UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS

BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO NA IMOBILIZAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM VERTISSOLO CONTAMINADO.

LEILIANE OLIVEIRA DOS SANTOS

LEILIANE OLIVEIRA DOS SANTOS

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Colegiado de Agronomia do Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Agrônomo.

Orientador: Dr. Jorge Antonio Gonzaga Santos

Coorientador: Dra. Marcela Rebouças Bomfim

CRUZ DAS ALMAS-BAHIA MAIO-2023

COMISSÃO EXAMINADORA DA DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃODE CURSO DE LEILIANE OLIVEIRA DOS SANTOS

Prof Dr. Jorge Antônio Gonzaga Santos

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (Orientador)

Marcila Rilionças Bornfin

Prof Dra. Marcela Rebouças Bomfim

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (Coorientador)

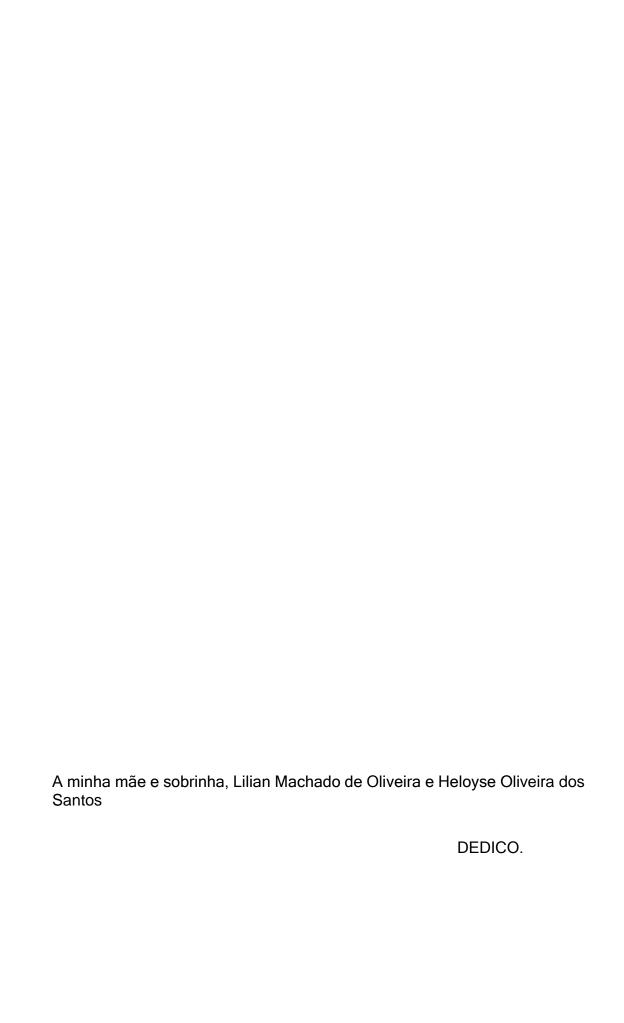
Documento assinado digitalmente

OLDAIR DEL ARCO VINHAS COSTA
Data: 02/06/2023 14:32:50-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof Dr. Oldair Del' Arco Vinhas Costa

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

CRUZ DAS ALMAS-BAHIA MAIO de 2023



AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão a Deus por me proporcionar a oportunidade de alcançar mais uma conquista. Sinto-me constantemente motivada e fortalecida por ele para enfrentar os desafios diários.

Minha profunda gratidão à minha família pelo apoio essencial que me deram para chegar até a conclusão do Bacharelado em Agronomia. Sem o amor e o suporte de vocês, essa jornada não teria sido possível: minha mãe, Lilian Machado de Oliveira, ao meu pai, Edinilton Oliveira dos Santos, aos meus queridos irmãos, Edilan Oliveira dos Santos e Laiane Oliveira dos Santos, aos meus avós, Marina de Oliveira e Elmiro Teodoro dos Santos, aos meus tios, Eliliene Machado de Oliveira Sena e Edivan José de Sena, e à minha tia/madrinha Marileide Oliveira de Souza, assim como a todos aqueles que me apoiaram, acreditaram e me ajudaram durante essa caminhada.

Gostaria de agradecer especialmente aos professores Dra. Marcela Rebouças Bomfim e ao Dr. Jorge Antônio Gonzaga Santos, os principais responsáveis por esta pesquisa, por me concederem a oportunidade de conduzir este trabalho e me orientarem não só tecnicamente, mas também na vida pessoal, sempre me motivando a perseverar em busca dos meus objetivos. Agradeço também à Pós-Doc. Maria da Conceição Almeida, que acompanhou cuidadosamente cada etapa do experimento, e aos meus colegas do grupo ECOSIMPA, que sempre colaboraram com suas atividades no projeto de pesquisa.

Gratidão aos colegas e amigos da UFRB em especial a Lizandra Reis, Luciano Bastos, Mariana Cardim, Silmara Santos, Thainan Sipriano e Welder Neves Santana pelo apoio e as contribuições na minha formação.

"O Senhor é o meu pastor, nada me faltará". Salmos 23:1

Resumo

O volume de resíduos produzidos pelas atividades industriais e urbanas tem resultado no enriquecimento de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no ambiente. Muitos destes EPTs, em baixas concentrações, são essenciais ao solo, às plantas, aos animais e à saúde humana, entretanto concentrações elevadas podem se tornar tóxicas, outros, mesmo em baixas concentrações não apresentam quaisquer funções benéficas, caracterizados pelo acúmulo, persistência e potenciais riscos aos organismos. Para amenizar os potenciais riscos, o uso de materiais adsorventes tem sido bem avaliado como alternativa para remediação de solo, a exemplo do biocarvão, oriundo de resíduos agrícolas, alimentícios, florestais e lodo de esgoto, pirolisados em diferentes condições de temperatura. Este estudo tem como objetivo avaliar o efeito do biocarvão de lodo de esgoto na imobilização de EPTs em um Vertissolo contaminado por metais do município de Santo Amaro, Bahia, Brasil. Solos na profundidade de 0,20 m foram obtidos no entorno de uma antiga fábrica minero metalúrgica, no município e caracterizados quimicamente. Para análise do material, foi montado um delineamento experimental inteiramente ao acaso, onde foram adicionados em vasos, com o Vertissolo, biocarvões em três temperaturas de pirolise (BL350°, BL450° e BL600°C) além de um controle, em cinco repetições. Este material foi incubado durante 120 dias e em seguida caracterizados quimicamente e realizado o fracionamento químico dos EPTs. Para os elementos Cd, Co, Pb e Zn, as maiores temperaturas de pirolise BL450 e BL600, foram mais eficientes na imobilização do elemento, mantendo as maiores concentrações nas frações F3 e F4. A adição dos tratamentos para o Cr tiveram efeitos negativos. As temperaturas de BL450 e BL600, aumentou a concentração de Cu para a fração F3. Para Ni a adição do BL600 foi o que apresentou maior efeito positivo na imobilização do elemento, mantendo nas frações F3.

