



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
CURSO DE AGRONOMIA

**ACÚMULO E DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SOLO
APÓS ADIÇÃO DE BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO**

JHON KENEDY MOURA CHAGAS

BRASÍLIA, DF

2018

JHON KENEDY MOURA CHAGAS

**ACÚMULO E DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SOLO APÓS
ADIÇÃO DE BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO**

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo

BRASÍLIA, DF

2018

Chagas, Jhon Kenedy Moura

Acúmulo e disponibilidade de metais pesados no solo após adição de biochar de lodo de esgoto / Jhon Kenedy Moura Chagas; orientador Cícero Célio de Figueiredo. – Brasília, 2018.

42 p. : il.

Monografia (Graduação – Agronomia) – Universidade de Brasília, 2018.

1. biocarvão. 2. pirólise. 3. elementos traço. 4. contaminantes. I. Figueiredo, Cícero Célio de, orient. II. Título.

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: Jhon Kenedy Moura Chagas

Título: Acúmulo e disponibilidade de metais pesados no solo após adição de biochar de lodo de esgoto

Ano: 2018

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias dessa monografia e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva-se a outros direitos de publicação, e nenhuma parte desse relatório pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

JHON KENEDY MOURA CHAGAS

ACÚMULO E DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SOLO APÓS ADIÇÃO DE BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para obtenção do título de Engenheiro Agrônomo.

Aprovado em ____ de _____ de _____

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo

Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária –
Universidade de Brasília
Orientador

Prof. Dr. Jader Galba Busato

Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária –
Universidade de Brasília
Examinador

Prof. MSc. Jefferson Luiz Antunes Santos

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e
Mucuri
Examinador

Dedico este trabalho a Deus, meu criador, e às pessoas mais importantes na minha vida: meus pais, Dorvalino e Josefa, e meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pelas maravilhas que opera nela.

À minha mãe, Josefa José de Moura, e ao meu pai, Dorvalino José da Cunha Chagas, cujo trabalho, empenho, dedicação, paciência e ensinamentos de ambos foram imprescindíveis para que chegasse até aqui. E aos meus irmãos, Ismaell e Isabela. Muito obrigado por serem minha família, com a qual sempre posso contar nos momentos de alegria e desespero. Amo vocês!

Aos amigos Ana Clara, Giordana, Karen, Letícia, Lorrany, Luana, Lucas Simioni, Lucas Vitória, Marta, Maycon, Thais França e Thamires. Agradeço a todos por estarem ao meu lado nessa longa jornada de aprendizado e vivência. Pelas risadas durante tantos almoços e pela parceria nas maratonas de provas.

Agradeço a Universidade de Brasília, que foi uma segunda casa nos últimos anos. À toda equipe de professores e funcionários que contribuíram de forma espetacular com minha formação. Em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo, que me conduziu na execução deste trabalho, pela confiança em me receber em sua equipe desde o 4º semestre, e por seu comprometimento, dedicação, envolvimento e orientações.

Muito obrigado a todo o pessoal do Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica do Solo, em especial Alyson, Bruna, Bruno, Helen, Letícia, Priscila, Stênio, Thais Coser e Walda, pelos momentos produtivos e divertidos que passamos juntos nos últimos 3 anos.

Agradeço ao Dr. Juscimar da Silva e a Embrapa Hortaliças pela realização das análises de metais.

Agradeço ainda à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal por fornecer o lodo de esgoto utilizado para a produção do biochar.

Agradeço aos motoristas e aos amigos companheiros nas viagens diárias e à Casa do Estudante Nipo Brasileiro de Brasília que me acolheu após esse período.

Muitíssimo obrigado a todos!

“O importante (a vida ensina) não é o quê nem o quanto se sabe, mas o quê e o quanto se sabe fazer com o que se sabe.”

(Máximo José Trevisan)

RESUMO

Acúmulo e disponibilidade de metais pesados no solo após adição de biochar de lodo de esgoto

A produção de biochar a partir da pirólise do lodo de esgoto (LE) é uma alternativa para tornar este resíduo útil para fins agroambientais. Apesar dos avanços na compreensão das funções do biochar de LE na melhoria da qualidade do solo, ainda é necessário compreender o efeito da pirólise sobre o teor de metais pesados (MP) no biochar e a dinâmica desses metais após aplicação desse material no solo. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de biochars de LE obtidos a diferentes temperaturas de pirólise no acúmulo e disponibilidade de MP em um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico do Cerrado brasileiro. Para tal, em um experimento de campo, foram aplicados 15 Mg ha⁻¹ de biochar de LE produzido a 300 °C (BC300) e 500 °C (BC500) para cultivo de milho. Foram determinados os teores totais e disponíveis de MP no LE, nos biochars e no solo pós-colheita. A pirólise concentrou MP totais nos biochars em relação ao LE. Entretanto, a disponibilidade de MP foi reduzida com o aumento da temperatura de pirólise devido ao aumento no pH, volume de poros, área superficial específica, teor de P e K, e redução da relação H/C. Quando aplicado ao solo, na dose utilizada, o biochar não alterou os teores totais de MP, com exceção de Zn e Mn, nem mesmo aumentou sua disponibilidade. Em relação aos MP totais, os teores disponíveis de todos os MP no solo foram inferiores a 1,2%. Além disso, os teores disponíveis de Zn e Mn, quando avaliados como micronutrientes, são considerados baixos. Portanto, os resultados do presente trabalho indicam que o biochar produzido a partir de LE de estação de tratamento do Distrito Federal (DF) pode ser usado na agricultura, sem riscos para a contaminação do solo por MP.

Palavras-chave: biocarvão, pirólise, elementos traço, contaminantes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. Lodo de esgoto: produção e aspectos legais de sua utilização.....	11
2.2. Biochar de lodo de esgoto: caracterização e importância agroambiental.....	12
2.3. Biochar de lodo de esgoto: acúmulo e disponibilidade de metais pesados no solo	14
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1. Obtenção e caracterização do biochar de lodo de esgoto	20
3.2. Área e delineamento experimental	21
3.3. Condução do experimento	21
3.4. Análises laboratoriais.....	22
3.5. Taxa de retenção dos metais pesados no biochar	23
3.6. Análise estatística.....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. Metais pesados no lodo de esgoto e nos biochars	25
4.2. Metais pesados no solo	30
5. CONCLUSÕES	36
6. REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto (LE) é um resíduo sólido, rico em matéria orgânica e nutrientes, gerado no processo de tratamento de esgoto. Somente no Distrito Federal (DF) são produzidos cerca de 400 Mg dia⁻¹ de LE (COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL - CAESB, 2018). Em virtude dos limites impostos pela legislação, este resíduo se acumula nos pátios de secagem.

A conversão do LE em biochar, por meio do processo de pirólise, é uma alternativa tecnológica para destinação final deste resíduo e para torná-lo útil à produção agrícola. Trabalhos recentes têm mostrado o potencial agrônômico do biochar, especialmente em solos tropicais (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016; FARIA et al., 2018). A pirólise elimina os agentes patogênicos (HOSSAIN et al., 2011), além de reduzir o volume e conseqüentemente o custo de transporte do LE (MÉNDEZ et al., 2005). Além disso, quando aplicado ao solo, o biochar aumenta os teores de nutrientes e a retenção de água, eleva o pH e a porosidade (HOSSAIN et al., 2010; MÉNDEZ; TERRADILLOS; GASCÓ, 2013; FARIA et al., 2018), podendo ainda reduzir a emissão de gases do efeito estufa (VACCARI et al., 2011) e melhorar as propriedades biológicas (PAZ-FERREIRO et al., 2012).

Estudos recentes têm mostrado o potencial do biochar em imobilizar metais pesados (MP) em áreas contaminadas com esses elementos (BIAN et al., 2014; PUGA et al., 2015; KUMAR et al., 2018). Entretanto, sabe-se que a conversão de LE em biochar pode concentrar os elementos que não se volatilizam nas temperaturas empregadas na pirólise, podendo elevar os teores de MP (YUAN et al., 2015; LU et al., 2016). Como consequência, em muitos casos, os elevados teores totais de MP no LE podem inviabilizar sua utilização como biochar. Apesar disso, quando aplicado ao solo o biochar pode alterar a disponibilidade dos MP devido às características deste material e às modificações que ele promove no solo (MÉNDEZ et al., 2012).

Apesar dos benefícios da pirólise, ainda há dúvidas sobre a possibilidade de contaminação do solo com MP em decorrência da aplicação de biochar (LUCCHINI et al., 2014; LU et al., 2016). Para biochars produzidos a partir de LE, especial atenção deve ser dada uma vez que essa matéria-prima apresenta grande variação nos teores de MP, em função da origem e do processo de tratamento de esgoto (BETTIOL; CAMARGO, 2006), e da influência da temperatura de pirólise. Estudos divergem acerca do uso deste material para produção agrícola de forma segura, podendo o

biochar de LE apresentar teores acima dos limites permitidos pela legislação (VAN WESENBEECK et al., 2014) ou até mesmo reduzir a disponibilidade dos MP quando aplicado ao solo (WAQAS et al., 2014; ZHOU et al., 2017). Khanmohammadi, Afyuni e Mosaddeghi (2017), por exemplo, relataram redução de 3 e 22% de Cu e Pb disponíveis, respectivamente, após aplicação de biochar de LE a um solo calcário de textura argilosa no Irã.

Sabe-se que a modificação da capacidade de adsorção de MP no solo varia, dentre outros fatores, com a textura do solo e com a temperatura de pirólise do biochar (MELO et al., 2013). Além disso, deve-se considerar que os efeitos sobre os MP não se devem apenas às alterações provocadas no solo pelo biochar. As partículas de biochar mostram grande afinidade por MP devido principalmente à sua estrutura altamente porosa, grande área superficial específica e abundância de grupos funcionais na superfície (PARK et al., 2011; KUMAR et al., 2018).

Assim, experimentos em condições de campo são fundamentais para avaliação dos efeitos da adição de biochar de LE no acúmulo e na disponibilidade de MP no solo. Além disso, são escassos os estudos de campo que comparam o efeito da adubação mineral e da aplicação de biochar no acúmulo e na disponibilidade de MP em solos extremamente intemperizados sob cultivos agrícolas.

