

Artigo

Caracterização Química de Amostras de Biocarvão de Casca de Banana e Bagaço de Laranja Carbonizados a 400 e 600°C

Feitosa, A. A.;* Teixeira, W. G.; Ritter, E.; Resende, F. A.; Kern, J.

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (4), 901-912. Data de publicação na Web: 24 de Junho de 2020

<http://rvq.s bq.org.br>**Characterization of Biochar Samples of Banana Peels and Orange Bagasse Carbonized at 400 and 600°C**

Abstract: Biochar is a product of the pyrolysis of organic waste with potential use in agriculture. Its use depends on its physico-chemical properties, which vary according to the biomass and the pyrolysis process. Agroindustry that processing oranges and bananas generate a large amount of residues. We produced biochars from banana peels and orange bagasse with pyrolysis at 400 and 600°C. The results showed a variation of properties as a function of the biomass and the pyrolysis temperature. All biochars showed alkaline pH. The banana peels biochars present high ash values and electrical conductivity. The carbon contents varies between 50-60%. The Cu contents limited the agricultural use, as well as the naphthalene content in the bagasse orange biochar at 600°C. Further studies on agronomic advantages and risks of the use of these biochars in tropical soils are needed.

Keywords: Biochar; pyrolysis; orange bagasse.

Resumo

O biocarvão é um produto da pirólise de resíduos orgânicos com potencial uso na agricultura. A utilização depende de suas propriedades físico-químicas, que variam de acordo com a biomassa e o processo de pirólise utilizado. As agroindústrias de processamento de laranjas e bananas geram uma grande quantidade de resíduos. Foi produzido em reator biocarvão de cascas de banana e bagaços de laranja com nas temperaturas de 400°C e 600°C. Os resultados mostraram variação das características em função da biomassa e da temperatura de pirólise. Todos os biocarvões mostraram pH alcalino. Os biocarvões de casca de banana apresentam elevados valores de cinzas e condutividade elétrica. Os teores de carbono variaram 50 - 60%. Os teores de Cu limitam o uso agrícola, assim como o teor de naftaleno no biocarvão de bagaço de laranja carbonizado a 600°C. São necessários estudos complementares sobre vantagens agrônomicas e riscos da utilização deste biocarvões nos solos tropicais.

Palavras-chave: Pirólise; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; cinzas.

* Instituto Federal de Educação do Maranhão, Estrada de Pacas, km 04, CEP 65200-000, Pinheiro-MA, Brasil.

Caracterização Química de Amostras de Biocarvão de Casca de Banana e Bagaço de Laranja Carbonizados a 400 e 600°C

Amanda Alves Feitosa,^{a,b,*} Wenceslau Geraldes Teixeira,^{b,c} Elisabeth Ritter,^b Fabiana Abreu de Resende,^d Jürgen Kern^e

^a Instituto Federal de Educa, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Estrada de Pacas, km 04, CEP 65200-000, Pinheiro-MA, Brasil.

^b Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Rua São Francisco Xavier 524, CEP 20550-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^c Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, CEP 22460-000, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^d Embrapa Agrossilvopastoril, Rodovia dos Pioneiros MT-222, km 2,5, CP 343, CEP 78550-970, Sinop-MT, Brasil.

^e Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie, Max-Eyth-Allee 100, 14469, Potsdam, Alemanha.

*amanda.feitosa@ifma.edu.br

Recebido em 28 de Fevereiro de 2019. Aceito para publicação em 1 de Junho de 2020.

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Carbonização das biomassas

2.2. Preparo e análise das biomassas e biocarvões

3. Resultados e Discussão

3.1. pH e Condutividade Elétrica (CE)

3.2. Teores totais de carbono, nitrogênio e hidrogênio

3.3. Teores de metais

3.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

3.5. Fenóis

3.6. Teores de cinzas

4. Conclusões

1. Introdução

Um dos maiores problemas ambientais enfrentados pelo homem nas sociedades modernas é a destinação final ambientalmente adequada de resíduos sólidos, frente ao grande volume de rejeitos gerados diariamente e a elevada poluição ambiental que o destino inadequado destes resíduos ocasionam no meio ambiente, comprometendo a qualidade de vida da população. É importante que os resíduos sólidos

sejam dispostos de maneira adequada, para que se possa evitar ou minimizar a contaminação dos recursos hídricos e do solo. Entretanto no Brasil, as singularidades econômicas e sociais de cada município e a precarização na administração de recursos financeiros e ambientais, leva a adoção de práticas que representam alto risco de poluição, como a disposição inadequada dos resíduos urbanos no ambiente ou em lixões ou aterros controlados.¹ Segundo dados da literatura,² no Brasil cerca 41% dos resíduos sólidos tem como destinação final os lixões ou aterros controlados.

A carbonização de resíduos sólidos orgânicos, por processos de pirólise em baixas concentrações de oxigênio, produz um material denominado de biocarvão (*biochar* na literatura em inglês), que é um material com elevados teores de carbono (C) com estrutura molecular predominantemente aromática, o que o torna resistente a degradação,³ conceitualmente difere do processo de carbonização da madeira para siderurgia ou energia, pela finalidade de uso. Apesar de sua produção ser semelhante ao processo de produção do carvão vegetal, o biocarvão é produzido para ser aplicado ao solo, como condicionador, na melhoria de suas propriedades químicas, físicas e biológicas, e conseqüentemente sua produtividade agrônômica, também para o armazenamento de C e filtração e remoção de contaminantes. Suas propriedades variam de acordo com o tipo de biomassa utilizada e as condições de sua produção, portanto é necessário o conhecimento destas características para verificar seu uso adequado.^{3,4}

Os estudos sobre os efeitos do biocarvão nas propriedades do solo e outras aplicações ambientais, apesar do uso tradicional por comunidades no Brasil e Japão^{5,6} são relativamente novas se comparadas com a idade do material, fonte de inspiração para estas pesquisas, as denominadas Terras Pretas de Índio (TPI), horizontes de solos escuros, de origem antrópica, que ocorrem em larga escala em algumas partes da Amazônia.^{5,7} As TPI apresentam, comparativamente, elevados teores de biocarvão, ou carbono pirogênico,⁸⁻¹⁰ estas formas de carbono, recalcitrantes provavelmente produzidas pelo uso de fogo por populações pré-colombianas apresentam uma alta densidade de carga¹¹ e capacidade de reter nutrientes.