Abstract

The volume of waste produced by industrial and urban activities has resulted in the enrichment of potentially toxic elements (TPEs) in the environment. Many of these TPEs, in low concentrations, are essential to soil, plants, animals and human health, however high concentrations can become toxic, others, even in low concentrations do not present any beneficial functions, characterized by accumulation, persistence and potential risks to organisms. To mitigate the potential risks, the use of adsorbent materials has been well evaluated as an alternative for soil remediation, such as biochar, derived from agricultural waste, food, forestry and sewage sludge, pyrolyzed under different temperature conditions. This study aims to evaluate the effect of biochar from sewage sludge in the immobilization of TPEs in a Vertissol contaminated by metals in the municipality of Santo Amaro, Bahia, Brazil. Soils at a depth of 0.20 m were obtained from the surroundings of a former mining-metallurgical plant in the municipality and chemically characterized. For the analysis of the material, an experimental design was set up entirely at random, where biochars were added in pots, with the Vertissolo, at three pyrolysis temperatures (BL350°, BL450° and BL600°C) as well as a control, in five repetitions. This material was incubated for 120 days and then chemically characterized and chemical fractionation of the EPTs was performed. For the elements Cd, Co, Pb and Zn, the higher pyrolysis temperatures BL450 and BL600, were more efficient in immobilizing the element, keeping the highest concentrations in the F3 and F4 fractions. The addition of the treatments for Cr had negative effects. The temperatures of BL450 and BL600, increased the concentration of Cu to the F3 fraction. For Ni, the addition of BL600 had the greatest positive effect on the immobilization of the element, maintaining the F3 fractions.

SUMÁRIO

1	In	trodução1	0
2	Re	evisão de Literatura1	1
	2.1	Saneamento Básico e produção de resíduos1	1
	2.2	Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTS)1	2
	2.3	Biocarvão e Remediação de Solos Contaminados1	4
3	M	aterial e Métodos1	5
	3.1	Amostragem e caracterização do Solo1	5
	Amo	ostras de um Vertissolo poluído (profundidade de 0-20 cm) foram coletadas na	ıs
	prox	imidades da antiga fábrica de beneficiamento de galena, Plumbum, n	О
	mun	icípio de Santo Amaro, Bahia, Brasil, Figura 11	5
	3.2	Produção e Caracterização Fisico-química dos Biocarvões1	7
	3.3	Delineamento Experimental e condução do estudo1	9
	3.4	Especiação Química dos Elementos Potencialmente Tóxicos após adiçã	iO
	dos	Biocarvões de Lodo de Esgoto1	9
	3.5	Índices de Risco Ecológico2	0:
	3.5.2	2 Código de Avaliação de Risco (RAC)2	1
	3.6	Análises Estatísticas2	11
4	Re	esultados e Discussão2	11
	4.1	Caracterização físico-química dos biocarvões nas diferentes temperatura	ıs
	de p	irólise2	2
	4.2	Componentes inorgânicos dos biocarvões nas diferentes temperaturas d	e
	pirólise24		
	4.3	Fracionamento Químico do Vertissolo após incubação2	:5
	4.	3.1 Cádmio (Cd)2	:5
	4.4	Cobalto (Co)2	8

4.	5 Cromo (Cr)	28
4.6	6 Niquel (Ni)	30
4.	7 Chumbo (Pb)	30
4.8	8 Zinco (Zn)	31
5	Risco Ecológico da adição de Biocarvão de Lodo de Esgoto em d	iferentes
temp	peraturas de pirólise em um Vertissolo Contaminado	31
6	Conclusão	34
7	Referências	35

1 Introdução

Uma das consequências de uma população estimada em 9,7 bilhões, em 2050, será a produção de cerca de 3,4 bilhões de toneladas de resíduos por ano, um aumento significativo de 70% em relação a 2016 (BANCO MUNDIAL, 2020). A produção crescente de resíduos representa uma grande ameaça para o meio ambiente e a saúde humana, e é necessário a implementação de políticas para reduzir a geração de resíduos, aumentar a reciclagem e promover a economia circular (CHEN, et al., 2020). A gestão inadequada de resíduos é uma das principais causas de poluição dos ecossistemas aquáticos, da emissão de gases de efeito estufa, de causar danos à saúde humana, além de contaminar o solo e prejudicar a biodiversidade local (HOORNWE et al., 2021).

Se não houver investimentos para que princípios ecoinovativos, sejam implementados, aumento da eficiência produtiva e redução do impacto gerado ao ambiente natural, o volume de subprodutos (efluente e biossólido) gerados do tratamento de esgoto doméstico e industriais tenderá a aumentar e se transformar em um dos problemas ambientais de preocupação mundial.

No processo de tratamento do esgoto doméstico, o efluente devidamente tratado e clarificado é devolvido ao ambiente, enquanto o biossólido pode ser depositado em aterros sanitários, incinerados ou reutilizados. O biossólido desidratado contém cerca de 50 a 70% de matéria orgânica, 30 a 50% de componentes minerais, 3,4 a 4,0% de nitrogênio, 0,5 a 2,5% de fósforo, além de outros nutrientes, patógenos e contaminantes orgânicos e inorgânicos (RORAT et al., 2019). A conversão do BC, através da pirólise, pode ser usada como uma tecnologia eficaz de baixo custo para reduzir o grande volume de biossólido produzido (MIERZWA e HERSZTEK et al., 2018).

Entre as empregabilidades do biocarvão (BC) está a sua capacidade de fornecer nutrientes para o solo, aumentar o pH e matéria orgânica e recuperar áreas degradadas (RIBEIRO, 2020). Pode imobilizar elementos potencialmente tóxicos, remediar solos contaminados, ser usados em materiais de construção e produtos químicos (FAN et al., 2020). Os efeitos nos solos podem ser observados em longo prazo no desenvolvimento e na sua qualidade de plantas (MALIK et al, 2020).

A pirólise do biossólido favorece a quebra térmica de patógenos e de alguns compostos orgânicos tóxicos (PAZ e FERREIRO et al., 2018; INTANI et al., 2018). A toxicidade destes compostos deve ser avaliada antes da sua aplicação agrícola e ambiental (INTANI et al., 2018). Este trabalho avaliou o potencial do biocarvão de biossólido de tratamento de esgoto produzidos em diferentes temperaturas de pirólise em imobilizar elementos potencialmente tóxicos de um Vertissolo contaminado do município de Santo Amaro, Bahia, Brasil.

2 Revisão de Literatura

2.1 Saneamento Básico e produção de resíduos

O descarte de esgotos nos rios, lagos e reservatório tem um impacto significativo no meio ambiente, na saúde pública e na economia do país. É importante que sejam tomadas medidas para reduzir esse impacto, como a implementação de sistemas de tratamento de esgotos mais eficientes e a promoção de práticas sustentáveis na indústria, na agricultura e em outras atividades humanas que possam afetar a qualidade da água e do solo (MATIAS e MOTTA SOBRINHO, 2020).

