Haas, U., Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H., Lischka, H., 2011. Sorption of selected aromatic substances – application of kinetic concepts and quantum mechanical modeling. *Water Air Soil Pollut*, 215, 449–464.

Lerman, I., Chen, Y., Xing, B., Chefetz, B., 2013. Adsorption of carbamazepine by carbon nanotubes: Effects of DOM introduction and competition with phenanthrene and bisphenol A. *Environm Pollut*, 182, 169-176.

Lou, L., Liu, F., Yue, Q., Chen, F., Yang, Q., Hu, B., Chen, Y., 2013. Influence of humic acid on the sorption of pentachlorophenol by aged sediment amended with rice-straw biochar. *Applied Geochem*, 33, 76-83.

Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., Harris, W., 2011 Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163, 3-4, 247-255.

Pignatello, J. J., Kwon, S.; Lu, Y., 2006. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): attenuation of surface activity by humic and fulvic acids. *Environ Sci Technol*, 40, 24, 7757-7763.

Qiu, Y., Xiao, X., Cheng, H., Zhou, Z., Sheng, G. D., 2009. Influence of environmental factors on pesticide adsorption by black carbon: pH and model dissolved organic matter. *Environ. Sci Technol*, 43,13, 4973–4978.

Schnitzer, M., Gupta, U. C., 1965. Determination of acidity in soil organic matter. *S Sci Soc Proceedings*, 27, 274-277.

Shenker, M., Harush, D., Ari, J. B., Chefetz, B., 2011. Uptake of carbamazepine by cucumber plants: A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, 82, 6, 905-910.

Sun, K.; Kang, M.; Zhang, Z.; Jin, J.; Wang, Z.; Pan, Z.; Xu, D.; Wu, F.; Xing, B., 2013. Impact of deasing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene. *Environ Sci Technol*, v. 47, p. 11273-11481.

Tennant, M. F., Mazyck, D.W., 2007. The role of surface acidity and pore size distribution in the adsorption of 2-methylisoborneol via powdered activated carbon. *Carbon*, 45, 4, 858–864.

Toshiyuki, S., Mitsuhiro, S., Tatsuaki, Y., 2004. Molecular weight characterization of humic substances by MALDI-TOF-MS. *J. Mass Spectrom Soc*, 52, 1, 29-32.

Xiao, X., Li, F., Huang, J., Sheng, G. D.; Qiu, Y., 2012. Reduced adsorption of propanil to black carbon: effect of dissolved organic matter loading mode and molecule size. *Environ. Toxicology and Chem*, 31, 6, 1187–1193.

Xie, M., Chen, W., Xu, Z., Zheng, S., Zhu, D., 2014. Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. *Environmental Pollution*, 186, 187-194.

Wen, B., Huang, R., Li, R., Gong, P., Zhang, S., Pei, Z., Fang, J., Shan, X., Khan, S., 2009. Effects of humic acid and lipid on the sorption of phenanthrene on char. *Geoderma*, 150, 202-208.

Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L.J., Inyang, M.D., Zimmerman, A.R., Cao, X.D., Yang, L.Y., Xue, Y.W., LI, H., 2012. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *J Hazard Mater*, 209-210, 408–413.

Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Yang, L., 2011. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technol*, 102, 10, 6273–6278.

Zhang, W., Ding, Y., Boyd, S. A., Teppen, B. J., LI, H., 2010. Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere*, 81, 7, 954-960.