Os biocarvões podem ser produzidos desde madeiras e resíduos de colheita a cama de frango e lodo de esgoto, cujos biocarvões resultantes apresentaram características físicas, químicas e biológicas que irão variar para cada material e conseqüentemente, terão respostas diferentes ao serem aplicados ao solo.¹² Biocarvões ricos em nutrientes e minerais disponíveis, pH e condutividade elétrica (CE), com boa capacidade de retenção e água podem ser melhor empregados como fertilizantes e condicionadores de solo, ou como componentes de substrato,¹³⁻¹⁵ para melhorar suas propriedades físicas e sua fertilidade.¹⁶⁻¹⁸

Embora experimentos com a aplicação de biocarvão no campo no Brasil ainda não sejam

frequentes, alguns resultados são disponíveis para os biomas da Amazônia,¹⁹⁻²³ Cerrado^{24,25} e semiárido.²⁶

O bagaço de laranja e a casca de banana são resíduos frequentes na agroindústria no Brasil, que detém mais da metade da produção mundial de seu suco.²⁷ O uso principal dos resíduos do processamento da laranja é como complemento para a ração animal,²⁸ sendo também utilizado como fertilizante orgânico²⁹ e para a produção de enzimas.^{30,31} A banana, fruta típica das regiões tropicais úmidas, tem o Brasil como terceiro produtor mundial, com produção estimada em seis milhões de toneladas anuais, sendo a segunda fruta mais consumida no país depois da laranja,³² provavelmente devido ao seu consumo predominantemente *in natura*, não se encontram registros do uso dos resíduos da agroindústria de processamento da banana.

A utilização desses materiais para a produção de biocarvões através da pirólise, se apresenta como um processo para a redução do volume de resíduos e uma destinação final ambientalmente mais adequada, aumentando a vida útil de aterros sanitários; como também para a geração de uma inovação para estas agroindústrias como coproduto, com possibilidade de geração de renda, pela potencial venda do biocarvão como condicionador de solo, componente de substrato e elemento filtrante.

A geração e caracterização de biocarvões de cascas de banana e de bagaço de laranja é provavelmente inédita no Brasil. Com isto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar algumas propriedades químicas dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C que possam indicar ou limitar seu uso na agricultura.

2. Material e Métodos

2.1. Carbonização das biomassas

Para a produção dos biocarvões foi utilizado um reator operado por bateladas com faixa de temperatura de 25 a 700°C à pressão atmosférica, o qual possui um condensador que permite a coleta do bio-óleo produzido no processo de pirólise, podendo gerar até 6,5 kg/batelada (kg h⁻¹) de carvão. Este reator está instalado na Embrapa Agrossilvopastoril localizada em Sinop – MT. O processo de carbonização foi feito com

tempo de residência de uma hora, e marcha de aquecimento gradual. Foram carbonizadas as biomassas: cascas de banana a 400°C (BCB400), cascas de banana a 600°C (BCB600), bagaços de laranja 400°C (BBL400) e bagaços de laranja a 600°C (BBL600). As biomassas foram provenientes de um comércio de sucos na cidade de Sinop – MT.

Para as análises de caracterização dos biocarvões foram utilizadas metodologias desenvolvidas e adaptadas por grupos atuantes no desenvolvimento de métodos para análises de biocarvão (IBI e EBC, 2015) assim como metodologias usadas para análises de solos descritas no manual técnico publicado pela Embrapa Solos.³³ As análises dos biocarvões foram realizadas nos laboratórios da Embrapa Solos no Rio de Janeiro e no Leibniz *Institute for Agricultural Engineering and Bioeconomy* (ATB) – em Potsdam - Alemanha.

2.2. Preparo e análise das biomassas e biocarvões

Os biocarvões produzidos foram macerados com almofariz de ágata, para fins de padronização, onde foram utilizadas as partículas de carvão > 1mm para as análises químicas.

O pH e a condutividade elétrica foram determinados segundo a metodologia para solos,³³ com a modificação que na mesma solução utilizada para avaliar o pH foi avaliado a condutividade elétrica com o pHmetro (*Thermo Scientific Orion Star A329*, EUA) com eletrodos específicos para pH e condutividade elétrica. Entretanto a relação água destilada:carvão foi alterada para 10g de carvão para 200 ml de água destilada. Os dados de CE foram posteriormente avaliados após sucessivas trocas da solução de água destilada (trocada por 4 vezes) e estes dados foram agrupados e comparados. Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados por cromatografia gasosa utilizando analisador elementar (*Perkin Elmer, Modelo 2400 - II*, EUA).

Os teores “totais” de Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Manganês (Mn) foram determinadas utilizando a técnica da fluorescência de raios X com o equipamento portátil (pXRF *Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer*, Olympus, EUA). Neste ensaio, as amostras são escaneadas por 180 segundos com variação da área avaliada por movimentação das amostras, totalizando três avaliações por amostra.

Os resultados apresentados são médias aritméticas de três repetições. As amostras foram levemente prensadas num pequeno recipiente para a avaliação. Para interpretação dos espectros foram utilizados os modos “*Geochem*” e os elementos de interesse são estimados com limite de detecção > 10 ppm. Foram utilizadas para a análise amostras de solos certificadas do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), que apresentam os teores certificados para estes elementos de interesse. Os NIST utilizados foram NIST Montana 2017a.³⁴ Estes padrões certificados têm sido utilizado nas análises com pXRF no Laboratório LAMAS da Embrapa Solos.^{35,19} As taxas de recuperação (TR) obtidas entre os valores certificados e avaliados são apresentadas sendo consideradas valores confiáveis quando a taxa de recuperação foi maior que 80% do valor certificado. O pXRF não é tradicionalmente usado como método para a caracterização de biocarvões, e por se tratar de um equipamento portátil onde as amostras analisadas não necessitam de uma preparação prévia complexa como em outras análises, foi feita para fins de comparação e verificação da inclusão deste equipamento como um novo método de análise para a caracterização destes materiais. As avaliações dos teores de cinzas foram feitas de acordo com a metodologia ASTM D 1762-84.³⁶ A biomassa foi caracterizada também quanto os teores de metais com o preparo das amostras similar a realizada pelos biocarvões.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) analisados foram: Naftaleno, Acenaftaleno, Acenaftileno, Fluoreno, Fenatreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a) antraceno, Criseno, Benzo (b) fluoranteno, Benzo (k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, Dibenzo(a,h) antraceno, Benzo(g,h,i)perileno, foram também determinados os fenóis de acordo com a metodologia DNN EM 15527 e foram realizadas no Instituto ATB em *Potsdam* – Alemanha.