O saneamento básico ainda é um problema crítico no Brasil. Cerca de 55% da população brasileira (43% possui esgoto coletado e tratado e 12% utilizam fossa séptica) tem acesso a algum tipo de tratamento de esgoto, considerado adequado; e 18% da população brasileira tem seu esgoto coletado, mas não tratado (SNIS, 2019). É preocupante que 27% da população brasileira não possui coleta nem tratamento de esgoto, ou seja, não conta com nenhum tipo de atendimento por serviço de coleta sanitária (SNIS, 2019). Esses números evidenciam um grande déficit no saneamento básico brasileiro, com milhões de pessoas ainda sem acesso a serviços adequados de água e esgoto. Os impactos disso são significativos, pois a falta de saneamento básico adequado está associada a problemas de saúde, contaminação de recursos hídricos, poluição ambiental e má qualidade de vida para a população.

O lançamento de esgotos sem tratar nos rios, lagos e reservatórios do Brasil tem um impacto significativo no meio ambiente, na saúde pública e na economia do país (*Atlas Esgotos*, 2023).

Em relação à saúde pública, o lançamento de esgotos em lugares inapropriados, pode levar à contaminação da água potável, o que pode causar doenças transmitidas pela água, como diarreia, cólera e hepatite A (SNIS, 2019). Além disso, o contato com água contaminada pode causar irritação da pele, infecções e outras doenças. Finalmente, em termos econômicos, o lançamento de esgotos em corpos d'água pode afetar setores importantes como a pesca, o turismo e a agricultura (Atlas Esgotos, 2023).

A criação de alternativas para o tratamento e manejo adequado dos resíduos é essencial em termos ambientais, econômicos e sociais. Essas alternativas visam reduzir danos à biodiversidade, prevenir doenças relacionadas à contaminação ambiental, promover a economia circular, gerar empregos e melhorar a qualidade de vida das comunidades. A conscientização e o engajamento da sociedade são fundamentais para promover mudanças de comportamento e apoiar práticas sustentáveis. Investir em soluções sustentáveis para os resíduos é fundamental para construir um futuro mais resiliente e equilibrado.

2.2 Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTS)

A contaminação dos solos por EPTs é um problema preocupante e que pode trazer consequências graves para a saúde humana e para o meio ambiente. São introduzidos no solo por atividades humanas tais como: mineração, indústria, agricultura e o descarte inadequado de resíduos (YANG et al., 2021). Uma vez no solo, podem se mover e contaminar a água subterrânea, os rios e lagos, afetando assim toda a cadeia alimentar (MALIK et al., 2021).

O transporte dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) no solo depende de sua forma química e especiação (CALLEGARI e CAPODAGLIO, 2018). Isso ocorre porque a mobilidade, disponibilidade e toxicidade dos EPTs podem ser influenciadas por diferentes fatores, como pH, teor de matéria orgânica e interações com outras espécies químicas presentes no solo (MALIK et al., 2021).

Os EPTs, podem se acumular em organismos vivos e, por isso, representam um risco potencial para a saúde humana (GARAU et al., 2023). Devido a elevada resistência à decomposição natural persistem no ambiente por longos períodos, acumulando-se em tecidos adiposos e outros tecidos biológicos (MATIAS e MOTTA

SOBRINHO, 2020), o que significa que mesmo baixos níveis de exposição podem ter efeitos negativos significativos na saúde a longo prazo (GHOSH et al., 2023).

Os EPTs, como cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn), cobalto (Co) e cádmio (Cd), podem ter um comportamento variado no solo, esses EPTs podem se comportar de diferentes maneiras, dependendo de suas características químicas e físicas. Alguns elementos, como chumbo e cádmio, têm uma afinidade por partículas de solo e são retidos na matriz do solo por meio de interações eletrostáticas, essa retenção reduz a mobilidade desses elementos no perfil do solo, impedindo sua lixiviação para camadas mais profundas (CAMPOS, et al., 2020).

A adsorção também desempenha um papel importante no comportamento dos EPTs no solo (CHEN et al., 2018). Muitos desses elementos têm a capacidade de se ligar às superfícies de partículas de solo por meio de processos de adsorção. Isso pode ocorrer por meio de reações químicas, formando complexos de adsorção, ou por interações físicas, como atração eletrostática (CHEN et al., 2020b; CAMPOS et al., 2020).

No entanto, em solos com pH baixo ou em condições de acidez, alguns elementos podem se tornar mais solúveis e disponíveis para as plantas (SOUZA et al., 2020). Além disso, a presença de certos compostos orgânicos no solo pode influenciar a retenção e a disponibilidade desses elementos (LIU et al., 2018).

É importante ressaltar que altas ou baixas concentrações desses EPTs no solo podem ser prejudiciais para as plantas, afetando seu crescimento e desenvolvimento, bem como a qualidade dos alimentos produzidos. Já que alguns EPTs mesmo em baixa quantidade, não apresentam nenhum benefício e utilidade no solo (FAN et al., 2020). Além disso, a lixiviação desses elementos para as águas subterrâneas pode contaminar os lençóis freáticos, tornando a água imprópria para consumo humano e animal (FAHMI et al., 2018).

Medidas preventivas são cruciais para evitar a contaminação dos solos, incluindo o monitoramento, uso de práticas agrícolas e industriais sustentáveis destinação adequada de resíduos e remediação de solos (BRASIL, 2009). Além disso, é essencial que haja conscientização da população sobre os perigos da contaminação do solo e sobre a importância da proteção do meio ambiente (ABREU et al., 2016).

2.3 Biocarvão e Remediação de Solos Contaminados

O uso de adsorventes para imobilizar EPTs vem sendo cada vez mais relatado na literatura (FAN et al., 2020; BAO et al., 2020; SOUZA et al., 2020), entre eles, o biocarvão (BC), com potenciais efeitos.

O BC é um material carbonáceo produzido através da pirólise da biomassa (ZHAO et al., 2021a). Esse processo envolve o aquecimento da biomassa a altas temperaturas, geralmente entre 350 °C e 700 °C, na ausência de oxigênio, resultando na transformação da biomassa em um produto rico em carbono, com propriedades físicas e químicas únicas, produzido a partir de uma variedade de fontes de biomassa, como palha de trigo, cascas de arroz, restos de milho e lodo de esgoto entre outros (WANG et al., 2023).

A produção de BC tem a vantagem de aproveitar resíduos de biomassa que, de outra forma, seriam descartados ou queimados, contribuindo para a liberação de gases de efeito estufa (KAZA et al., 2018). Em vez disso, o processo de pirólise transforma a biomassa em um material estável e de longa duração, que pode ser utilizado para diversos fins (CHEN et al., 2020a).