Dessa forma, para avaliar se a pirólise do LE, como alternativa sustentável de disposição deste resíduo, é capaz de garantir a segurança do uso agrícola do biochar é necessário compreender as implicações de sua aplicação sobre os MP no solo. O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de biochars de LE obtidos a diferentes temperaturas de pirólise no acúmulo e disponibilidade de MP em Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico do Cerrado cultivado com milho. Para tal, foram testadas as seguintes hipóteses: i) a temperatura de pirólise influencia na disponibilidade dos MP no biochar; ii) as propriedades físico-químicas do biochar influenciam na disponibilidade de MP; iii) a aplicação de biochar aumenta o teor total de MP e reduz sua disponibilidade no solo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lodo de esgoto: produção e aspectos legais de sua utilização

Segundo previsão da Organização das Nações Unidas (ONU), a população mundial chegará a 11,2 bilhões de habitantes em 2100 (ONU, 2015). Este intenso crescimento populacional acentuará duas demandas da sociedade: as necessidades de aumentar a produção de alimentos, fibras, madeira, biocombustíveis e de destinar adequadamente os resíduos gerados pelas atividades antrópicas (FAO, 2017).

Entre estes resíduos de difícil gestão está o esgoto. Em 2016, foram coletados no Brasil cerca de 5,5 bilhões de m³ de esgoto (BRASIL, 2018). Deste total, aproximadamente 4,1 bilhões de m³ receberam algum tipo de tratamento. O tratamento torna o esgoto apto a ser devolvido a natureza sem causar danos ambientais e à saúde humana (PIRES, 2006). A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) é a unidade responsável pelo tratamento deste resíduo, reduzindo consideravelmente sua carga poluente por meio de processos físicos, químicos e biológicos.

Ao final do tratamento, a matéria orgânica do esgoto é estabilizada por meio de digestores e processo de desidratação que facilitam a destinação final do resíduo, gerando o lodo de esgoto (LE) ou biossólido, um produto sólido, rico em matéria orgânica e nutrientes. Apenas no DF são produzidos diariamente cerca de 400 Mg de LE em base úmida (CAESB, 2018).

A composição do LE varia em função da origem do esgoto, do processo de tratamento a que este é sujeito e de seu caráter sazonal (BETTIOL; CAMARGO, 2006). Assim, embora este resíduo seja rico em nutrientes (SINGH; AGRAWAL, 2008), ele pode apresentar limitações que impedem seu uso na agricultura (WANG et al., 2008). A presença de substâncias inorgânicas (metais pesados), ovos viáveis de helmintos, coliformes termotolerantes, *Salmonella* spp. e vírus entéricos, além de substâncias orgânicas potencialmente tóxicas acima de certos limites estabelecidos em legislação específica, o tornam impróprio para uso em áreas agrícolas devido a seu elevado potencial de contaminação para o ambiente e cadeia trófica (BRASIL, 2006; SINGH; AGRAWAL, 2008).

Os critérios e procedimentos para uso agrícola do LE e seus derivados estão definidos na Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006, do Conselho Nacional do

Meio Ambiente (CONAMA). Os limites definidos pela legislação brasileira são bem rigorosos em comparação com os americanos, estabelecidos pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA). Em média, os limites americanos aceitáveis são 113% maiores do que os brasileiros (USEPA, 1993). Na Tabela 1 são apresentados os limites máximos de concentração de substâncias inorgânicas no LE para uso agrícola no Brasil e nos Estados Unidos.

Tabela 1. Concentração máxima permitida de substâncias inorgânicas no lodo de esgoto ou produtos derivados

Substância inorgânica	Concentração máxima permitida (mg kg ⁻¹ , base seca)	
	Brasil ^a	Estados Unidos ^b
Arsênio	41	75
Bário	1300	nd
Cádmio	39	85
Chumbo	300	840
Cobre	1500	4300
Crômio	1000	nd
Mercúrio	17	57
Molibdênio	50	75
Níquel	420	420
Selênio	100	100
Zinco	2800	7500

a: Fonte: Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006, do CONAMA.

b: Fonte: *40 Code of Federal Regulations Part 503.13*, USEPA; nd: não definido.

Em decorrência das limitações de uso impostas pela legislação, o LE produzido no DF se acumula nos pátios de secagem e armazenamento, sem utilização agrícola. Assim, há um apelo para que sejam encontradas soluções para viabilizar o uso agrícola seguro do LE produzido.

2.2. Biochar de lodo de esgoto: caracterização e importância agroambiental

O processamento térmico de LE, por pirólise, representa uma importante alternativa para viabilizar o uso agrícola desse resíduo e apresenta vantagens como redução do volume e do custo de transporte (MÉNDEZ et al., 2005). A biomassa carbonizada, identificada como biocarvão, é internacionalmente conhecida por biochar. Trata-se de um produto sólido, rico em carbono (C), produzido a partir da decomposição térmica de uma biomassa sob ausência ou limitada disponibilidade de oxigênio. Este produto se difere dos demais tipos de carvão por se destinar

especificamente à melhoria do solo ou sequestro de C (SOHI, 2012; NOVOTNY et al., 2015).

Os principais fatores determinantes das características do biochar são: a biomassa utilizada e as condições de pirólise, dentre as quais se destacam a temperatura máxima, a taxa de aquecimento e o tempo de residência (ANTAL; GRØNLI, 2003). Podem ser utilizadas diversas biomassas no processo, tais como materiais lenhosos, resíduos agroindustriais, florestais (LEHMANN, 2007a; SOHI, 2012; NOVOTNY et al., 2015) e resíduos urbanos como o LE (FIGUEIREDO et al., 2018).

A conversão do LE em biochar tem se destacado como uma alternativa tecnológica sustentável para tornar seguro o uso desse resíduo na agricultura. O tratamento térmico por pirólise elimina os agentes patogênicos e degrada compostos orgânicos potencialmente danosos (YUAN et al., 2013; WAQAS et al., 2014). Além disso, apresenta vantagens como o potencial para geração de energia a partir dos gases (CH_4 , H_2 , CO_2) e bio-óleo gerados durante a pirólise (LEHMANN, 2007b; SOHI, 2012).

A pirólise aumenta a área superficial específica, o volume de poros, o pH e o teor de cinzas do biochar em relação ao LE, sendo que este aumento é maior quanto mais elevada for a temperatura de pirólise empregada (AGRAFIOTI et al., 2013; FIGUEIREDO et al., 2018). Porém, com aumento da temperatura de pirólise há redução do conteúdo de C, N, O e H do biochar, do rendimento e da quantidade de grupos funcionais carboxila, hidroxila e amino (CHEN et al., 2014; FIGUEIREDO et al., 2018).

Entre os benefícios apresentados pelo biochar de LE para a melhoria do solo e ambiente, destacam-se o aumento dos teores de nutrientes, elevação do pH do solo, melhoria na retenção de água e da porosidade (HOSSAIN et al., 2010; MÉNDEZ; TERRADILLOS; GASCÓ, 2013; FARIA et al., 2018), diminuição das emissões de gases do efeito estufa (VACCARI et al., 2011), melhoria das propriedades biológicas (PAZ-FERREIRO et al., 2012), assim como a imobilização e redução da disponibilidade de metais pesados (MP) como Cd, Fe, Pb e Zn (HOSSAIN et al., 2011; PARK et al., 2013; BIAN et al., 2014).

2.3. Biochar de lodo de esgoto: acúmulo e disponibilidade de metais pesados no solo

Não há um consenso acerca da definição de MP. Na literatura, os MP são assim classificados em função de seu peso específico, massa atômica, número atômico, propriedades químicas, dentre outros. Porém, não há consenso entre especialistas acerca de qual a característica utilizada e do limite de classificação. Por exemplo, o limite inferior de peso específico que define um MP varia de 3,5 a 7,0 g cm⁻³ (DUFFUS, 2002). De acordo com Appenroth (2010), o termo MP, no âmbito dos sistemas biológicos, pode ser definido com base na tabela periódica dos elementos. Assim sendo, este grupo é formado por três subgrupos: 1) os elementos de transição; 2) as séries dos actinídeos e lantanídeos; 3) grupo misto incluindo metais, metaloides e não-metais (Al, As, Bi, Ga, Ge, In, Pb, Po, Sb, Sn, Te e Tl).

Os MP ocorrem naturalmente nos solos, podendo ser derivados do intemperismo, que age sobre o material de origem, de fontes externas naturais, como erupções vulcânicas e deposição atmosférica, ou de fontes externas antrópicas, como as atividades agrícolas e industriais (BRADL, 2005). Sendo assim, a concentração dos MP no solo varia ao longo do espaço e do tempo em função destes fatores.

As atividades antrópicas, dentre as quais a mineração, a fundição, a descarga de subprodutos industriais, o uso de fertilizantes, agrotóxicos e biossólidos na agricultura, são as principais causas de aumento da concentração de MP no solo (BRADL, 2005). Ao contrário das substâncias orgânicas, os MP não são biodegradáveis e se acumulam no solo (MASSAQUOI et al., 2015). Quando os MP estão presentes em concentrações acima dos limites máximos estabelecidos, o solo é tido como contaminado. Assim, o acúmulo de metais no solo representa um risco à saúde pública e ao meio ambiente (ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

Atualmente, no Brasil, a legislação que trata da contaminação do solo é a Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, do CONAMA. Ela estabelece critérios e valores que orientam na prevenção da contaminação do solo e no gerenciamento de áreas contaminadas. Esta resolução define três categorias de valores orientadores para as concentrações de MP no solo: 1) o Valor de Referência de Qualidade (VRQ), que é a concentração de determinado MP que define a qualidade natural do solo; 2) o Valor de Prevenção (VP), que é a concentração limite de MP, tal que o solo seja capaz de sustentar as suas funções; 3) e o Valor de Investigação (VI), que é a

concentração de determinado MP no solo acima da qual existem riscos potenciais à saúde humana (BRASIL, 2009).

Em função da variação espacial da concentração de MP nos solos, os órgãos ambientais dos Estados e o DF devem estabelecer os VRQ. Porém, esses valores ainda não foram estabelecidos para os solos do DF. O estado de Minas Gerais é o mais próximo do DF que definiu VRQ na forma da deliberação normativa n° 166 do Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM), de 29 de junho de 2011 (MINAS GERAIS, 2011). Na Tabela 2 são apresentados os valores orientadores para os MP no solo.