Os dados analisados em triplica, são apresentados com os valores médios seguido do \pm desvio padrão. As médias foram comparadas por teste de Tukey ($p < 0,005$) quando a análise de variância indicou diferenças significativas ($p < 0,05$). Para os teores de minerais nas amostras foram realizada as comparações de médias para os teores de Fe, Mn, Zn e Cu. As análises de HPA e cinzas foram realizadas sem repetições e os resultados são discutidos apenas como tendências. As análises estatísticas foram realizadas no software R (R Core Team, 2015).

3. Resultados e Discussão

3.1 - pH e condutividade elétrica (CE)

Os resultados do pH e da Condutividade Elétrica (CE) das amostras de biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C são mostrados na Tabela 1.

Os valores de pH são alcalinos, próximos de 10, independentemente do tipo de biocarvão e temperatura. O aumento da temperatura de pirólise pouco alterou os valores do pH dos biocarvões de BBL e não houve alteração no BCB. Valores semelhantes foram encontrados em outras pesquisas,³⁷ cujos valores de pH de biocarvões de casca de banana carbonizados a 300 e 500°C apresentaram valores de pH entre 8 e 10; neste estudo, houve um aumento dos valores com aumento da temperatura.³⁸⁻⁴¹ Os elevados valores de pH são devidos provavelmente a presença nas cinzas de carbonatos, sais alcalinos e cátions básicos nos biocarvões.^{12,42,43} A condutividade elétrica (CE) apresentou uma variação tanto em função da biomassa quanto da temperatura nos valores absolutos da primeira leitura. Os BCB apresentaram valores maiores da CE em relação aos BBL, sendo os maiores valores para as temperaturas a 600°C, com 15510 $\mu\text{S m}^{-1}$ para o BCB600 e 5800 $\mu\text{S m}^{-1}$ para o BBL600 (Tabela 1). Diferentemente dos resultados encontrados na literatura científica,⁴⁴ onde a pirólise reduziu a CE do biocarvão de lodo de esgoto até 400°C. Valores apresentados por outros

estudos^{3,45,46} apresentaram a mesma tendência de aumento da CE em função da temperatura, provavelmente devido à maior presença de maior quantidade de sais solúveis nas amostras de biocarvões carbonizados em temperaturas mais elevadas. No estudo conduzido com lavagens do biocarvão e avaliações sucessivas da CE os valores se reduzem bastante mostrando ser estes elementos responsáveis pelos altos valores iniciais, serem facilmente lixiviáveis. Apesar de numericamente bastantes diferentes os valores da CE agrupados não apresentaram diferenças estatísticas significativas.

3.2. Teores totais de carbono, nitrogênio e hidrogênio

Os valores dos teores totais de carbono, nitrogênio e hidrogênio total dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C são descritos na Tabela 2.

Os dados dos teores de C e N dos biocarvões estudados estão apresentados na Tabela 2, a ANOVA não indicou diferença significativa entre as médias destes teores. A discussão feita a seguir é em função de tendências observadas. A proposta de certificação de biocarvões para países europeus e descritas no *European Biochar Certificate - EBC* (EBC, 2015), recomenda teores de C $\geq 50\%$ e as normas propostas pelo *International Biochar Initiative* (IBI) (IBI, 2015) classifica os biocarvões em classes, sendo a classe 2 os biocarvões com teores de C $\geq 30\% < 60\%$ e classe 1 com teores

Tabela 1. Valores de pH e condutividade elétrica analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

	BCB400	BCB600	BBL400	BBL600
pH	9,4 \pm 0,7 b	10,0 \pm 0,4 ab	10,1 \pm 0,4 ab	10,3 \pm 0,2 a
CE	12.670 (124 \pm 94 ns)	15.510 (177 \pm 87 ns)	1.887 (44 \pm 23 ns)	5.800 (69 \pm 15 ns)

As médias seguidas de mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). ns - diferenças não significativas a $p < 0,05$

Tabela 2. Teores totais de carbono, nitrogênio e hidrogênio total dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetro	BCB400	BCB600	BBL400	BBL600
	%			
Carbono	51 \pm 3 ns	46 \pm 4 ns	58 \pm 23 ns	69 \pm 10 ns
Nitrogênio	1,80 \pm 0,02 ns	1,83 \pm 0,17ns	1,92 \pm 0,42ns	1,46 \pm 0,10ns