A adição de BC em solos contaminados pode absorver e reter os contaminantes no seu interior, reduzindo sua disponibilidade para os organismos vivos no solo e para a água subterrânea (REHMAN et al., 2023). Além disso, o BC tem propriedades que podem ajudar a melhorar as condições do solo, como a capacidade de reter nutrientes e água, melhorar a estrutura do solo e estimular a atividade microbiana, podendo ajudar a promover o crescimento de plantas e a recuperação do ecossistema (LAL et al., 2018).

O BC é alternativa sustentável para o tratamento de resíduos orgânicos, pode ser utilizado na produção de fertilizantes, na remediação de solos contaminados, solos degradados, e como fonte de energia renovável além de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (DUWIEJUAH et al., 2017; WANG et al., 2023). O BC de lodo de esgoto é composto por resíduos orgânicos e inorgânicos, e é um subproduto do processo de tratamento de águas residuais (ACHKIR et al., 2023). O processo de produção do BC a partir do lodo de esgoto envolve a secagem do material seguido da conversão da biomassa por pirólise, processo termoquímico que pode ocorrer em diferentes temperaturas em um ambiente com baixo teor ou ausência de oxigênio (YUAN et al., 2016; ZHAO et al., 2023; REHMAN et al., 2023). Durante a pirólise, a

biomassa é aquecida a altas temperaturas que podem variar de acordo com a matéria prima utilizada para produzir o BC, quebrando as ligações químicas das moléculas orgânicas e produzindo o BC (BAO et al., 2020; CHEN et al., 2018).

A temperatura de pirólise afeta a taxa de decomposição dos materiais orgânicos e a formação de compostos químicos no BC, em geral, temperaturas mais elevadas produzem BC com maior densidade, menor conteúdo de voláteis e maior conteúdo de carbono fixo (KATTERER et al., 2019). A qualidade do BC também é influenciada pela taxa de aquecimento, o tempo de residência e a pressão no ambiente de pirólise (YUAN et al., 2016). O produto final BC é um material rico em carbono, altamente poroso e com grande capacidade de retenção de água e nutrientes, o que o torna um excelente aditivo para solos pobres em nutrientes e com baixa capacidade de retenção de água (LIAN et al., 2023; WANG et al., 2023).

O uso de BC de lodo de esgoto tem sido objeto de estudo e pesquisa em várias áreas, devido ao seu potencial como uma alternativa sustentável na gestão de resíduos e na agricultura.

Segundo Duwiejuah et al; 2017 diferentes tipos de materiais orgânicos podem ser utilizados na produção do BC, incluindo resíduos industriais ou agrícolas, sendo que as propriedades químicas e físicas desses materiais variam significativamente, o que afeta a qualidade do BC produzido. Além da temperatura e do material utilizado, outros fatores que podem afetar a qualidade do BC incluem a taxa de aquecimento, o tempo de residência e a pressão no ambiente de pirólise (Yuan et al., 2016). Para produzir BC de alta qualidade, é necessário controlar cuidadosamente esses fatores e ajustá-los de acordo com as características do material utilizado e as propriedades desejadas do BC final (Lian et al., 2023; Zhao et al., 2023).

3 Material e Métodos

3.1 Amostragem e caracterização do Solo

Amostras de um Vertissolo poluído (profundidade de 0-20 cm) foram coletadas nas proximidades da antiga fábrica de beneficiamento de galena, Plumbum, no município de Santo Amaro, Bahia, Brasil, Figura 1.

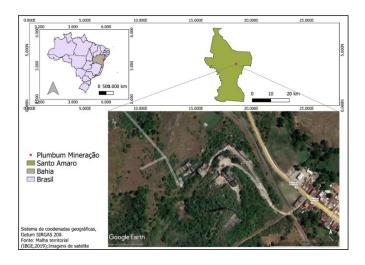


Figura 1. Localização da área de amostragem do Vertissolo nas imediações da Plumbum Mineração, Santo Amaro, Bahia, Brasil (Fonte: Amorim, 2022).

As amostras foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em malha de 2mm, obtendo a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), as quais foram analisadas para: granulometria (método da pipeta), pHH2O, pHKCl em uma suspensão solo: água deionizada e solo: KCl 1mol.L na proporção 1:2,5 (p/v), usando um medidor de bancada Orion Versa Star Pro. Os teores de Ca2+, Mg2+ e Al3+ foram obtidos por uma solução de KCl 1mol e titulados com EDTA; H+Al foi extraída com solução de acetato de cálcio 0,5 mol/L a pH e em seguida titulada com NaOH 0,025mol/L.; e Na+, K+ e P extraídos por solução de Melich-1 e em seguida determinados por fotometria de chama Digimed DM-62 para o Na e K. Com estes resultados foi possível determinar a Soma de Bases (SB), Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Saturação por Bases (V).

O teor de Carbono orgânico (C.O.) foi medido via aquecimento e titulação de oxidação de dicromato de potássio e sulfato ferroso amonical proposto por Yeomans & Bremner (1988). Os resultados da caracterização do Vertissolo estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Principais caracteristicas do Vertissolo poluído

Propriedade	Solo
Argila (%)	65,4
Silte (%)	26,6
Areia (%)	8,0
pHH2O	6,38
pHKCI	4,68
Ca ²⁺ (cmol _c dm ³)	10,18
Mg ²⁺ (cmol _c dm ³)	3,68
Al3+ (cmol _c dm ³)	0
H+AI (cmolcdm³)	0,6
Na (cmol₀dm³)	0,10
K (cmol₀dm³)	27,4
SB (cmol _c dm ³)	41,34
CTC (cmol _c dm ³)	41,92
V (%)	98,62
C.O (%)	1,45
P (mg.kg ⁻¹)	0,22
Cd (mg.kg ⁻¹)	6,70
Pb (mg.kg ⁻¹)	376,77
Zn (mg.kg ⁻¹)	90,40

3.2 Produção e Caracterização Fisico-química dos Biocarvões

O lodo de esgoto (LE) utilizado para produção do BC foi derivado da Estação de Tratamento de Esgoto da Empresa Baiana de Água e Saneamento – EMBASA, município de Cruz das Almas, Bahia, Brasil. A matéria-prima foi seca ao ar e pirolisada nas temperaturas de 350°C, 450°C e 600°C, obtendo-se os BL350, BL450 e BL600. De acordo com Souza et al., (2021), a pirólise ocorreu a uma taxa de 10 min- ¹ até atingir a temperatura desejada, com rendimento médio de 5 a 10%. A temperatura final foi mantida por 2 h; a amostra foi então arrefecida lentamente até à temperatura ambiente e os BCs obtidos foram homogeneizados e peneirados em malha de 2,0 mm.

As amostras de BCs foram caracterizadas para pH_{H2O} e condutividade elétrica (CE), onde as amostras foram agitadas com água deionizada (1:10), agitadas por 1 hora e mantidas em repouso por 30 min, para em seguida realizar a leitura. Ambos

foram determinados através do medidor de bancada Orion Versa Star Pro, (Figura 2).