Tabela 2. Valores orientadores das concentrações de metais pesados nos solos

Metal pesado	VRQ ^a	VP	VI ^b
	mg kg ⁻¹		
As	8	15	35
Ba	93	150	300
Cd	<0,4	1,3	3
Co	6	25	35
Cr	75	75	150
Cu	49	60	200
Hg	0,05	0,5	12
Mo	<0,9	30	50
Ni	21,5	30	70
Pb	19,5	72	180
Zn	46,5	300	450

a: referente aos solos do estado de Minas Gerais; VRQ – valor de referência de qualidade. Fonte: Deliberação normativa n° 166 do COPAM, de 29 de junho de 2011.

b: referente a áreas agrícolas; VP - valor de prevenção; VI - valor de investigação. Fonte: Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009, do CONAMA (adaptado).

Alguns dos MP são essenciais para as plantas, sendo, portanto, considerados micronutrientes. Estes são fundamentais para síntese e funcionamento dos compostos celulares quando presentes na concentração adequada no interior dos tecidos vivos. Porém, todos os MP quando excedem o limiar de concentração interna passam a ser tóxicos, podendo desde reduzir a produtividade até causar a morte das plantas (RASCIO; NAVARI-IZZO, 2011). Normalmente, a concentração interna desses metais nos tecidos vegetais está diretamente relacionada à sua disponibilidade no solo (APPENROTH, 2010). Entre as várias formas de se avaliar a disponibilidade de MP, a extração com ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) tem mostrado uma boa correlação entre os teores no solo e na planta (LINDSAY;

NORVELL, 1978). Abreu et al. (2005) estabeleceram limites para interpretação da disponibilidade de MP no solo com base em seu teor extraível em DTPA.

Sabe-se que a distribuição, mobilidade e disponibilidade de MP no ambiente dependem não apenas de sua concentração total, mas também da forma como estes estão associados e interagindo com as partículas do solo (LASHEEN; AMMAR, 2009). Logo, sua disponibilidade pode ser influenciada por reações de adsorção, complexação, precipitação, oxidação e redução (LI et al., 2017).

O LE tem teores de MP que variam em função da origem (industrial, urbano ou misto) e do tratamento que o esgoto recebe (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008). Wang et al. (2008) relataram que a aplicação de LE resultante do tratamento de esgoto de fontes mistas (urbana, comercial e industrial) na China aumentou a concentração de MP no solo para todas as doses utilizadas (de 15 a 150 Mg ha⁻¹). Neste trabalho, entre os MP analisados após aplicação do LE, Cd apresentou teor acima dos limites estabelecidos pela legislação local, restringindo a aplicação do LE no solo.

A composição química da biomassa utilizada na pirólise está diretamente relacionada com a concentração de MP no biochar obtido. Biochar produzido a partir de madeira, palha de arroz, esterco de animais, dentre outros, de modo geral, apresenta teores reduzidos de MP, pois estes não fazem parte de sua composição naturalmente (PARK et al., 2011; BIAN et al., 2014; LUCCHINI et al., 2014). Entretanto, em função da variação do teor de MP no LE, os teores também variam em seu biochar. Park et al. (2011), avaliando biochar produzido a partir de esterco de frango e podas de árvore, e Bian et al. (2014), trabalhando com biochar de palha de trigo, não encontraram teores de metais que limitassem seu uso na agricultura. No trabalho conduzido por Liu, Liu e Zhang (2014), o biochar de LE municipal submetido a tratamento secundário apresentou teor de metais que possibilitou seu uso agrícola, segundo os padrões locais (Guiyang, China). Entretanto, van Wesenbeeck et al. (2014) observaram que mesmo em Oahu, uma pequena ilha localizada no Havaí, o conteúdo de MP no LE variou significativamente entre comunidades e ao longo dos anos, sendo os teores tanto no lodo quanto no biochar superiores aos permitidos pela legislação local para aplicação no solo.

Durante a pirólise, a maior parte dos metais, tais como Pb, Ni, Cu, Zn e Cr, são retidos no biochar (fração sólida), pois estes apresentam ponto de ebulição superior à temperatura normalmente empregada na pirólise (VAN WESENBEECK et al., 2014; LU et al., 2016). Assim, a pirólise concentra metais no biochar (LU et al., 2016;

KAMEYAMA; IWATA; MIYAMOTO, 2017), e dependendo do teor de metais presentes no LE pode tornar inviável seu uso para fins agrícolas. Conforme maior a temperatura de pirólise utilizada, maior é a concentração de metais no biochar (KHANMOHAMMADI; AFYUNI; MOSADDEGHI, 2015; YUAN et al., 2015; LU et al., 2016). Porém, quando se utiliza temperatura >600 °C alguns MP, como Cd, volatilizam e deixam o reator juntamente com os gases produzidos. Apesar disso, abaixo de 600 °C as pequenas perdas de MP observadas se devem principalmente ao escape de partículas finas carregadas de MP no fluxo de saída de gases (KISTLER; WIDMER; BRUNNER, 1987). Nesta condição, As e Hg deixam o reator durante a pirólise juntamente com vapor e outros gases, pois seu ponto de ebulição é <600 °C (NZIHOU; STANMORE, 2013).

Mesmo havendo aumento da concentração de metais no biochar durante a pirólise, observa-se que quando aplicado ao solo o biochar afeta o comportamento dos MP reduzindo sua solubilidade, disponibilidade, transporte e distribuição espacial (ZHU et al., 2015; ZHOU et al., 2017). Assim, há redução dos teores no solo e imobilização, estando menos disponíveis do que os metais no LE (JIN et al., 2016).

A modificação da capacidade de adsorção de MP no solo varia, dentre outros fatores, com a textura do solo e com a temperatura de pirólise do biochar (MELO et al., 2013). Naquele trabalho os autores observaram que a adição de biochar de palha de cana-de-açúcar em um solo argiloso não promoveu aumento expressivo na adsorção de Cd e Zn, independentemente da temperatura de pirólise. Porém, em solos arenosos, a adsorção de MP foi bem inferior no solo sem biochar e houve efeito da temperatura. Naqueles em que foi adicionado biochar produzido a 700 °C a adsorção de MP foi maior do que com biochars produzidos a temperaturas inferiores.

A aplicação de biochar pode reduzir a disponibilidade de MP em solos contaminados. Segundo Beesley e Marmiroli (2011), após aplicação de biochar de madeira em solo contaminado com descarga de efluentes de indústrias, Cd e Zn foram retidos na superfície do biochar via sorção e este processo não é imediatamente reversível. Puga et al. (2015) investigaram o efeito da aplicação de biochar de palha de cana-de-açúcar na disponibilidade e absorção de Zn, Pb e Cd pelas plantas em um solo contaminado por mineração. A aplicação de biochar reduziu a disponibilidade destes metais e sua absorção, enquanto aumentou a concentração de P no solo. Em trabalho com biochars de esterco bovino e de casca de grãos, Kumar et al. (2018) relataram que a adição de resíduos ao solo contaminado com Zn promoveu

imobilização deste MP. Este resultado foi confirmado em partículas de biochar recuperadas do solo após 180 dias, sendo que parte do Zn imobilizado pelos biochars estava ligado a microagregados organominerais formados na superfície do biochar e em seus poros.

A aplicação de compostos orgânicos é capaz de modificar as propriedades físico-químicas do solo que têm relação com a disponibilidade de MP. Diversos trabalhos têm mostrado que a aplicação de biochar aumenta o teor de matéria orgânica, o pH e a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo, imobilizando e indisponibilizando os metais (UCHIMIYA et al., 2010a; HOUBEN; EVRARD; SONNET, 2013; LI et al., 2017). Isso ocorre devido a processos como precipitação, redução de solubilidade e aumento na adsorção de MP em coloides do solo (minerais e orgânicos).

Os efeitos sobre os MP não se devem apenas às alterações provocadas no solo. As partículas de biochar mostram grande afinidade por MP devido principalmente à sua estrutura altamente porosa, grande área superficial específica e abundância de grupos funcionais na superfície (PARK et al., 2011; KUMAR et al., 2018). A quantidade de grupos funcionais (carboxílico, hidroxila, amino) decresce com o aumento da temperatura de pirólise devido ao maior grau de carbonização (redução das relações N/C, O/C, H/C), resultando em estrutura altamente aromática (FIGUEIREDO et al., 2018). Tal estrutura aromática possui grande quantidade de elétrons- π deslocalizados que são capazes de ligar MP catiônicos por interações cátion- π (UCHIMIYA et al., 2010b; HARVEY et al., 2011). Em conjunto, estas alterações definirão o potencial de adsorção de metais dos biochars produzidos a diferentes temperaturas (LI et al., 2017).

Khan et al. (2013) e Yue et al. (2017) avaliaram o efeito da aplicação de biochar de LE em experimentos conduzidos em vasos sobre os teores totais e disponíveis de MP. Ambos os trabalhos reportaram que houve redução na bioacumulação de MP nas plantas, apesar da concentração total de MP ter aumentado após aplicação de biochar. Tal resultado corresponde à redução na disponibilidade de MP no solo que foi verificada pelo aumento das frações indisponíveis. As principais hipóteses levantadas para esta redução foram o aumento do pH, da CTC, do volume de poros, da área superficial e da concentração de carbono orgânico dissolvido. Tais modificações levaram à adsorção e precipitação dos MP no solo.

Khanmohammadi, Afyuni e Mosaddeghi (2017) avaliaram o efeito da aplicação de biochar de LE em solos calcários de diferentes texturas sobre a absorção de MP pela cultura do milho. A aplicação de biochar reduziu a absorção de Cu, Fe, Pb e Zn pela parte aérea do milho em relação ao solo sem adubação mineral ou aplicação de biochar. Esse efeito foi mais relevante para a absorção de Pb, no qual a redução foi de 72%.

Portanto, devido às peculiaridades do LE gerado no DF, faz-se necessário avaliar os efeitos de sua aplicação com fins agrícolas sobre o acúmulo e a disponibilidade de MP no solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Obtenção e caracterização do biochar de lodo de esgoto

Os biochars foram produzidos a partir de amostras de LE coletadas na ETE do Gama, pertencente à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), Brasília, DF. Esta ETE utiliza o sistema de tratamento em nível terciário, no qual, além da decomposição anaeróbia do lodo, são removidos, do efluente líquido, nutrientes específicos como P e N, que permanecem na massa de LE final que posteriormente é disposta em pátios de secagem. Na Tabela 3 são apresentadas algumas características do LE *in natura* e dos biochars utilizados neste estudo.