ns - diferenças não significativas a $p < 0,05$

de C $\geq 60\%$. Seguindo estes critérios o BBL600 seria considerado classe 1, pelo IBI e certificado pelo EBC. Os demais seriam classe 2 pelo IBI e não recomendados pelo EBC. Biocarvões com teores de C abaixo de 50% já foram descritos pela literatura científica quando utilizados biocarvões de casca de eucalipto e palha de café,⁴⁷ de casca de arroz³⁸ e biocarvões de eucalipto.⁴⁸ Conteúdos elevados de C como os apresentados pelo BBL600 indicam que provavelmente este biocarvão possui maior recalcitrância, ou seja, maior resistência a degradação comparativamente aos demais biocarvões. A redução de teores de N em função do aumento da temperatura (Tabela 2) foi observada em outros estudos⁴⁰ e constatado que havia um acúmulo e aumento de C à medida que haviam perdas de H com o aumento da temperatura de pirólise, sendo esta baixa relação (H/C) fator determinante para a recalcitrância do material. Como pode-se notar, os BBL seguem esta tendência, à medida que o teor de C aumenta com a temperatura de pirólise (43 - 62%). Entretanto, nota-se que para os BCB, o teor de C diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, indo de 49% na temperatura de pirólise de 400°C para 44% na temperatura de 600°C. Esta mesma tendência de redução dos teores de C com a temperatura foi observada com biocarvão de lodo de esgoto pirolisados de 300 a 500°C⁴⁹ e com biocarvão de palha de arroz pirolisados de 400 a 800°C.³⁸ O aumento dos teores de C com a temperatura como observado nos BBL é mais frequente na literatura com o biocarvão de madeira de carvalho e o biocarvão de madeira de macieira pirolisados de 400 a 800°C;³⁸ e com biocarvão de *Miscanthus* pirolisados de 400 a 600°C.⁵⁰ Os teores de N mostraram valores semelhantes entre as biomassas estudadas. O BBL600 foi quem apresentou a mais baixa concentração de N com 1,46% provavelmente devido a uma maior perda por volatilização durante o processo. A magnitude dos valores de N encontrados neste estudo são maiores que os teores de N em biocarvões provenientes de outros materiais e com temperatura de pirólise semelhantes. Foram encontrados para biocarvões de casca de arroz, carvalho e palha de arroz valores entre 0,37 e 0,41% de N.³⁸ E para biocarvões feitos a partir da palha de arroz e serragem, verificou-se concentrações de N entre 0,1 e 0,3%,⁴¹ indicando que os maiores valores encontrados no presente estudo provavelmente são devidos a biomassas mais ricas em N. Os teores de H reduziram com a

elevação da temperatura de pirólise em ambos os materiais, não apresentando grandes diferenças entre os valores (Tabela 2)

3.3. Teores de metais

Na Tabela 3 estão apresentados os teores de metais determinados nos biocarvões analisados: Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Manganês (Mn), assim como os valores limites desses metais com os valores descritos na norma CONAMA 420/09,⁵¹ e das certificações IBI (2015)⁵² e EBC (2015).⁵³

A caracterização prévia dos biocarvões é importante para determinar a usabilidade do material, de modo a verificar se sua interação com o solo e clima irá causar algum efeito nocivo ao meio ambiente, como a liberação de metais pesados ou nutrientes tóxicos.⁴¹ Devido a presença de metais na composição dos biocarvões, se faz necessária a comparação com os teores máximos de cada elemento considerado perigosos. No Brasil, estes valores norteadores são definidos pela norma CONAMA n° 420 de 28 de dezembro de 2009, que determina valores orientadores dos metais em função do uso pretendido. A norma apresenta valores de prevenção (VP) e valores de investigação (VI) para os usos residencial, agricultura e industrial.

Nota-se que houve aumento significativo dos teores de Fe e Mn com o aumento da temperatura de pirólise para o BCB e dos teores de Mn, Fe, Cu para os BBL. Os teores de Cd não serão discutidos pois o equipamento e o algoritmo utilizado não demonstraram eficiência na recuperação dos valores certificados. A metodologia utilizada neste estudo é inovadora, com a utilização de um equipamento pXRF com o preparo das amostras de uma forma expedita, denominada pó solto, sem prensagem ou fusão, o que permite a análise de muitas amostras a baixo custo. Entretanto é necessário validar esta metodologia para diferentes elementos e materiais. Os teores de Fe e Mn avaliados com pXRF para amostras com o preparo no método do pó solto, utilizando o mesmo equipamento utilizado neste estudo, foi avaliado por outros pesquisadores,^{35,19} que encontraram uma boa correlação com métodos tradicionais de química úmida (ICP – MS) e com valores certificados para amostras de solos.

Os valores dos teores dos metais nas biomassas são apresentados como referência e

Tabela 3. Teores de metais das biomassas e biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C e os valores máximos das normas do CONAMA 420/09, e das certificações IBI e EBC

Metais	Biomassas		Biocarvões				CONAMA 420/09			IBI	EBC	
	Casca de banana	Bagaço de laranja	BCB		BBL		VP‡	VI‡	V‡I			VI‡
			400°C	600°C	400°C	600°C		Agr	Res			Ind
mg kg ⁻¹												
As	–	–	–	–	–	–	15	35	55	150	100	–
Pb	–	6	–	–	–	9	72	180	300	900	500	< 120
Cd	33	36	37	–	42	32	1,3	3	8	20	39	< 1
Hg	–	–	–	–	–	–	0,5	12	36	70	7	< 1
Ni	–	–	–	–	–	–	30	70	100	130	600	< 30
Fe	214	157	334 ± 61 b	1170 ± 242 a	325 ± 39 b	585 ± 175 b	–	–	–	–	–	–
Zn	38	10	96 ± 2 b	119 ± 9 a	42 ± 4 c	34 ± 7 c	300	450	1000	2000	7000	< 400
Cu	–	12	23 ± 2 b	22 ± 20 b	71 ± 36 b	370 ± 39 a	60	200	400	600	1500	< 100
Mn	238	–	419 ± 20 b	703 ± 73 a	0 ± 0 d	136 ± 34 c	–	–	–	–	–	–