Para determinação da umidade, voláteis e cinzas foi utilizado o método proposto por Ramos et al., (2009), com adaptações: pesou-se 1 g das amostras em cadinhos e colocou na estufa por 24h a 105°C para obtenção da umidade. Em seguida as amostras foram inseridas na mufla a 550°C por 4 horas e mantidas em dessecador durante 1 hora, para obtenção do peso final e determinação do teor de cinzas (Equação 1).

Cz= (Mr/Mb) * 100

Equação 1

Onde: Cz é o teor de cinzas (%); Mr a massa residual do biocarvão incinerado (g); Mb a massa do biocarvão (g).

O teor de óxidos e EPTs nos biocarvões foram quantificados por Raio-X de Fluorescência portátil de energia dispersiva (PXRF) (Brucker, Titan 600). A análise foi feita em 5cm³ de amostras maceradas e homogeneizadas e transferidas para cápsulas de acrílico de 20 cm, selados com filme de polipropileno de 0,2 mm de espessura.

Para determinar a capacidade de troca de cátions (CTC), foi adicionado em 25g de biocarvão, 125ml de NH4OAC 1 mol/L, pH 7,0 em vasos de 200ml, os quais foram agitados por 15horas, filtrados em filtro de papel e lavado 4x com 25ml de

NH4OAC. O biocarvão foi lavado em filtro 8x com 25 ml de CH3CH2OH a 95% (álcool etílico), para remoção do excesso de NH4OAC 1 mol/L que ficou adsorvido. Após agitar por 15h com KCl 1mol/L, foi feita a lavagem até completar 250 ml e determinada por Colorimetria 630 nm o excesso de NH4. A CTC foi calculada através da equação 2.

CTC= NH4 extraído lido – NH4 lido no Branco cmolc.kg-1 Equação 2

O teor total dos EPTs foi determinado em 5cm³ de amostras maceradas e homogeneizadas, inseridas em cápsulas de acrílico de 20 cm, selados com filme de polipropileno de 0,2 mm de espessura, utilizando o Raio-X de Fluorescência portátil de energia dispersiva (PXRF) (Brucker, Titan 600), no modo bancada.

O teor de C totais foram medidos em triplicata por combustão seca (100–1050 °C) usando um analisador elementar VARIO III (Labcontrol, Alemanha).

3.3 Delineamento Experimental e condução do estudo

O estudo foi realizado em ambiente controlado no Laboratório de Metais Traços da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três tratamentos do lodo de esgoto produzidos a 350°C (BL350), 450°C (BL450) e 600°C (BL600), e um controle (solo sem adição do biocarvão), em 5 repetições. Vinte vasos contendo 300g do Vertissolo foram pré-incubados a 60% da capacidade de campo, durante 30 dias em uma incubadora Demanda Bioquímica de Oxigênio (BOD) a 25°C. Após este período foram adicionados 5% do peso do solo os BL350, BL450 e BL600, os quais foram mantidos por 365 dias.

3.4 Especiação Química dos Elementos Potencialmente Tóxicos após adição dos Biocarvões de Lodo de Esgoto

A especiação química dos contaminantes presentes no Vertissolo foi realizada através de extração sequencial, pelo método BCR adaptado por Pradit et al., (2019),

para determinar a fração do solo que os Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) estavam associados. O fracionamento do solo foi realizado como descrito a seguir:

- a) F1 (frações trocáveis e solúveis em ácido): 1 g de amostra de solo pesada em tubo de polietileno tipo falcon de 50 mL ao qual foi adicionado 40 mL de ácido acético 0,11 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas em mesa agitadora orbital TE-145 durante 16 h à temperatura ambiente a uma velocidade de 60 rpm e em seguida centrifugadas a 3000 rpm por 20 min. O sobrenadante foi filtrado e armazenado em frasco de polietileno.
- b) F2 (fração redutível metais ligados a carbonatos e óxidos de Fe e Mn): 40 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹ (ajustado para pH 1,5 pela adição de solução 1:1 de HNO3) foi adicionado ao resíduo sólido da F1, agitado centrifugado e filtrado como descrito para F1.
- c) F3 (fração oxidável metais ligados à matéria orgânica): 10 mL de H₂O₂ a 8,8 mol L⁻¹ foi adicionado ao resíduo da F2. A mistura foi mantida em temperatura ambiente por 1 h, com agitação ocasional, e em seguida colocado em banho-maria a 85 °C, até a redução do volume para 3 mL. Foi adicionado o máximo de 10 mL de peróxido de hidrogênio a amostra em alíquotas de 1 em 1 mL e aquecidos até a evaporação quase que total do volume adicionado. Após esfriar adicionou-se 40 mL de acetato de amônio 1,0 mol L-1 (ajustado para pH 2 com solução 1:1 de HNO3) agitou, centrifugou e filtrou o sobrenadante como descrito para F1 e F2.
- d) F4 (fração residual metais ligados à minerais primários e secundários): o resíduo sólido da F3 foi digerido de acordo com o método 3050B da USEPA (US EPA, 1996). O resíduo de todas as frações, exceto F4, após filtrados foram lavados com 20 mL de água destilada por 15 min, centrifugados e o sobrenadante descartado para evitar interferências de uma extração para a outra. A determinação dos elementos foi feita por Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP).

3.5 Índices de Risco Ecológico

3.5.1 Índice do Potencial Risco Ecológico (IPRE)

O IPRE proposto por Hakanson, (1980) leva em consideração o nível tóxico, concentração total e sensibilidade ecológica (DOUAY et al., 2013). Para calcular o IPRE foram utilizadas as equações 1, 2 e 3:

FC = Cm/Cn Equação 1 RE= Tr *FC Equação 2 $IPRE = \sum RE = \sum Tr *FC$ Equação 3

onde FC é o fator de contaminação, uma medida do grau de poluição do elemento; Cm é a concentração de cada elemento: na fração móvel (F1 + F2) e Cn na fração estável (F3+F4); Tr é o fator tóxico biológico para metais individuais: Zn (1), Cr (2), Cu (5), Pb (5), Ni (5) e Cd (30); RE é o índice de risco ecológico potencial de um único elemento; IPRE é o somatório do risco ecológico potencial de todos os elementos avaliados.

3.5.2 Código de Avaliação de Risco (RAC)

Este índice é útil para identificar os riscos associados à presença do elemento tóxico e estabelecer medidas para mitigá-los ou eliminá-los, como a adoção de práticas de segurança no manuseio do elemento, a remoção ou redução da sua concentração no ambiente ou a adoção de medidas de proteção para a população exposta. O RAC pode ser expressa em uma escala qualitativa ou quantitativa, dependendo do objetivo da análise e das preferências da organização responsável pela sua aplicação.

3.6 Análises Estatísticas

Todos os dados foram verificados quanto à normalidade e homogeneidade antes da análise estatística e a precisão foi expressa como erro padrão. Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) usando o software JMP statistic em nível de significância de 95% (α = 0,05). Os dados correspondentes à caracterização dos BCs foram apresentados como valores médios e erro padrão de medições triplicadas.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização físico-química dos biocarvões nas diferentes temperaturas de pirólise.