Tabela 3. Características do lodo de esgoto *in natura* e dos biochars obtidos a diferentes temperaturas

Propriedade	Lodo de esgoto	BC300	BC500
Carbono total (g g ⁻¹)	21,00	23,4	19,0
H/C	2,40	1,84	1,07
Nitrogênio total (g g ⁻¹)	3,00	3,3	2,3
C/N	-	7,0	8,3
NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹)	-	17,5	5,84
NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	-	431,9	169,3
pH (H ₂ O)	4,8	5,8	6,5
P (g kg ⁻¹)	35,7	41,1	61,3
K ⁺ (g kg ⁻¹)	0,8	1,6	1,25
Ca ⁺²	5,8 ^a	9,7 ^b	7,8 ^b
Mg ⁺²	1,00 ^a	1,8 ^b	1,7 ^b
S (g kg ⁻¹)	-	15,1	7,4
Ácido fúlvico (g kg ⁻¹)	-	24,3	4,3
Ácido húmico (g kg ⁻¹)	-	19,3	1,1
Humina (g kg ⁻¹)	-	74,8	95,6
VP (mL g ⁻¹)	-	0,027	0,053
ASE (m ² g ⁻¹)	-	20,17	52,47
Umidade (65°C) (g g ⁻¹)	0,17	-	-
Sólidos Voláteis (g g ⁻¹)	0,45	-	-
Cinzas (g g ⁻¹)	0,54	-	-
Rendimento (%)	-	86	65

a: (cmol_c dm³); b: (g/kg); VP: volume de poros; ASE: área de superfície específica; BC300 e BC500: biochar produzido a 300 °C e 500 °C, respectivamente. Adaptado de Figueiredo et al. (2018).

O LE foi seco ao ar (aproximadamente 20% de umidade), passado em peneira de malha 8 mm e, então, submetido às temperaturas de 300 °C e 500 °C em forno de pirólise (Linn Elektro Therm, Eschenfelden, Alemanha). A pirólise ocorreu a uma taxa

média de aumento de temperatura de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, totalizando 120 e 200 min para atingir as respectivas temperaturas, e tempo de residência de 30 minutos. O LE foi colocado em recipiente metálico adaptado ao espaço interno do forno contendo um sistema de saída de gases e bio-óleo, com mecanismo para evitar o fluxo de oxigênio, além de um termostato digital para o controle de temperatura. Após a pirólise o biochar foi pesado e acondicionado em sacos plásticos para posterior incorporação ao solo.

3.2. Área e delineamento experimental

O experimento foi conduzido na Fazenda Água Limpa da Universidade de Brasília (FAL/UnB), localizada no Núcleo Rural Vargem Bonita, Brasília-DF ($15^{\circ} 56' 45''$ S, $47^{\circ} 55' 43''$ O; 1095 m). O clima da região é classificado como tropical estacional de savana (Aw), segundo classificação de Köppen. A região apresenta estação chuvosa de outubro a março e estação seca definida de abril a setembro, com precipitação média anual (2001-2014) de 1450 mm e temperatura variando de $13,8$ a $28\text{ }^{\circ}\text{C}$. A área apresenta solo classificado como Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico, textura argilosa (EMBRAPA, 2013).

Foi utilizado delineamento em blocos ao acaso com três repetições e quatro tratamentos, sendo estes: a) controle (sem adubação mineral e biochar); b) adubação mineral NPK; c) aplicação de biochar obtido a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BC300); d) aplicação de biochar obtido a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BC500). As parcelas experimentais apresentavam 20 m^2 ($5\text{ m} \times 4\text{ m}$).

3.3. Condução do experimento

O experimento foi instalado em novembro de 2014 em campo de pastagem, em estágio avançado de degradação, e foi avaliada a safra 2014/2015. Antes da instalação, foi realizada aplicação de calcário, na dose de 1240 kg ha^{-1} , e operações de aração, gradagem e adubação corretiva na área experimental, com aplicação de 200 kg ha^{-1} de P_2O_5 (1110 kg ha^{-1} de superfosfato simples) e 51 kg ha^{-1} K_2O (85 kg ha^{-1} de cloreto de potássio).

Foi feita aplicação de BC300 e BC500 nas parcelas que representavam estes tratamentos. A dose, para ambos os biochars, foi de 15 Mg ha^{-1} (peso seco) e estes foram incorporados ao solo na camada de 0-20 cm. No tratamento com adubação mineral, foram aplicados 714 kg ha^{-1} de NPK (fórmula 4-14-8) no plantio, na linha de

semeadura. Foi realizada adubação de cobertura utilizando 150 kg ha⁻¹ N (como ureia), parcelada em duas aplicações, sendo a primeira quando as plantas estavam em V4 (quatro folhas desenvolvidas) e a segunda em V6 (seis folhas desenvolvidas). A dose de NPK foi calculada conforme a interpretação da análise química do solo e recomendação para a cultura do milho, seguindo as recomendações de Sousa e Lobato (2004) para região do Cerrado brasileiro.

Foi cultivado milho híbrido LG 6030 em cada parcela formada por 5 linhas espaçadas em 0,9 m e com 6 plantas m⁻¹, perfazendo 66.666 plantas ha⁻¹. Periodicamente realizaram-se tratos culturais para controle de pragas e doenças.

Após a colheita do milho, amostras de solo foram coletadas na camada 0-20 cm para determinação dos teores de MP totais e disponíveis. A coleta foi realizada com trado holandês, retirando 5 subamostras em cada parcela.

3.4. Análises laboratoriais

3.4.1. Teor total de metais pesados

Após serem passadas em malha de 2 mm e secas ao ar, as amostras foram maceradas e submetidas à digestão conforme o método USEPA SW 846 3050B (USEPA, 1996).

A um tubo de vidro, adicionou-se 500 mg de solo moído e seco juntamente com 10 mL de solução de HNO₃ (v/v, 1:1). A mistura foi aquecida em bloco digestor por 10 minutos a 95 °C, sem ebulição. Após resfriamento, adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado e foi aquecido novamente a 95 °C por 30 minutos. Repetiu-se a adição do ácido e o aquecimento. Em seguida, as amostras foram resfriadas, adicionaram-se 2 mL de água e 3 mL de H₂O₂, esta mistura foi aquecida até a reação com o H₂O₂ diminuir e na sequência foi resfriada. Continuou-se adicionando 1 mL de H₂O₂ e aquecendo até que a aparência da amostra não se alterasse. Por fim, adicionaram-se 5 mL de HCl concentrado e 10 mL de água, aqueceu-se por 15 minutos sem ebulição, a mistura foi resfriada, filtrada em papel filtro qualitativo, o filtro foi lavado com HCl (v/v, 1:100) e a solução obtida teve seu volume completado para 50 mL.

Em seguida, foram determinados os teores totais no solo de Co, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn por IPC-OES - espectrofotometria de emissão ótica com plasma acoplado por indução - (ICPE-9000, Shimadzu, Japão). Os mesmos procedimentos para digestão

e quantificação dos metais foram realizados em amostras de biochar e de LE, onde foram determinados os teores de Cu, Mn, Pb e Zn.

3.4.2. Teor disponível de metais pesados

Após serem secas ao ar e passadas em malha de 2 mm, as amostras foram submetidas à extração dos metais disponíveis conforme Lindsay e Norvell (1978), com adaptações. O uso de agentes quelantes como o DTPA tem sido utilizado para determinação da disponibilidade de metais. Estes agentes quelam os MP em solução formando complexos solúveis. Assim, a atividade dos íons metálicos livres é reduzida na solução. Conseqüentemente, estes íons desorvem da superfície do solo para reestabelecer o equilíbrio da solução do solo.

A um tubo falcon de 50 mL, adicionaram-se 10 g de solo e 20 mL da solução extratora DTPA a pH 7,3 [ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA 0,005 mol L⁻¹) + trietanolamina (TEA 0,1 mol L⁻¹) + cloreto de cálcio (CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹)]. Os frascos foram tampados e agitados por 2 h a 220 rpm em mesa agitadora horizontal. Em seguida, a suspensão foi centrifugada por 5 min a 3.000 rpm e o sobrenadante foi filtrado em papel filtro quantitativo.

Os extratos foram analisados em IPC-OES para determinação dos teores disponíveis no solo de Co, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn. Os mesmos procedimentos para extração e quantificação foram realizados em amostras de biochar e de LE, onde foram determinados os teores de Cu, Mn, Pb e Zn.

3.5. Taxa de retenção dos metais pesados no biochar

Para compreender a dinâmica do acúmulo de MP totais e disponíveis durante a pirólise, e se estes estavam sendo de fato retidos no biochar, calculou-se a taxa de retenção (TR) de acordo com Yuan et al. (2015), conforme a equação 1.

$$TR (\%) = \frac{\text{Teor do metal no biochar}}{\text{Teor do metal no lodo de esgoto}} \times \text{Rendimento} \quad (1)$$

A TR permite avaliar perdas de MP durante a pirólise levando em consideração a perda de massa observada durante o processo pirolítico. Se a TR for menor que 100% indica que houve perda de MP durante a pirólise.

3.6. Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias de três repetições foram comparadas pelo teste LSD de Fisher ($p < 0,05$). Os dados das propriedades do LE, BC300 e BC500, obtidos previamente no trabalho de Figueiredo et al. (2018), também foram submetidos à análise de componentes principais (PCA). Para isto, foi utilizado o software XLSTAT 2013 (ADDINSOFT, 2013).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Metais pesados no lodo de esgoto e nos biochars

Os teores totais e disponíveis de MP no LE e nos biochars produzidos a diferentes temperaturas de pirólise são apresentados na Figura 1. Tanto nos biochars quanto no LE, o teor total de MP seguiu a ordem $Zn > Pb > Cu > Mn$, entre os quais o teor de Zn alcançou 411 mg kg^{-1} , enquanto o de Mn foi de apenas $56,37 \text{ mg kg}^{-1}$. Devido à grande variação da composição do LE em função de sua origem, processo de tratamento e caráter sazonal (BETTIOL; CAMARGO, 2006), os teores de MP obtidos no presente estudo variaram bastante em relação a outros trabalhos que também utilizaram essa biomassa.