*O NIST 2710a apresenta os seguintes valores certificados para As (1540 ± 100); Pb (1540 ± 100), Cd (12,3 ± 0,3); Hg (9,88 ± 0,21), Ni (nd); Fe (43200 ± 800), Zn (4180 ± 150); Cu (3420 ± 50). Mn (2140 ± 60). As taxas de recuperação dos valores do NIST Mn, Fe Cu, Zn e Pb ficaram acima de 80%, para estes valores se tem maior confiabilidade nos valores estimados pelo pXRF. †VP – Valor de prevenção, ‡VI valor de Intervenção; Agri-Agricultura; Res: Residencial; Ind: Industrial. IBI – *International Biochar Initiative*; EBC – *European Biochar Certificate*. Médias seguidas das mesmas letras para os elementos (Fe, Cu, Mn e Zn) não apresentam diferenças estatísticas ($p < 0,005$)

se observa uma tendência de aumento dos teores de Fe, Zn e Mn nos BCB, independentemente da temperatura e provavelmente devido a um efeito de concentração, uma tendência de redução dos teores de elementos voláteis (N) com o aumento da temperatura, observada na Tabela 2. Os teores de Cu no BBL600 são significativamente maiores que os teores do demais biocarvões. O aumento dos teores de Cu em biocarvões com o aumento da temperatura foram também observados na literatura científica.⁵⁴ Os teores de Cu não foram detectados na biomassa de CB. Observa-se na biomassa de BL uma tendência de aumento dos teores de Cu entre a biomassa e os BBL 400 e 600 provavelmente devido a um efeito de concentração pela redução dos elementos voláteis. O teor de Cu no BBL600 está fora dos padrões mínimos da norma do CONAMA, ultrapassando o limite do VI para uso agrícola, estando dentro dos limites para uso residencial e industrial.

Os teores de Pb, sua concentração só foi detectada no BBL600 com 9 mg kg⁻¹. Não foram detectados teores de As, Hg e Ni. Os valores encontrados para os teores de metais são menores que os VP, determinados

pela CONAMA 420/09, exceto para os teores Cu, sendo que os teores de Cu ultrapassam tanto o VP quanto o VI para aplicação agrícola, nos BBL400 e BBL600. Entretanto, ressalta-se que é necessário um estudo mais detalhado da determinação dos teores de Cu pelo algoritmo automático utilizados pelo equipamento utilizado neste estudo (*Geochem* - pXRF – Olympus Delta Premium), pois as bandas determinadas por alguns elementos podem se sobrepor e causar uma elevação artificial dos teores causados pela soma de outros elementos. Esta separação dos teores de elementos é possível de ser feita através da deconvolução dos espectros.⁵⁵

No caso dos valores sugeridos de concentrações máximas de metais pelo IBI não há limitações. Para o EBC, apenas o BBL 600 ultrapassa os valores máximos de Cu (Tabela 3).

3.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

A maioria dos HPA quantificados aparecem em pequenas quantidades para as biomassas estudadas (Tabela 4). A variação das concentrações

de HPA entre os BCB com aumento da temperatura de pirólise foi pequena, com teores de 6,9 mg kg⁻¹ e 7,4 mg kg⁻¹, o que indica que esta variação de temperatura não foi fator significativo para alterações da concentração de HPAs. Para os BBL, nota-se uma diferenciação com os teores aumentado de 6,3 mg kg⁻¹ para 42,5 mg kg⁻¹ com o aumento da temperatura, sendo que deste valor total, o naftaleno contribui com 41 mg kg⁻¹. No BBL o aumento da temperatura parece ser um fator primordial para elevação dos valores de naftaleno. Nota-se que o BBL demonstrou comportamento diferenciado ao BCB, concordando com outros autores⁵⁶ que descrevem que dependendo da biomassa e temperaturas de pirólise, a concentração e biodisponibilidade de HPA nos biocarvões pode variar. Essa tendência da diferenciação de concentrações de HPA decorrente do aumento de temperatura foi citada em outras pesquisas,⁵⁷⁻⁵⁸ que estudaram as concentrações de HPAs em biocarvões produzidos de madeira com concentrações de HPA de 3 a 28 mg kg⁻¹. A magnitude destes valores concorda com os obtidos neste estudo, exceto o BBL600 que teve uma “anomalia” nos teores de naftaleno (Tabela 4). Diversos estudos mostram que o uso de biocarvões no solo traz alterações em suas propriedades,^{3,40,59,60} sendo um material promissor para a remediação de diversos contaminantes em diferentes matrizes ambientais.^{61,62,39} Contudo, a adição deste composto no solo, seja como condicionador do solo, substrato ou para remediação de contaminantes, tem sido questionado devido à potencial presença dos HPA em sua estrutura.⁵⁶⁻⁵⁸ Os HPA são substâncias orgânicas formadas por dois ou mais anéis aromáticos, que possuem característica hidrofóbica e, em sua maioria, baixa solubilidade em água, sendo o naftaleno o composto com maior solubilidade. São também substâncias persistentes no meio ambiente devido à baixa tendência à degradação microbiana. Alguns são considerados carcinogênicos e mutagênicos.⁶³ Os HPA nos biocarvões são formados durante o processo de pirólise, e embora existam HPA naturalmente no solo, há uma preocupação quanto a lixiviação destes compostos e aumento de sua concentração no ambiente.

Devido a presença dos HPA em biocarvões e suas implicações, certificações propostas pelo IBI e EBC determinaram valores limites das concentrações de HPA em biocarvões que podem ser comercializados. Para o IBI, o valor considerado

limítrofe é < 12 mg kg⁻¹ (valor que implicaria risco mínimo para o solo e usuários) e para o EBC < 300 mg kg⁻¹, sendo estes valores a soma total dos 16 HPA prioritários determinados pela US EPA. Com relação aos valores indicativos no IBI e EBC, os biocarvões analisados estão dentro dos padrões aceitáveis, exceto o BBL600, que apresentou teor de 42,5 mg kg⁻¹, ultrapassando o valor máximo permitido pelo IBI, porém ainda dentro dos padrões do EBC. Os BCB e BBL tiveram o naftaleno como o elemento de maior contribuição para a concentração total de HPA na composição (Tabela 4). Com relação a CONAMA 420/09, que define valores para o naftaleno no solo para diversos usos, estas concentrações de naftaleno dos BBL600 estão acima dos valores de prevenção (VP – 0,12 mg kg⁻¹) e dos valores de investigação (VI) para uso agrícola (VI – 30 mg kg⁻¹). Contudo, os biocarvões analisados podem ser aplicados para usos específicos, verificando o VI, que determina os limites da concentração de substâncias no solo acima da qual existem riscos potenciais à saúde humana. Esta característica foi verificada em outros estudos⁶⁴ que quantificaram os HPA de resíduos da queima de cana de açúcar, em que os valores apresentaram a mesma tendência quanto a aplicabilidade do material por conta das concentrações de naftaleno. Segundo os valores da norma, o BCB400, BCB600 e BBL400 podem ser destinados para o uso agrícola, já que não ultrapassam o limite de 30 mg kg⁻¹, já o BBL600 não pode ser utilizado para a mesma finalidade, mas pode ser aproveitado em zonas residenciais e industriais na remediação de algumas substâncias, por exemplo. É notável a prevalência do naftaleno sobre os outros HPA em estudos envolvendo biocarvões.^{56,65}