O pH dos biocarvões variaram entre 6,10±0,03 (BL600) a 6,17±0,03 (BL450) ou seja acidez ativa na faixa moderadamente ácida 5,4 – 6,5 (LUO et al., 2021), Tabela 2. Neste caso, a temperatura de pirólise não influenciou no grau de acidez do biocarvão. Nestas mesmas condições de temperatura de pirólise, Souza et al., (2021), observaram mudanças significativas no pH (4,8 350° e 5,8 600°) de biocarvões de lodo de esgoto, e apesar de Zhou et al., (2017) ter avaliado a mesma matéria prima a 400°C, o pH (6,42) também se manteve na faixa estimada por Luo et al., (2021), assim como para este estudo.

A temperatura de pirólise, que está relacionada com o acumulo de Ca2+, Mg2+, Na+ e K+ na amostra (Al-WABEL et al., 2019) que se separam da matriz orgânica em pirólise acima de 300°C (YU et al., 2014), aumentou a quantidade de sais dissolvidos de 0,57±0,03 dSm-1 (BL350) para 0,94±0,05 dSm-1 (BL600) como medido pela CE. Avaliando biocarvões de lodo de esgoto, Yuan et al., (2015), observaram que a CE varia entre 16,4±0,21 (300°C) a 1,56±0,10 dSm-1(700°C), superiores aos obtidos.

Tabela 2. Características físico-químicas e físicas dos biocarvões de lodo de esgoto nas temperaturas de 350 (BL350), 450 (BL450) e 600 (BL600)

	BL350	BL450	BL600
рН	6,14±0,13	6,17±0,03	6,10±0,03
CE (dS.m ⁻¹)	0,57±0,03	0,81±0,01	0,94±0,05
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	11,56±0,03	12,64±0,36	11,67±0,22
Umidade (%)	3,92±0,01	2,40±0,36	2,47±0,17
Cinzas (%)	70,79±1,64	91,22±0,12	91,05±0,31
Sólidos Solúveis (g/g)	0,29±0,02	$0,09\pm0,00$	$0,09\pm0,00$
C (%)	19,58±1,83	5,21±0,38	6,88±0,00
N (%)	2,64±0,28	0,70±0,02	0,71±0,03
C/N	7,42±0,19	7,46±0,31	9,71±0,12

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos biocarvões variou entre 11,56±0,03 (BL350) a 12,64±0,36 cmolckg-1 (BL450). No estudo de referência de Souza et al., 2020, foi observado que a capacidade de troca catiônica (CTC) do

BC350 foi de 6,3 ± 0,1 cmolc Kg-1, enquanto a CTC do BC450 foi de 6,4 ± 0,0 cmolc Kg-1. Esses valores foram superiores tanto em relação ao BC no controle quanto ao BC 600°, cujas CTCs foram de 6,0 ± 0,1 cmolc Kg-1. Esses resultados indicam que os BCs produzidos nas temperaturas de 350°C e 450°C apresentaram uma maior capacidade de atrair íons carregados positivamente por unidade de massa em comparação com o BC produzido a 600°C. Temperaturas de pirólise na faixa de 300 a 700°C favorecem o desenvolvimento de microporos, promove a eliminação de grupos funcionais contendo O, resultando na redução da CTC dos biocarvões (GUO et al., 2020).

O teor de umidade foi menor nos BL350 (2,40±0,36%) e BL450 (2,40±0,36%) em relação ao BL350. A quantidade de voláteis pirolíticos produzidos durante a pirólise depende do teor de matéria orgânica presente na amostra, que é afetado pela umidade. Quanto maior o teor de umidade na amostra, menor será a quantidade de matéria orgânica disponível para a produção de voláteis pirolíticos, resultando em uma redução na quantidade total de voláteis produzidos (NEVES et al., 2011). Maiores temperaturas de pirolise estão associadas a maior perda de voláteis pirolíticos (NEVES et al., 2011).

A pirólise levou a um aumento do teor de cinzas variando entre 98,8%±0,1(BL350) a 99,7%±0,0 (BL600). No lodo de esgoto da cidade de Linan, província Zheiang, Leste da China, Jin et al. (2017), observaram esta mesma tendência das cinzas em biocarvões a 400 (64,2%), 500 (69,8%) e 600°C (74%). O alto teor de cinzas é indicativo de que a maioria dos constituintes inorgânicos do lodo foram enriquecidos durante o processo de pirólise (JIN et al., 2016) por óxidos metálicos de cálcio, magnésio, potássio e fósforo que variam de acordo com a matéria prima (FAN et al., 2020).

Os maiores teores de C e N corresponderam as temperaturas mais baixas, o BL350 (19,58±1,83 e 2,64±0,28), seguido por BL600 (6,88±0,00 e 0,71±0,03) e BL450 (5,21±0,38 e 0,70±0,02), resultados maiores que os obtidos por Zhou et al., (2017) ao avaliar biocarvões de lodo de esgoto na China na temperatura de 400°C (11,79% de C e 1,04% de N). A redução significativa de N com a temperatura de pirólise acima de 450°C podem estar associadas à perda resultante da desintegração da matéria orgânica contendo N no lodo em elevadas temperaturas (WANG et al., 2019). Zhang et al., (2022) corroboram com esta mesma tendencia em biocarvões de lodo de esgoto acima de 500°C.

4.2 Componentes inorgânicos dos biocarvões nas diferentes temperaturas de pirólise

A tabela 3 apresenta as concentrações dos óxidos totais e Elementos Potencialmente Tóxicos presentes nos biocarvões, os quais são compostos principalmente por SiO2 e Al2O3, com maior teor no BL450 > BL600 > BL350. Esta composição também foi observada por Li et al., (2018) em biocarvões de lodo de esgoto da China na temperatura de 600°C.

Tabela 3. Média e desvio padrão dos principais componentes inorgânicos determinados por raio X de fluorescência em amostras de biocarvão.