O BC500 apresentou maior teor de todos os MP, comparado ao LE ($p < 0,05$), mostrando o efeito da temperatura de pirólise na concentração de MP no biochar, conforme observado por outros autores (KHANMOHAMMADI; AFYUNI; MOSADDEGHI, 2015; YUAN et al., 2015; LU et al., 2016). Isso ocorre pois há perda de compostos voláteis durante a pirólise havendo redução na massa total. Portanto os MP, por apresentarem ponto de ebulição superior à temperatura de pirólise empregada, se concentram no biochar final. Além disso, a pirólise aumenta a termoestabilidade dos MP, pois, por exemplo, dentre as várias formas que os MP podem existir no LE, os sais e os hidróxidos são geralmente convertidos em óxidos ou sulfetos, os quais são mais estáveis em temperaturas elevadas (YUAN et al., 2015).

Mesmo havendo concentração de MP com a pirólise, tanto o LE quanto seus biochars apresentaram teores de MP abaixo dos limites máximos estabelecidos pela Resolução nº 375, do CONAMA (Figura 1). Assim, foi possível sua aplicação no solo com finalidade agrícola sem risco de contaminação do solo e das águas subterrâneas. Esse resultado foi possível uma vez que o esgoto das ETE do DF é predominantemente doméstico, sem lançamento de fontes industriais. Os teores de MP obtidos também foram inferiores aos estabelecidos na legislação americana (40 CFR Part 503.13) pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1993).

MP disponíveis se referem à fração dos metais que pode ser diretamente absorvida pelas plantas (SEMPLE et al., 2004). Os teores de MP extraíveis em DTPA têm sido amplamente utilizados para avaliar sua disponibilidade no LE, nos biochars

e no solo devido a boa correlação entre os teores no solo e na planta e a capacidade desse extrator de quelatar grande variedade de MP.

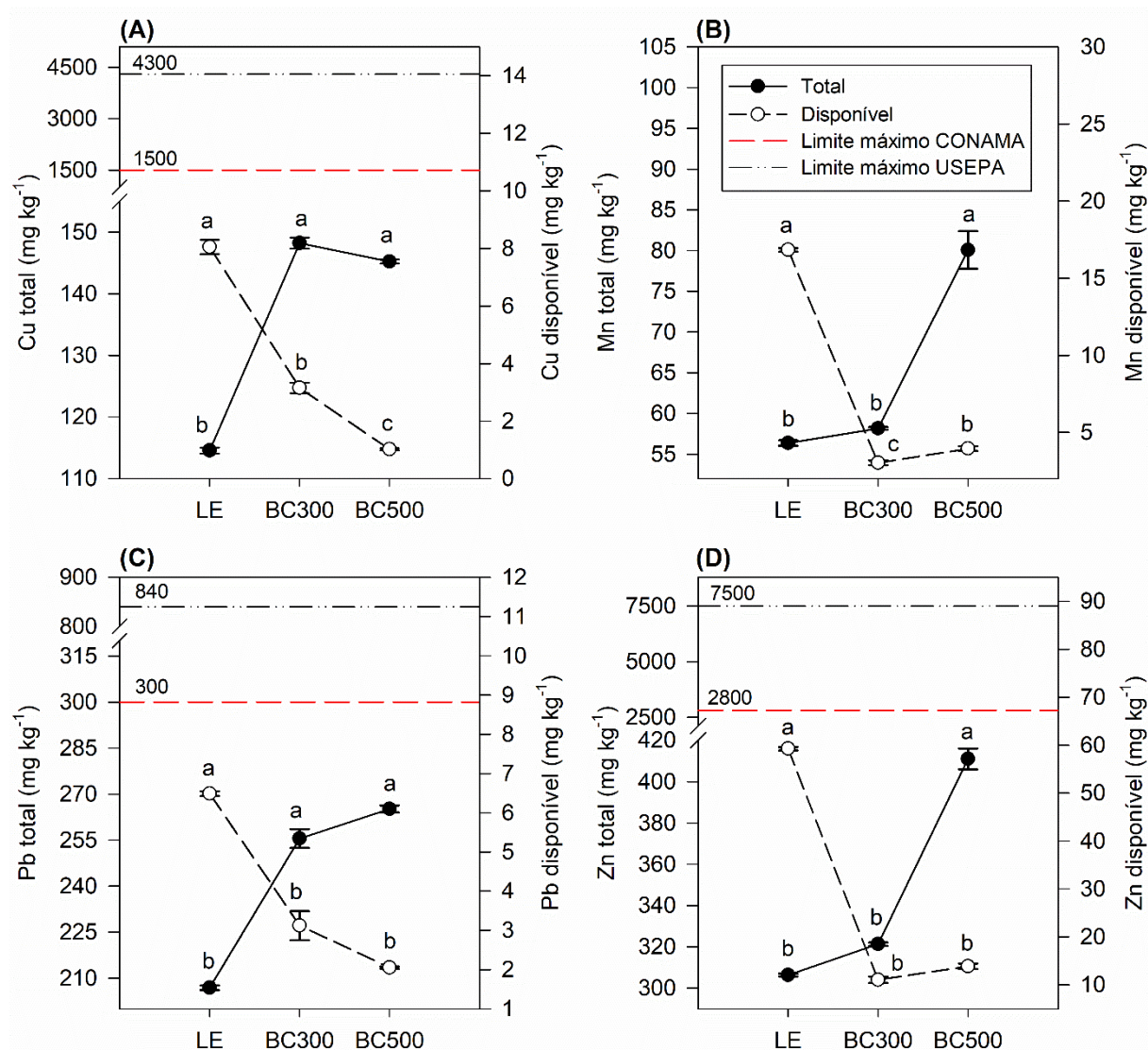


Figura 1. Teores totais e disponíveis de (A) Cu, (B) Mn, (C) Pb e (D) Zn no lodo de esgoto (LE) e nos biochars produzidos a 300°C (BC300) e 500 °C (BC500) e limites máximos de concentração de metais estabelecidos pela Resolução n. 375/2006, do CONAMA e pela 40 CFR Part 503.13, da USEPA. As barras de erro representam o erro padrão (n=3). Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos pelo teste LSD de Fisher ($p < 0,05$).

Os teores de MP extraíveis em DTPA presentes no LE e seus biochars, doravante denominados teores disponíveis, são apresentados na Figura 1. A pirólise reduziu significativamente os teores de MP disponíveis nos biochars em relação ao LE. Resultado semelhante foi encontrado por Liu, Liu e Zhang (2014), Yuan et al. (2015) e Lu et al. (2016). Os teores de MP disponíveis no LE e seus biochars foram de 1,02 a 59,26 mg kg⁻¹ para Cu e Zn, respectivamente. De forma semelhante aos

teores totais, os teores de MP disponíveis variaram em relação aos demais trabalhos com LE também em função da variação nos teores nessa biomassa.

O efeito da temperatura de pirólise sobre o teor de MP disponíveis foi variável entre os metais. Para Cu, o aumento na temperatura de pirólise reduziu o teor no biochar, de 3,15 (BC300) para 1,02 mg kg⁻¹ (BC500). O inverso foi observado para o Mn, cujo teor aumentou com a elevação da temperatura de pirólise de 3,03 mg kg⁻¹ (BC300) para 3,95 mg kg⁻¹ (BC500). Os teores de Pb e Zn não foram afetados pela temperatura de pirólise. Esse efeito inconsistente da temperatura também foi observado por Yuan et al. (2015). Provavelmente isso ocorre porque cada MP se comporta de forma diferente em função do aumento de temperatura.

A TR foi utilizada para avaliar os teores de MP remanescentes nos biochars. A maior parte dos MP ficou retida na fração biochar (Tabela 4). Mesmo que tenha ocorrido aumento da concentração de MP devido a pirólise, também houve pequenas perdas para a maioria desses metais, sendo que a maior (17%) foi observada para Cu no BC500. Essas perdas provavelmente são decorrentes do escape de partículas contendo MP por meio do fluxo de gases durante a pirólise (KISTLER; WIDMER; BRUNNER, 1987). Tais partículas podem aderir às paredes do tubo de escape de gases ou se condensar junto ao bio-óleo produzido, conforme sugerido por Yuan et al. (2015) e Lu et al. (2016). A variação na TR entre os MP provavelmente se deve à diferente especiação química de cada um deles no LE e seus comportamentos distintos em função do aumento da temperatura de pirólise.

Tabela 4. Taxa de retenção (%) de metais pesados nos biochars após pirólise a 300°C (BC300) e 500 °C (BC500)

Metal pesado	BC300	BC500
Cu	111	83
Mn	89	93
Pb	106	84
Zn	90	88

Enquanto no LE a disponibilidade de MP variou de 3,1 a 29,9%, nos biochars a disponibilidade variou de 1,2 a 5,2% e de 0,7 a 4,9% no BC300 e BC500, respectivamente (Figura 2). Dessa forma, fica claro que a pirólise foi capaz de reduzir consideravelmente a disponibilidade dos MP nos biochars.

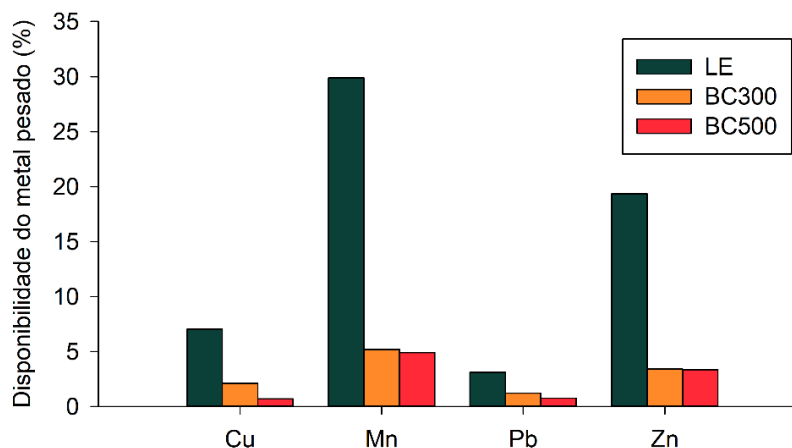


Figura 2. Percentual de disponibilidade do metal pesado no lodo de esgoto (LE) e biochars produzidos a 300 °C (BC300) e 500 °C (BC500). A disponibilidade foi obtida pela razão entre o teor disponível e o teor total do metal pesado (%).