Estudos mais específicos quanto a concentração do naftaleno em matérias primas com maior potencial no Brasil e as técnicas e temperaturas de pirólise são recomendados como estudos prioritários. Um recente estudo sobre a decomposição de HPA em aplicações de biocarvões no Brasil,⁶⁰ mostrou que após alguns anos (3-6 anos) os níveis ficam bem abaixo dos níveis críticos das normas reguladoras. Para um uso seguro de biocarvões será necessário entender melhor o processo de formação e decomposição dos HPA nos biocarvões produzidos de diferentes biomassas, com diferentes técnicas de pirólise e aplicados em diferentes doses e condições ambientais.

Tabela 4. Teores de HPA e Fenóis analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetros	BCB400	BCB600	BBL400	BBL600
	mg kg ⁻¹			
Naftaleno	4	5,7	1,9	41
Acenaftaleno	<0,1	0,1	<0,1	<0,2
Acenaftileno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fluoreno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fenatreno	1,1	0,7	1,4	0,3
Antraceno	0,3	0,2	0,4	<0,1
Fluoranteno	0,6	0,4	0,8	0,1
Pireno	0,5	0,3	1,1	0,7
Benzo(a)antraceno	0,1	<0,1	0,2	<0,1
Criseno	0,1	<0,1	0,3	<0,1
Benzo(b)fluoranteno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(k)fluoranteno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(a)pireno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,2	<0,1	0,2	0,2
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(g,h,i)perileno	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Totais - HPA	6,9	7,4	6,3	42,5
Fenóis	9,7	9,6	9,6	ND

ND – Não detectado.

3.5. Fenóis

Os teores de fenóis dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C apresentaram valores semelhantes variando de 9,6 a 9,7 mg kg⁻¹, exceto para o BBL600 cujo teor não foi detectado na leitura. Para os BCB, nota-se o aumento do teor desse elemento com o aumento da temperatura.

3.6. Teores de cinzas

Os dados na Tabela 5 mostram os teores de cinzas encontrados para os biocarvões.

O aumento dos teores de cinzas com a temperatura correlaciona com o aumento da condutividade elétrica (Tabela 1), pois as cinzas são formadas em grande parte por minerais condutivos.¹⁵ Com o aumento da temperatura da pirólise há a tendência do aumento da combustão dos materiais orgânicos com o aumento do percentual de cinzas, que são na sua maioria composta de minerais não voláteis. As cinzas aumentaram com a elevação da temperatura de pirólise (Tabela 5). É notável a diferença nos valores do total de cinzas entre BCB e BBL, a biomassa da CB provavelmente apresentava maior conteúdo de minerais indicado pela maior condutividade elétrica (Tabela 1).

Tabela 5. Teor de cinzas analisados em amostras dos biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja a 400 e 600°C

Parâmetro	BCB400	BCB600	BBL400	BBL600
	%			
Teor de cinzas	36	48	11	16

4. Conclusões

Os ensaios para a caracterização dos biocarvões demonstraram que estes materiais sofrem variações em algumas das propriedades químicas estudadas em função da biomassa utilizada e da temperatura de pirólise.

Os biocarvões estudados apresentaram propriedades de interesse para algumas aplicações agrícolas, o pH alcalino indica propriedades alcalinizantes com potencial uso para redução da acidez do solo. Os biocarvões de casca de banana apresentam elevados valores de cinzas e condutividade elétrica, indicando um elevado teor de sais solúveis.

Teores de C em torno de 50% para o biocarvão de casca de banana e 60% para o biocarvão de bagaço de laranja, indica um potencial de aumento do carbono no solo pela sua aplicação. São necessárias pesquisas complementares para verificar a capacidade de troca de cátions e ânions destes biocarvões.

Os biocarvões apresentaram concentrações elevadas de alguns metais, mas abaixo dos valores de referência com a norma CONAMA 420/09 de regulação da disposição de materiais no solo para Fe, Mn, Zn, Pb, As, Hg, Ni. Os teores de Cu no BBL600 ficaram acima dos valores limites e restringem o uso dos biocarvões estudados para uso agrícola.

Na avaliação dos HPA destaca-se o alto teor de naftaleno encontrado no BBL carbonizado a 600°C, este biocarvão não poderia ser utilizado para aplicações no solo pela norma da CONAMA 420/09. São necessários estudos complementares sobre sua possível degradação nas condições dos solos tropicais.

Referências Bibliográficas

¹Alfaia, R. G. S. M.; Costa, A. M.; Campos, J. C. Municipal Solid Waste in Brazil: A review. *Waste Management and Research* **2017**, *35*, 1195. [CrossRef]

²ABRELPE; *Atlas Brasileiro de emissões de GEE e Potencial energético na Destinação de Resíduos sólidos - Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil*, 2017. [Link]

³Lehmann, J.; Joseph, S.; *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 2nd. ed., London & Sterling: London, 2009.

⁴Kookana, R. S.; Sarmah, A. K.; Van Zwieten, L.; Krull, E.; Singh, B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. *Advances in Agronomy* **2011**, *112*, 103. [CrossRef]

⁵Teixeira, W. G.; Kern, D.; Madari, B.; Lima, H. N.; Woods, W. I.; *As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*, 2a ed. Embrapa Amazônia Ocidental: Manaus, 2009. [Link]

⁶Steiner, C.; Teixeira, W. G.; Narayan, S.; Major, J.; Lehmann, J.; Zech, W.; Blum, W. E. H. Em: *As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*, Teixeira, W. G.; Kern, D. C.; Madari, B. E.; Lima, H. N.; Woods, I. W., eds. Embrapa Amazônia Ocidental: Manaus, 2009, 297-305. [Link]

⁷Woods, W. I. *Amazonian Dark Earth: Win Sombroek's vision*, 1. ed. Springer: Heidelberg, **2009**.