Componentes	BL350	BL450	BL600	Diretrizes
inorgânicos				Biocarvão ¹
SiO ₂ (%)	33,80±0,02	39,92±0,05	37,18±0,20	
Al ₂ O ₃ (%)	9,77±0,04	15,45±0,07	13,13±0,10	
CaO (%)	2,20±0,01	1,76±0,01	2,07±0,00	
MgO (%)	< LOD	< LOD	1,25±0,13	
K ₂ O(%)	$0,41\pm0,00$	0,49±0,01	0,43±0,01	
P2O5(%)	2,33±0,03	2,68±0,02	2,50±0,02	
Fe2O3(%)	8,80±0,02	8,67±0,02	8,77±0,04	
As (mg kg ⁻¹)	90,00±7,00	38,11±3,79	45,44±8,26	47-420
Cu (mg kg ⁻¹)	686,56±6,68	736,56±12,84	653,67±17,10	143-6000
Cr (mg kg ⁻¹)	86,26±4,06	126,33±8,02	111,00±4,00	93-1200
Mo (mg kg ⁻¹)	120,67±6,03	106,33±8,39	103,67±9,07	5-75
Pb (mg kg ⁻¹)	81,00±8,19	73,33±2,52	61,33±9,71	121-300
Zn (mg kg ⁻¹)	1596,67±9,07	1849,00±9,64	1659,89±12,91	416-7400

¹ IBI, (2015)

Os BCs apresentam na sua composição alguns macronutrientes P_2O_5 , CaO, MgO e K_2O , sendo que P_2O_5 e CaO são os nutrientes presentes em maiores concentrações (tabela 3). No entanto, os teores desses elementos variaram entre as diferentes temperaturas e, consequentemente, entre as diferentes amostras de BC. No BL350 foram observados os maiores teores de CaO (2,20±0,01 %). O teor de MgO foi quantificado apenas no BL600 (1,25±0,13), enquanto que no BL450 estavam os maiores teores de K2O (0,49±0,01) e P2O5 (2,68±0,02), tabela 3.

Os EPTs presentes nos biocarvões foram na ordem Zn > Cu > Mo > As > Cr > Pb (BL350); Zn > Cu > Cr > Mo > Pb > As (BL450); e Zn > Cu > Cr > Mo > Pb > As (BL600), tabela 3. Os resultados obtidos para os BLs estão de acordo com o padrão de poluentes do International Biochar Initiative Guidelines (IBI, 2015), tabela 3, e podem ser incorporados ao solo a depender das suas características (TITOVA e BALTRENAITE et al., 2021). Para biocarvões de lodo de esgoto de Guangzhou, China, pirolisados entre 300 a 700°C por Yuan et al., (2015), as concentrações de Pb (4410 a 5200 mg kg⁻¹⁾ foram mais altas e as de As (27 a 37 mg kg-1) e Cu (195 a 227 mg kg-1) foram mais baixas em relação aos BLs testados neste estudo.

Importante ressaltar que, apesar das concentrações estarem abaixo dos limites da IBI (2015), a estimativa da concentração total de EPTs é insuficiente para avaliar a biodisponibilidade, risco ambiental e toxicidade, as quais são controlados por suas espécies químicas (YUAN et al., 2011; HUANG et al., 2016), o que demanda análises de fracionamento químico (KARACA et al, 2018).

4.3 Fracionamento Químico do Vertissolo após incubação.

O solo utilizado neste estudo está na faixa de moderadamente ácido (5,4-6,5) (EMBRAPA, 2013), textura mais argilosa e concentrações pseudototais de Cd (6,70 mg kg⁻¹) e de Pb (376,77 mg kg⁻¹) (tabela 1) superiores aos valores de referência de qualidade estabelecidos para solos brasileiros pela Agência Ambiental Brasileira (CONAMA, 2009). Estes resultados são preocupantes, mas para compreender os potenciais riscos, é necessário identificar a distribuição dos elementos nas frações do solo, através do fracionamento químico, que permite determinar a relação à toxicidade para plantas e organismos (FAHMI et al.,2018; TYTŁA, 2019; DUAN e FENG, 2022). A adição dos BL350, BL450 e BL600 causou uma redistribuição dos EPTs nas frações do Vertissolo.

4.3.1 Cádmio (Cd)

Em geral, a adição dos BL350, BL450 e BL600 reduziu o teor de Cd nas frações mais disponíveis (F1 + F2) em 60,9%, 44,3% e 37,9% respectivamente, e aumentou na soma das frações associadas à matéria orgânica (F3) e silicatos (F4)

(CLT 29,5%, BL350 39,1%, BL450 55,7% e BL600 62,1%), Figura 2. Esta relação pode estar associada a possíveis interações dos colóides do Vertissolo (argila e óxidos metálicos) (CHEN et al., 2020), que podem envolver processos de adsorção (AHMED et al., 2020). Os resultados na F4 evidenciam a eficácia dos BL450 e BL600 na imobilização de Cd.

Estes resultados são de grande relevância, considerando que o biocarvão ficou incubado com o solo por um período de 365 dias e que o Cd é um elemento altamente tóxico e carcinogênico, capaz de afetar a qualidade dos alimentos produzidos em solos contaminados, reduzindo o valor nutricional, aumentando o risco de contaminação alimentar (BOGUSZ e OLESZEZUK, 2020; GARAU et al., 2023). Em estudo recente realizado por Chen et al (2021) também foi observada a redução significativa da concentração de Cd em um solo contaminado após adição de BC de lodo de esgoto nas temperaturas de 500°C (74,5%) e 700°C (48,9%) após 90 dias de incubação.

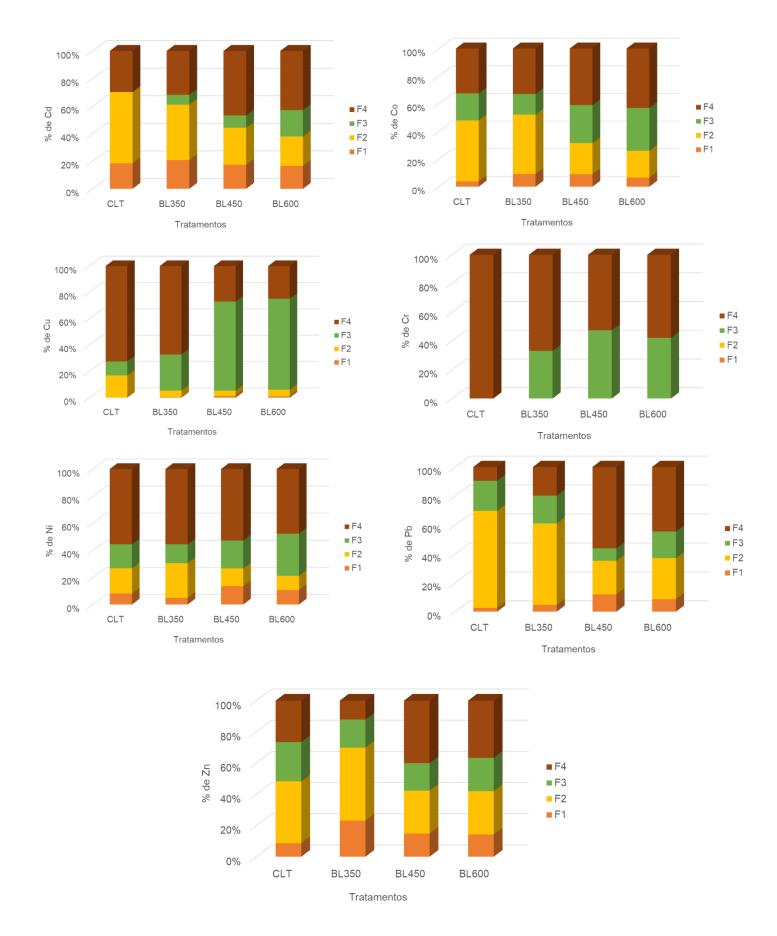


Figura 2. Distribuição do Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no Vertissolo Háplico Órtico Gleissólico contaminado (CLT) com a adição de biocarvão de lodo de esgoto (BL), nas temperaturas de pirólise de 350°C, 450°C e 600°C.