Para uma melhor compreensão da relação entre as características físico-químicas do LE e dos biochars e o acúmulo e disponibilidade de MP, foi realizada PCA, considerando as seguintes características: ASE, VP, H/C, pH, P, K, e os metais Cu, Mn, Pb e Zn (Figura 3). Os dois componentes (PC1+PC2) explicaram 98,87% e 99,26% da variação total nas características avaliadas, para MP totais e disponíveis, respectivamente. PC1 apresentou uma relação clara entre o aumento da temperatura de pirólise e as propriedades físico-químicas dos biochars, bem como o teor de MP. Por meio da PCA pôde-se estabelecer várias razões prováveis para a redução nos teores de MP disponíveis no biochar.

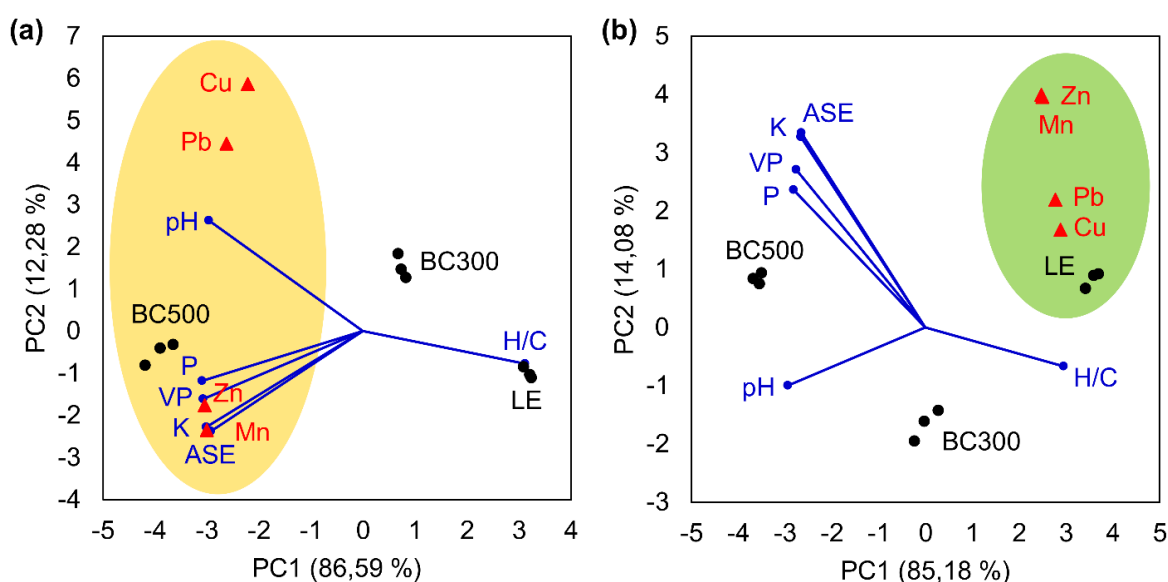


Figura 3. Análise de componentes principais para (a) metais totais e (b) disponíveis no lodo de esgoto (LE) e seus biochars produzidos a 300 °C (BC300) e 500 °C (BC500). ASE: área superficial específica. VP: volume de poros.

Durante a pirólise, há aumento no volume de poros (VP) que reflete em um aumento ainda maior na área superficial específica (ASE) das partículas de biochar (Tabela 3). Assim, em decorrência do maior VP e maior ASE o BC500 apresentou maior capacidade de retenção e menor disponibilidade de MP. ASE e VP são as principais características físicas que influenciam a capacidade de sorção do biochar (LI et al., 2017). Beesley e Marmiroli (2011) comprovaram a retenção de Cd e Zn na superfície do biochar de madeira e demonstraram que este processo não é imediatamente reversível.

O pH do biochar é outro fator que pode ter efeito direto sobre a disponibilidade dos MP. Em pH mais elevado, os MP catiônicos, dentre os quais Cu, Mn, Pb e Zn, tendem a precipitar na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos, (hidr)óxidos metálicos, tornando-se indisponíveis (CHEN et al., 2014). Logo, o pH mais elevado dos biochars (BC300 e BC500) está relacionado com menor disponibilidade dos MP em relação ao LE (Tabela 3 e Figura 3b).

Outro aspecto importante para explicar os efeitos da pirólise na disponibilidade de MP é que os componentes minerais do biochar, como P e K, podem trocar ou precipitar com os MP e reduzir a disponibilidade desses metais (LI et al., 2017). Park et al. (2013), em trabalho com biochar de esterco de galinha, observaram a imobilização de Pb devido a precipitação com fosfatos, sulfatos e carbonatos. No presente estudo, a maior concentração de P e K nos biochars (Tabela 3) pode ter favorecido a precipitação de parte dos MP, reduzindo sua disponibilidade.

Ao contrário do aumento do VP, ASE, P, K e pH, a relação H/C reduz em função da pirólise e do aumento de temperatura (Figura 3). Menor relação H/C (Tabela 3) indica que a pirólise promove transformações nas cadeias carbônicas do biochar, aumentando o grau de condensação aromática (JIN et al., 2016). Diversos trabalhos com biochars produzidos a partir de diferentes biomassas tem mostrado que a presença de elétrons- π deslocalizados em sua estrutura aromática tem potencial para sorção de MP catiônicos (UCHIMIYA et al., 2010b; HARVEY et al., 2011). Portanto, a menor relação H/C dos biochars indica que estes apresentam maior aromaticidade e conseqüentemente mais elétrons- π deslocalizados para sorção dos MP em relação ao LE, ficando os MP menos disponíveis (Figura 3b).

Sendo assim, o maior VP, ASE, pH, teor de P e K e menor H/C do BC500 provavelmente resultaram nos menores teores disponíveis de Cu, Mn, Pb e Zn, enquanto o LE apresentou os maiores teores disponíveis destes MP (Figura 3b).

Todas essas características físico-químicas, de forma separada ou interativa, contribuíram para reduções entre 61,3 a 90% dos MP disponíveis em relação ao LE. Além disso, a abundância de grupos funcionais negativamente carregados na superfície dos biochars pode contribuir para a formação de complexos organometálicos nas partículas de biochar. Hossain et al. (2011) demonstraram via espectroscopia no infravermelho (FTIR) que mesmo ocorrendo perda de grupos funcionais com aumento da temperatura de pirólise, estes ainda permanecem abundantes na superfície dos biochars na faixa de temperatura utilizada. Além disso, transformações nas espécies químicas dos MP durante a pirólise também podem reduzir a disponibilidade dos MP nos biochars. Jin et al. (2016) mostraram por meio de extração sequencial que Cu, Mn, Pb e Zn sofreram alterações em função da pirólise e do aumento de temperatura. Houve redução das frações disponíveis: trocável e solúvel em ácido (F1) e redutível (F2); enquanto que as frações oxidável (F3) e residual (F4), que não são disponíveis, aumentaram durante a pirólise.

Assim, a baixa disponibilidade de Cu, Mn, Pb e Zn nos biochars permite a aplicação destes materiais no solo com baixo risco potencial de absorção pelas plantas e baixa ocorrência de bioacumulação na cadeia trófica.

4.2. Metais pesados no solo

Os teores totais de MP no solo (0-20 cm) seguiram a seguinte ordem Pb>Cr>Cu>Mn>Zn>Co (Tabela 5), com teores de Co variando de 21,32 a 22,3 mg kg⁻¹, Cr de 124,96 a 137,52 mg kg⁻¹, Cu de 53,69 a 58,98 mg kg⁻¹, Mn de 43,98 a 50,37 mg kg⁻¹, Pb de 254,26 a 281,06 mg kg⁻¹ e Zn de 26,42 a 30,82 mg kg⁻¹. Devido aos diferentes históricos de uso do solo, concentração de MP na rocha matriz, nível de intemperismo, dentre outros fatores, os teores de MP encontrados variaram bastante em comparação com outros trabalhos utilizando biochar de LE (KHAN et al., 2013; WAQAS et al., 2014; YUE et al., 2017).

Como não há VRQ estabelecidos para os solos do DF, utilizou-se os VRQ do estado de Minas Gerais para fins de comparação (MINAS GERAIS, 2011), sendo que os VP e VI são estabelecidos pela Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009, do CONAMA (Tabela 5). Os teores de Zn foram menores que o VRQ. Co e Cu apresentaram teores maiores que o VRQ, porém inferiores ao VP. Os teores de Cr foram maiores que o VP, contudo menores que VI. Entre todos os MP avaliados

apenas Pb foi maior que o VI para áreas agrícolas. As legislações mencionadas anteriormente não estabelecem valores orientadores para os teores de Mn nos solos.

Tabela 5. Teores totais de metais pesados no solo e valores orientadores

MP	Controle	NPK	BC300	BC500	VRQ	VP	VI
	(mg kg ⁻¹)				(mg kg ⁻¹)		
Co	21,3±0,6 a	21,8±0,3 a	22,3±0,1 a	22,1±0,4 a	6	25	35
Cr	125,0±4,1 a	137,5±3,3 a	134,3±0,7 a	128,6±2,2 a	75	75	150
Cu	53,7±2,6 a	58,3±0,6 a	59,0±0,4 a	58,7±1,0 a	49	60	200
Mn	44,0±3,0 b	45,6±0,7 ab	50,4±0,4 a	47,9±0,7 ab	nd	nd	nd
Pb	254,3±0,4 a	281,1±5,5 a	263,8±9,0 a	270,2±3,9 a	19,5	72	180
Zn	26,4±1,1 b	27,8±0,8 ab	30,8±0,5 a	29,5±0,7 ab	46,5	300	450

MP: metal pesado; BC300 e BC500: solo com aplicação de biochar produzido a 300 e 500 °C, respectivamente; nd: não definido.

Cada valor representa a média ± erro padrão (n=3). Letras iguais em uma mesma linha indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos pelo teste LSD de Fisher (p<0,05).

VRQ: valor de referência de qualidade referente aos solos do estado de Minas Gerais (Fonte: Deliberação normativa n° 166 do COPAM, de 29 de junho de 2011); VP - valor de prevenção; VI: valor de investigação referente a áreas agrícolas (Fonte: Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009, do CONAMA (adaptado)).

Sendo assim, em todos os tratamentos os teores de Co, Cu, Cr e Zn estão adequados para solos com atividade agrícola. Porém, inclusive no controle, Pb está acima dos limites máximos (VI), podendo apresentar risco potencial à saúde humana. Apesar disso, os resultados indicam que os altos teores de Pb já estavam presentes na área experimental antes da instalação do experimento, uma vez que não houve enriquecimento desse MP nem com a aplicação de biochar nem com o uso de adubação mineral. Possivelmente, o solo da área recebeu aplicação de materiais com grande teor deste MP previamente. Além disso, embora o VRQ para Pb seja de 19,5 mg kg⁻¹, De Souza et al. (2015) encontraram teores de até 132 mg kg⁻¹ Pb nos solos do estado de Minas Gerais, bem próximo ao VI (180 mg kg⁻¹).