⁸Alho, C. F. B. V.; Samuel-Rosa, A.; Martins, G. C.; Hiemstra, T.; Kuyper, T. W.; Teixeira, W. G. Spatial variation of carbon and nutrients stocks in Amazonian Dark Earth. *Geoderma* **2019**, *337*, 322. [CrossRef]

⁹Kern, J.; Giani, L.; Teixeira, W.; Lanza, G.; Glaser, B. What can we learn from ancient fertile anthropic soil (Amazonian Dark Earths, shell mounds, Plaggen soil) for soil carbon sequestration?. *Catena* **2019**, *172*, 104. [CrossRef]

¹⁰Glaser, B.; Haumaier, L.; Guggenberger, G.; Zech, W. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic Geochemistry* **1998**, *29*, 811. [CrossRef]

¹¹Liang, B.; Lehmann, J.; Solomon, D.; Kinyangi, J.; Grossman, J.; O'neill, B.; Neves, E. G. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil science society of America journal* **2006**, *70*, 1719. [CrossRef]

¹²Lehmann, J.; Rillig, M. C.; Thies, J.; Masiello, C. A.; Hockaday, W. C.; Crowley, D. Biochar effects on soil biota—a review. *Soil Biology and Biochemistry* **2011**, *43*, 1812. [CrossRef]

¹³Souza, G. K. A.; Teixeira, W. G.; Reis, R. A.; Chaves, F. C. M.; Xavier, J. J. B. N. Growth of *Crajinu* (*Arrabidaea chica* Verlot.) in different growing media. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais* **2006**, *8*, 61. [Link]

¹⁴Arruda, M. R.; Pereira, J. C. R.; Moreira, A.; Teixeira, W. G. Enraizamento de estacas herbáceas de guaranazeiro em diferentes substratos. *Ciência e Agrotecnologia* **2007**, *31*, 236. [CrossRef]

- ¹⁵ Nunes, M. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Amazonas, Brasil, 2010. [[Link](#)]
- ¹⁶ Steiner, C.; Teixeira, W. G.; Narayan, S.; Major, J.; Lehmann, J.; Zech, W.; Blum, W. E. H. Em *As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*, Teixeira, W. G.; Kern, D. C.; Madari, B. E.; Lima, H. N.; Woods, I. W., eds. Embrapa Amazônia Ocidental: Manaus, 2009, 297-305. [[Link](#)]
- ¹⁷ Glaser, B.; Lehmann, J.; Zech, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biology and fertility of soils* **2002**, *35*, 219. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Graber, E. R.; Harel, Y. M.; Kolton, M.; Cytryn, E.; Silber, A.; David, D. R.; Tsechansky, L.; Borenshtein, M.; Elad, Y. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant and soil* **2010**, *337*, 481. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Teixeira, W. G.; Vasques, G. M.; Nogueira, J. N.; *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Búzios, Brasil, 2017. [[Link](#)]
- ²⁰ Steiner, C.; Teixeira, W. G.; Lehmann, J.; Nehls, T.; de Macêdo, J. L. V.; Blum, W. E.; Zech, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and Soil* **2007**, *291*, 275. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Steiner, C.; Glaser, B.; Teixeira, W. G.; Lehmann, J.; Blum, W. E.; Zech, W. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **2008**, *171*, 893. [[CrossRef](#)]
- ²² Steiner, C.; Teixeira, W. G.; Zech, W. In *Amazonian Dark Earth: Wim Sombroek's vision*, Woods, W. I.; Teixeira, W. G.; Lehmann, J.; Steiner, C.; WinklerPrins, A. M. G. A.; Rebellato, L., eds. Berlin: Springer 2009, cap 24. [[CrossRef](#)]
- ²³ Guimaraes, R. S.; Padilha, F. J.; Cedano, J.; Damaceno, J.; Gama, R. T.; de Oliveira, D. M.; Falcão, N. D. S. Efeito Residual de Biocarvão e Pó de Serra nos Teores de Carbono e Nitrogênio Total em Latossolo Amarelo na Amazônia. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 1944. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Madari, B. E.; Silva, M. A.; Carvalho, M. T.; Maia, A. H.; Petter, F. A.; Santos, J. L.; Zeviani, W. M. Properties of a sandy clay loam Haplic Ferralsol and soybean grain yield in a five-year field trial as affected by biochar amendment. *Geoderma* **2017**, *305*, 100. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Carvalho, M. T. M.; Madari, B. E.; Bastiaans, L.; van Oort, P. A. J.; Leal, W. G. O.; Heinemann, A. B.; da Silva, M. A. S.; Maia, A. H.; Parsons, N. D.; Meinke, H. Properties of a clay soil from 1.5 to 3.5 years after biochar application and the impact on rice yield. *Geoderma* **2016**, *276*, 7. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Sagrilo, E.; Rittl, T. F.; Hoffland, E.; Alves, B. J.; Mehl, H. U.; Kuyper, T. W. Rapid decomposition of traditionally produced biochar in an Oxisol under savannah in Northeastern Brazil. *Geoderma Regional* **2015**, *6*, 1. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Neves, M. F.; Trombin, V. G.; Milan, P.; Lopes, F. F.; Cressoni, F.; Kalaki, R. O retrato da citricultura brasileira. CitrusBR, 2010. [[Link](#)]
- ²⁸ Ítavo, L. C. V.; Santos, G. T. D.; Jobim, C. C.; Voltolini, T. V.; Ítavo, C. C. B. F. Substituição da silagem de milho pela silagem do bagaço de laranja na alimentação de vacas leiteiras: consumo, produção e qualidade do leite. *Revista Brasileira de Zootecnia* **2000**, *29*, 1498 [[Link](#)]
- ²⁹ Guerrero, C. C.; Brito, J. C. Re-use of industrial orange wastes as organic fertilizers. *Bioresource Technology* **1995**, *53*, 43. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Alexandrino, A. M.; Faria, H. G. D.; Souza, C. G. M. D.; Peralta, R. M. Reutilisation of orange waste for production of lignocellulolytic enzymes by *Pleurotus ostreatus* (Jack: Fr). *Food Science and Technology* **2007**, *27*, 364. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Garzon, C. G.; Hours, R. A. Citrus waste: an alternative substrate for pectinase production in solid state culture. *Bioresource Technology* **1992**, *39*, 93. [[CrossRef](#)]
- ³² Matsuura, F. C. A. U.; Costa, J. I. P.; Folegatti, M. I. S. Marketing de banana: preferências do consumidor quanto aos atributos de qualidade dos frutos. *Revista Brasileira de Fruticultura* **2004**, *26*, 48. [[Link](#)]
- ³³ Teixeira, P. C.; Donagemma, G. K.; Fontana, A.; Teixeira, W. G.; *Manual de métodos de análise de solo*, 3a ed, Embrapa: Brasília, 2017. [[Link](#)]
- ³⁴ National Institute of Standards & Technology. Certificate of Analysis Standard Reference Material® NIST 2017a, NIST 2017b, NIST 2019. [[Link](#)]
- ³⁵ Nogueira, J. do N. P.; Teixeira, W. G.; Vasques, G. de M. *Seminário Pibic Embrapa Solos*, Rio de Janeiro, Brasil, 2017. [[Link](#)]
- ³⁶ American Society for Testing Materials, ASTM D 1762-84: Standard method for chemical analyses of wood charcoal. ASTM International: Philadelphia, 2007. [[Link](#)]