De maneira geral, não houve alteração dos teores totais de MP do solo com a adição de biochar ou adubação mineral. As únicas exceções foram os aumentos dos teores de Zn e Mn, no BC300, comparado ao controle. Yue et al. (2017) relataram que a aplicação de BC500 na dose de 1% foi capaz de elevar os teores totais de Zn, Cu, Cr, Pb, As e Cd no solo, com aumento proporcional à dose de biochar aplicada.

O fato de não ter havido aumento nos teores totais de Co, Cr, Cu e Pb pode ter ocorrido em função de: (i) ter sido feita uma única aplicação de biochar; (ii) parte desses MP aplicados na forma de adubação mineral e biochar foram lixiviados para camadas abaixo da analisada (0-20 cm); (iii) parte dos MP pode ter sido imobilizada

nas raízes das plantas de milho. O aumento no Zn pode ser justificado pelo fato desse metal ser aquele que apresenta os teores mais elevados no biochar. Sendo assim, pode-se dizer que a aplicação de biochar não promoveu acúmulo de Co, Cr, Cu e Pb nos solos. Todavia, o teor total de MP no solo não é um bom indicador de disponibilidade, podendo grande parte deste estar indisponível às plantas.

Em relação ao controle, não houve aumento dos teores de MP disponíveis com a aplicação de biochar ou de adubo mineral. Apenas o BC300 apresentou maior teor de Zn do que o NPK. Os teores disponíveis de MP no solo após a colheita do milho seguiram a ordem Mn>Zn≈Cu>Pb≈Co>Cr (Tabela 6). Os teores de Co variaram de 0,051 a 0,065 mg kg⁻¹, Cu de 0,175 a 0,209 mg kg⁻¹, Mn de 0,333 a 0,462 mg kg⁻¹, Pb de 0,038 a 0,122 mg kg⁻¹ e Zn de 0,126 a 0,285 mg kg⁻¹. Os teores de Cr foram menores que o limite de detecção do ICP-OES (0,078 mg kg⁻¹) em todos os tratamentos. Mn apresentou os maiores teores disponíveis no solo, embora não seja o metal presente em maior teor total ou disponível nos biochars.

Tabela 6. Teores disponíveis de metais pesados no solo

MP	Controle	NPK	BC300	BC500
	(mg kg ⁻¹)			
Co	0,052±0,003 a	0,051±0,005 a	0,053±0,007 a	0,065±0,004 a
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD
Cu	0,175±0,013 a	0,175±0,006 a	0,183±0,022 a	0,209±0,011 a
Mn	0,462±0,039 a	0,402±0,035 a	0,441±0,029 a	0,333±0,040 a
Pb	0,122±0,003 a	0,080±0,027 a	0,038±0,014 a	0,087±0,019 a
Zn	0,142±0,010 ab	0,126±0,004 b	0,285±0,020 a	0,235±0,036 ab

MP: metal pesado; BC300 e BC500: solo com aplicação de biochar produzido a 300 °C e 500 °C, respectivamente; <LD: menor que o limite de detecção (0,078 mg kg⁻¹ para o Cr).

Cada valor representa a média ± erro padrão (n=3). Letras iguais em uma mesma linha indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos pelo teste LSD de Fisher (p<0,05).

Abreu et al. (2005) avaliaram 5614 amostras de solos (0-20 cm) de diferentes estados brasileiros, com exceção de São Paulo, e encontraram as seguintes médias para os teores disponíveis de metais (mg kg⁻¹) em solos agrícolas: Cr – 0,007; Cu – 2,3; Mn – 14,9; Pb – 0,76; Zn – 4,4. Com exceção do Co, o qual não foi analisado, todos os MP em todos os tratamentos apresentaram teores inferiores às médias encontradas em solos brasileiros por estes pesquisadores. Nesse trabalho citado, os solos analisados eram cultivados com as mais diversas culturas, por exemplo café, soja, fruteiras, cana-de-açúcar. Estas culturas recebem grandes quantidades de fertilizantes minerais. Assim, as médias observadas por Abreu et al. (2005) foram

superiores aos teores encontrados no presente estudo, pois a área aqui avaliada era uma pastagem degradada antes da instalação do experimento.

A adubação mineral ou a aplicação de biochar não foram capazes de alterar os teores disponíveis de Co, Cu, Mn e Pb. Apesar do BC300 ter aumentado os teores de Zn em relação à adubação mineral, os teores continuaram baixos ($<0,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Khanmohammadi, Afyuni e Mosaddeghi (2017), após aplicação de biochar de LE (350 °C) na dose de $14,5 \text{ Mg ha}^{-1}$, também não encontraram diferença significativa nos teores disponíveis de Cu e Mn no solo pós-colheita e observaram aumento de Fe e Zn; contudo houve redução no Pb disponível.

Assim, mesmo que tenha sido aplicado biochar com teor de MP superior ao solo, não houve aumento na disponibilidade da maioria dos metais analisados. Isso ocorreu devido à capacidade do biochar imobilizar metais em sua estrutura, conforme discutido anteriormente, e as transformações que este produto promove no solo, tornando os MP indisponíveis. Maior capacidade de adsorção de Cd e Zn em Latassolo argiloso também foi obtida por Melo et al. (2013) com a aplicação de biochar de palha de cana-de-açúcar, independentemente da temperatura de pirólise.

Diversos trabalhos têm relatado redução da disponibilidade de MP em solos contaminados, todavia neles este efeito é obtido com uso de biochars produzidos a temperaturas mais altas, aplicação de doses maiores e/ou em solos com teores elevados de MP (HOUBEN; EVRARD; SONNET, 2013; PUGA et al., 2015; KUMAR et al., 2018). A redução na disponibilidade de MP tem sido relacionada principalmente com aumentos do pH, da CTC e do carbono orgânico dissolvido dos solos devido a aplicação de biochar (KHAN et al., 2013).

Todos os MP apresentaram teor disponível menor que 1,2% do teor total (Tabela 7). Assim, reafirma-se que a adição de biochar produzido a partir do LE de ETE do DF não aumenta a disponibilidade dos MP a ponto de torná-los tóxicos para as plantas a curto prazo.

Tabela 7. Percentual de disponibilidade dos metais pesados no solo em relação aos teores totais

Metal pesado	Controle	NPK	BC300	BC500
	(%)			
Co	0,2	0,2	0,2	0,3
Cu	0,3	0,3	0,3	0,4
Mn	1,1	0,9	0,9	0,7
Pb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Zn	0,5	0,5	0,9	0,8

BC300: solo com aplicação de biochar produzido a 300 °C; BC500: solo com aplicação de biochar produzido a 500 °C.

Entre os MP analisados, Cu, Mn e Zn também são micronutrientes, portanto, essenciais para o desenvolvimento das plantas. Abreu et al. (2005) estabeleceram limites para interpretação dos teores disponíveis destes micronutrientes no solo via extração com DTPA (Tabela 8). De acordo com esses limites, os teores disponíveis de Cu, Mn e Zn, obtidos no presente trabalho, são considerados baixos. Portanto, mesmo que BC300 tenha aumentado a disponibilidade de Zn os teores permaneceram baixos.

Tabela 8. Limites de interpretação de micronutrientes no solo utilizando DTPA (pH 7,3)

Teor no solo	Cu	Mn	Zn
	mg kg ⁻¹		
Baixo	0 – 0,2	0 – 1,2	0 – 0,5
Médio	0,3 – 0,8	1,3 – 5,0	0,6 – 1,2
Alto	0,9 – 1,5	5,1 – 9,0	1,3 – 2,3
Muito alto	1,6 – 15,0	10,0 – 50,0	2,4 – 15,0
Tóxico	nd	nd	>130,0

nd: não definido. Adaptado de Abreu et al. (2005).

Portanto, a aplicação de biochar, em especial o produzido a temperaturas mais baixas (BC300), representa uma alternativa segura para disposição do LE. Pois, BC300 não alterou os teores totais e disponíveis de MP no solo a curto prazo comparando com a adubação mineral, com exceção do Zn disponível. Todavia, o aumento na disponibilidade do Zn foi positivo uma vez que este micronutriente está presente em baixo teor no solo. Estudos sobre o efeito da aplicação de BC na absorção e transporte de MP pelas plantas são fundamentais tanto pelo papel nutricional de alguns deles quanto pela possibilidade de bioacumulação de MP nos produtos agrícolas, já que o solo foi analisado após a colheita. Além disso, é

necessário avaliar a possibilidade de lixiviação e os demais MP especificados na legislação não analisados no presente trabalho.

5. CONCLUSÕES

Os teores totais de MP obtidos com a pirólise do LE do DF até 500 °C não ultrapassam os limites estabelecidos na legislação para esses poluentes. Além disso, com o aumento da temperatura de pirólise, ocorre a redução da disponibilidade desses MP, com valores abaixo de 5% em relação aos teores totais. De maneira geral, a aplicação de biochar em Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico não promoveu acúmulo de MP, com exceção de Zn e Mn, cujos teores disponíveis foram considerados baixos para as culturas agrícolas. Portanto, em relação à poluição com MP, o biochar de LE representa uma alternativa de tratamento para viabilizar o uso agroambiental do LE produzido no DF.

6. REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. de; VAN RAIJ, B.; ABREU, M. F. de; GONZÁLEZ, A. P. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 6, p. 564–571, 2005.

ADDINSOFT. **XLSTAT 2013**: statistical software to MS Excel. 2013.

AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 72–78, 2013.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 869–881, 2013.

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 2003.

APPENROTH, K.-J. What are “heavy metals” in Plant Sciences? **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 32, n. 4, p. 615–619, 2010.

BEESELEY, L.; MARMIROLI, M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 2, p. 474–480, 2011.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. A disposição de lodo de esgoto em solo agrícola. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. DE (Ed.). **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna, SP: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2006. p. 25–35.

BIAN, R.; JOSEPH, S.; CUI, L.; PAN, G.; LI, L.; LIU, X.; ZHANG, A.; RUTLIDGE, H.; WONG, S.; CHIA, C.; MARJO, C.; GONG, B.; MUNROE, P.; DONNE, S. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 272, p. 121–128, 2014.