- ³⁷ Karim, A. A.; Kumar, M.; Mohapatra, S.; Panda, C. R.; Singh, A. Banana peduncle biochar: characteristics and adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution. *Methodology* **2014**, *7*. [[Link](#)]
- ³⁸ Jindo, K.; Mizumoto, H.; Sawada, Y.; Sanchez-Monedero, M. A.; Sonoki, T. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* **2014**, *11*, 6613. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Wang, Y.; Hu, Y.; Zhao, X.; Wang, S.; Xing, G. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 5890. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Piccolla, C. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2013. [[Link](#)]
- ⁴¹ Conz, R. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2015. [[Link](#)]
- ⁴² Ahmad, M.; Lee, S. S.; Dou, X.; Mohan, D.; Sung, J. K.; Yang, J. E.; Ok, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology* **2012**, *18*, 536. [[Link](#)]
- ⁴³ Chan, K. Y.; Xu, Z. In *Biochar for environmental management: Science and Technology*, Lehmann, J.; Joseph, S., eds., Earthscan: Londres, 2009,
- ⁴⁴ Lopes, H. M.; *Monografia de Conclusão de Curso*, Universidade de Brasília, Brasil, 2014. [[Link](#)]
- ⁴⁵ Kloss, S.; Zehetner, F.; Dellantonio, A.; Hamid, R.; Ottner, F.; Liedtke, V. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality* **2012**, *41*, 990. [[Link](#)]
- ⁴⁶ Devi, P.; Saroha, A. K. Effect of temperature on biochar properties during paper mill sludge pyrolysis. *International Journal of Chemistry Tech Research* **2013**, *5*, 682. [[Link](#)]
- ⁴⁷ Barbosa, C. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2016. [[Link](#)]
- ⁴⁸ Siebeneichler, E. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2011. [[Link](#)]
- ⁴⁹ Araújo, A. S. de.; *Monografia de Conclusão de Curso*, Universidade de Brasília, Brasil, 2015. [[Link](#)]
- ⁵⁰ Kwapinski, W.; Byrne, C. M.; Kryachko, E.; Wolfram, P.; Adley, C.; Leahy, J. J.; Hayes, M. H. Biochar from biomass and waste. *Waste and Biomass Valorization* **2010**, *1*, 177. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Resolução CONAMA nº420, de 28 de dezembro de 2009. [[Link](#)]
- ⁵² International Biochar Initiative: Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. IBI biochar standards, 2015. [[Link](#)]
- ⁵³ European Biochar Certificate, Guidelines for a Sustainable Production of biochar. Version 6.3E, 2015. [[Link](#)]
- ⁵⁴ Cantrell, K. B.; Hunt, P. G.; Uchimiya, M.; Novak, J. M.; Ro, K. S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology* **2012**, *107*, 419. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Van Grieken, R.; Markowicz, A.; *Handbook of X-ray Spectrometry*, CRC press: Boca Raton, 2001.
- ⁵⁶ Freddo, A.; Cai, C.; Reid, B. J. Environmental contextualization of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar. *Environmental Pollution* **2012**, *171*, 18. [[Link](#)]
- ⁵⁷ Keiluweit, M.; Kleber, M.; Sparrow, M. A.; Simoneit, B. R.; Prah, F. G. Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: influence of pyrolysis temperature and feedstock. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 9333. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Brown, R. A.; Andrew, K. K.; Thanh, H. N.; Dennis, C. N.; William, P. B. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry* **2006**, *37*, 321. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Lima, I. da S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2016. [[Link](#)]
- ⁶⁰ Resende, M. F. de; Brasil, T. F.; Madari, B. E.; Netto, A. D. P.; Novotny, E. H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar amended soils: Long-term experiments in Brazilian tropical areas, *Chemosphere* **2018**, *200*, 641. [[CrossRef](#)]
- ⁶¹ Pinto, T. de O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2016. [[Link](#)]
- ⁶² Puga, A. P.; *Tese de Doutorado*, Instituto Agrônomo de Pós Graduação, Brasil, 2015. [[Link](#)]
- ⁶³ Locatelli, M. A. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006. [[Link](#)]
- ⁶⁴ Rodrigues Neto, L. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2017. [[Link](#)]
- ⁶⁵ Hilber, I., F.; Leifeld, J.; Schmidt, H. P.; Bucheli, T. D. Quantitative determination of PAHs in biochar: a prerequisite to ensure its quality and safe application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2012**, *60*, 3042. [[CrossRef](#)]