BRADL, H. B. Sources and origins of heavy metals. In: BRADL, H. B. (Ed.). **Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation**. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 1–27.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental - SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2016**. Brasília, DF: SNSA/MCIDADES, 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, nº 167, Seção 1, p. 141-146, 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF: Diário Oficial da União, nº 249, p. 81-84, 2009.

CHEN, T.; ZHANG, Y.; WANG, H.; LU, W.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y.; REN, L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 47–54, 2014.

COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL - CAESB. **Sistemas de Esgotamento**. Disponível em: <<http://www.caesb.df.gov.br/esgoto/sistemas-de-esgotamento.html>>. Acesso em: 3 jan. 2018.

DE SOUZA, J. J. L. L.; ABRAHÃO, W. A. P.; DE MELLO, J. W. V.; DA SILVA, J.; DA COSTA, L. M.; DE OLIVEIRA, T. S. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 505, p. 338–349, 2015.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2013.

FARIA, W. M.; FIGUEIREDO, C. C. de; COSER, T. R.; VALE, A. T.; SCHNEIDER, B. G. Is sewage sludge biochar capable of replacing inorganic fertilizers for corn production? Evidence from a two-year field experiment. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, n. 4, p. 505–519, 2018.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **The future of food and agriculture: trends and challenges**. Roma: Food and Agriculture Organization of United Nations, 2017.

FIGUEIREDO, C.; LOPES, H.; COSER, T.; VALE, A.; BUSATO, J.; AGUIAR, N.; NOVOTNY, E.; CANELLAS, L. Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, n. 6, p. 881–889, 12 maio 2018.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 1, p. 116–140, 2008.

HARVEY, O. R.; HERBERT, B. E.; RHUE, R. D.; KUO, L. J. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 13, p. 5550–5556, 2011.

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of

wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p. 223–228, jan. 2011.

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; YIN CHAN, K.; NELSON, P. F. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). **Chemosphere**, v. 78, n. 9, p. 1167–1171, 2010.

HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. **Chemosphere**, v. 92, n. 11, p. 1450–1457, 2013.

JIN, J.; LI, Y.; ZHANG, J.; WU, S.; CAO, Y.; LIANG, P.; ZHANG, J.; WONG, M. H.; WANG, M.; SHAN, S.; CHRISTIE, P. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 417–426, 2016.

KAMEYAMA, K.; IWATA, Y.; MIYAMOTO, T. Biochar Amendment of Soils According to their Physicochemical Properties. **Japan Agricultural Research Quarterly: JARQ**, v. 51, n. 2, p. 117–127, 2017.

KHAN, S.; CHAO, C.; WAQAS, M.; ARP, H. P. H.; ZHU, Y. G. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8624–8632, 2013.

KHANMOHAMMADI, Z.; AFYUNI, M.; MOSADDEGHI, M. R. Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. **Waste Management & Research**, v. 33, n. 3, p. 275–283, 16 mar. 2015.

KHANMOHAMMADI, Z.; AFYUNI, M.; MOSADDEGHI, M. R. Effect of sewage sludge and its biochar on chemical properties of two calcareous soils and maize shoot yield. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 2, p. 198–212, 28 jan. 2017.

KISTLER, R. C.; WIDMER, F.; BRUNNER, P. H. Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 7, p. 704–708, 1987.

KUMAR, A.; JOSEPH, S.; TSECHANSKY, L.; PRIVAT, K.; SCHREITER, I. J.; SCHÜTH, C.; GRABER, E. R. Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 953–961, jun. 2018.

LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S. Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment Plants, Greater Cairo, Egypt. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 740–749, 2009.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, n. 7141, p. 143–144, 2007a.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 5, n. 7, p. 381–387, 2007b.

LI, H.; DONG, X.; DA SILVA, E. B.; DE OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466–478, 2017.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, n. 3, p. 421–428, 1978.

LIU, T.; LIU, B.; ZHANG, W. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: Its application in soil amendment. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 23, n. 1, p. 271–275, 2014.

LU, T.; YUAN, H.; WANG, Y.; HUANG, H.; CHEN, Y. Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 18, n. 4, p. 725–733, 2016.

LUCCHINI, P.; QUILLIAM, R. S.; DELUCA, T. H.; VAMERALI, T.; JONES, D. L. Does biochar application alter heavy metal dynamics in agricultural soil? **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 184, p. 149–157, fev. 2014.

MASSAQUOI, L. D.; MA, H.; LIU, X. H.; HAN, P. Y.; ZUO, S.-M.; HUA, Z.-X.; LIU, D.-W. Heavy metal accumulation in soils, plants, and hair samples: an assessment of heavy metal exposure risks from the consumption of vegetables grown on soils previously irrigated with wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 23, p. 18456–18468, 14 dez. 2015.

MELO, L. C. A.; COSCIONE, A. R.; ABREU, C. A.; PUGA, A. P.; CAMARGO, O. A. Influence of Pyrolysis Temperature on Cadmium and Zinc Sorption Capacity of Sugar Cane Straw–Derived Biochar. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 4992–5004, 12 ago. 2013.

MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; FREITAS, M. M. A.; SIEBIELEC, G.; STUCZYNSKI, T.; FIGUEIREDO, J. L. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, n. 1–2, p. 169–177, abr. 2005.

MÉNDEZ, A.; GÓMEZ, A.; PAZ-FERREIRO, J.; GASCÓ, G. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. **Chemosphere**, v. 89, n. 11, p. 1354–1359, 2012.

MÉNDEZ, A.; TERRADILLOS, M.; GASCÓ, G. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 124–130, 2013.

MINAS GERAIS. CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. **Deliberação normativa nº 166, de 29 de junho de 2011**. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Belo Horizonte, MG: Diário do Executivo e Legislativo, nº 140, Caderno 1, 2011.

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. de F.; CARVALHO, M. T. de M.; MADARI, B. E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. **Revista Brasileira**

de Ciência do Solo, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015.

NZIHOU, A.; STANMORE, B. The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass – A brief review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256–257, p. 56–66, jul. 2013.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU. **Population**. Disponível em: <<http://www.un.org/en/sections/issues-depth/population/>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

PARK, J. H.; CHOPPALA, G. K.; BOLAN, N. S.; CHUNG, J. W.; CHUASAVATHI, T. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. **Plant and Soil**, v. 348, n. 1–2, p. 439–451, 2011.

PARK, J. H.; CHOPPALA, G.; LEE, S. J.; BOLAN, N.; CHUNG, J. W.; EDRAKI, M. Comparative Sorption of Pb and Cd by Biochars and Its Implication for Metal Immobilization in Soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 12, p. 1711, 20 dez. 2013.

PAZ-FERREIRO, J.; GASCÓ, G.; GUTIÉRREZ, B.; MÉNDEZ, A. Soil biochemical activities and the geometric mean of enzyme activities after application of sewage sludge and sewage sludge biochar to soil. **Biology and Fertility of Soils**, v. 48, n. 5, p. 511–517, 21 jul. 2012.

PIRES, A. M. M. **Uso Agrícola do Lodo de Esgoto: Aspectos Legais**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006.

PUGA, A. P.; ABREU, C. A.; MELO, L. C. A.; BEESLEY, L. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 86–93, 2015.

RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Science**, v. 180, n. 2, p. 169–181, 2011.

SEMPLE, K. T.; DOICK, K. J.; JONES, K. C.; BURAUDEL, P.; CRAVEN, A.; HARMS, H. Peer Reviewed: Defining Bioavailability and Bioaccessibility of Contaminated Soil and Sediment is Complicated. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 12, p. 228A–231A, 2004.

SINGH, R. P.; AGRAWAL, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 347–358, 2008.

SOHI, S. P. Carbon storage with benefits. **Science**, v. 338, n. 6110, p. 1034–1035, 2012.

SOUSA, A. A. T. C.; FIGUEIREDO, C. C. Sewage sludge biochar: Effects on soil fertility and growth of radish. **Biological Agriculture and Horticulture**, v. 32, n. 2, p. 127–138, 2016.

SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E. (ed.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

UCHIMIYA, M.; LIMA, I. M.; KLASSON, K. T.; WARTELLE, L. H. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 935–940, 2010a.

UCHIMIYA, M.; LIMA, I. M.; THOMAS KLASSON, K.; CHANG, S.; WARTELLE, L. H.; RODGERS, J. E. Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu II , Cd II , Ni II , and Pb II) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 5538–5544, 2010b.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **40 CFR Part 503.13**: Pollutant limits for the land application of sewage sludge. 1993.

USEPA. **SW 846 3050**: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996.

VACCARI, F. P.; BARONTI, S.; LUGATO, E.; GENESIO, L.; CASTALDI, S.; FORNASIER, F.; MIGLIETTA, F. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. **European Journal of Agronomy**, v. 34, n. 4, p. 231–238, 2011.

VAN WESENBEECK, S.; PRINS, W.; RONSSE, F.; ANTAL, M. J. Sewage Sludge Carbonization for Biochar Applications. Fate of Heavy Metals. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 8, p. 5318–5326, 21 ago. 2014.

WANG, X.; CHEN, T.; GE, Y.; JIA, Y. Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, p. 554–558, dez. 2008.

WAQAS, M.; KHAN, S.; QING, H.; REID, B. J.; CHAO, C. The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L. **Chemosphere**, v. 105, p. 53–61, 2014.

YUAN, H.; LU, T.; HUANG, H.; ZHAO, D.; KOBAYASHI, N.; CHEN, Y. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 284–289, 2015.

YUAN, H.; LU, T.; ZHAO, D.; HUANG, H.; NORIYUKI, K.; CHEN, Y. Influence of temperature on product distribution and biochar properties by municipal sludge pyrolysis. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 15, n. 3, p. 357–361, 2013.

YUE, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. **Chemosphere**, v. 173, n. October, p. 551–556, abr. 2017.

ZHOU, D.; LIU, D.; GAO, F.; LI, M.; LUO, X. Effects of Biochar-Derived Sewage Sludge on Heavy Metal Adsorption and Immobilization in Soils. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 7, p. 681, 23 jun. 2017.

ZHU, Q.; WU, J.; WANG, L.; YANG, G.; ZHANG, X. Effect of Biochar on Heavy Metal Speciation of Paddy Soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 12, 2015.