4.4 Cobalto (Co)

A adição dos BL450 e BL600 foi mais eficiente do que o controle e o BL350 na redução da disponibilidade do Co (Figura 2). Cerca de 48% do Co encontrava-se nas frações mais disponíveis do solo e após a adição dos BL350 esta disponibilidade aumentou para 51,6%, indicando que em temperaturas mais baixas não houve uma eficácia da adição do BL. Com o aumento da temperatura de pirólise, observa-se uma redução em 37,7% (BL450) e 26% (BL600) e um aumento na soma das frações associadas a matéria orgânica (F3) e silicatos (F4) (CT 52%, BL350 48,4%, BL450 48,3% e BL600 74%), Figura 2. De acordo com Medyńska-Juraszek et al., (2020), esta redução nas formas trocáveis e solúveis ocorrem devido a ação indireta do biocarvão na sorção e pH do solo.

A eficácia dos BCs de lodo de esgoto em imobilizar Co também foi observada por Liu et al., (2021) após 90 dias de incubação nas maiores temperaturas de pirólise, ou seja 500 (colocar a porcentagem aqui) e 700°C (colocar a porcentagem aqui), assim como por Jia et al., (2020) com biocarvão a 600C durante 120 dias com uma redução de 79,7%. Em geral, esses estudos sugerem que o BC produzido a partir de lodo de esgoto pode ser uma estratégia eficaz na imobilização de cobalto em solos contaminados, com uma temperatura de pirólise igual ou superior a 500°C.

4.5 Cromo (Cr)

Diferentemente do Cd e do Co, a adição dos BLs influenciou de forma negativa na disponibilidade do Cr, isto porque no Vertissolo, todo o Cr estava na fração silicatada (F4), ou seja, indisponível, (Figura 2). Estes resultados corroborm com a afirmação de Gondek et al., (2018) de que o efeito do biocarvão na imobilização de diferentes elementos não é o mesmo. O teor das frações mais disponiveis (F1 e F2) aumentou de acordo com o aumento da temperatura dos BLs, e reduziu a soma do teor das frações associadas a matéria orgânica (F3) e dos silicatos (F4).

Ainda que o Cr seja um metal amplamente utilizado na produção de ligas metálicas, revestimentos, tintas, na produção de aço inoxidável, sua presença excessiva no meio ambiente pode ser tóxica para os seres vivos e prejudiciais para a qualidade do solo e da água (ISLAM et al., 2017, ACHKIRet al., 2023, FAN et al., 2020). O excesso no solo também pode afetar a disponibilidade de nutrientes essenciais para as plantas, como o ferro e o manganês (ISLAM et al., 2017). Considerando que a resposta da adição do BC nos solos depende das características do adsorvente, do solo e dos fatores ambientais, nas condições do Vertissolo de Santo Amaro, os BLs produzidos não foram eficientes para fins de imobilização quando comparados ao controle.

Resultados opostos foram observados por Tang et al (2019) e Achkir et al (2023), ou seja, após a dição dos biocarvões de lodo de esgoto, houve um aumento na imobilização do Cr em diferentes proporções nos solos contaminados.

4.6 Cobre (Cu)

Após adição dos BL350, BL450 e BL600 no Vertissolo, dos 16,9% do Cu disponível (F1 e F2) foram reduzidos em cerca de 5,4%, 5,3% e 6,1%, respectivamente e um aumento na soma das F3 e F4 de 94,6%, 94,7% e 93,9% para as respectivas temperaturas de pirólise foram observados, Figura 2 (letra). Os resultados na F3 evidenciam que a adição do BL teve um resultado positivo na imobilização de Cu, principalmente nos BL450 e BL600, porém, o ideal seria que as maiores concentrações de Cu estivessem na F4, pois, ainda que esteja na F3, o elemento pode ser lixiviado em ambientes de elevada acidez ou oxidabilidade (Zhang et al., 2022).

Baixa disponibilidade de Cu é importante para o solo e plantas, pois é um micronutriente. Seu excesso pode afetar a atividade microbiana do solo, reduzindo a capacidade de decomposição da matéria orgânica e ciclagem de nutrientes (GUO et al., 2018; WU et al., 2021), impactando no crescimento e desenvolvimento das plantas (CHEN et al., 2017; SINGH et al., 2019).

Chen et al. (2016) demonstraram que o BC reduziu a biodisponibilidade de Cu no solo, enquanto Li et al. (2015) observaram uma diminuição da concentração de Cu disponível e um crescimento saudável das plantas. Por sua vez, Yang et al. (2016) mostraram que o BC foi eficaz tanto na redução da concentração solúvel de Cu

quanto na capacidade de retenção do metal no solo. Esses estudos destacam a capacidade do BC de lodo de esgoto em imobilizar Cu, diminuindo sua disponibilidade e reduzindo os riscos de contaminação do solo.

4.6 Niquel (Ni)

O efeito dos BLs na disponibilidade de Ni no Vertissolo podem ser observados na Figura 2. Dos 26,8% do Ni na F1 e F2, houve uma redução de 30,3%, 26,7% e 21,2% e aumento na F3 e F4 de 69,7%, 73,3% e 78,8%, para os BL350, BL450 e BL600 respectivamente. Após curto período de incubação (30 dias) de um solo (classe do solo) com BC de lodo de esgoto e de palha de arroz a Chen et al., (2020) observaram que a temperatura de pirólise de 800°C foi a que melhor influenciou na redução da disponibilidade Ni. Estes resultados corroboram com os obtidos neste estudo, pois foi na maior temperatura de pirólise, BL600, que houve a maior porcentagem de Ni nas F3 e F4.

Apesar dos diversos usos do Ni na indústria (ex. na fabricação de baterias, ligas metálicas, revestimentos) devido sua resistência à corrosão e boa condutividade, seu excesso pode causar impactos negativos na saúde humana e meio ambiente (ABREU et al., 2016). No solo afetar o metabolismo e o crescimento das plantas, além de se acumular nos tecidos vegetais e animais, podendo chegar à cadeia alimentar (ABREU et al., 2016, ZHAO et al., 2020).

4.7 Chumbo (Pb)

O Vertissolo apresentou um pH moderadamente ácido (6,38), o que possivelmente influenciou na disponibilidade do Pb (69,5% na F1+F2), entretanto, esta situação foi revertida após a adição dos BLs, com uma redução de 61%, 35,1% e 36,9% e aumento de 39%, 64,9% e 63,1% para os BL350, BL450 e BL600, respectivamente, Figura 2. Os resultados na F3 e F4 evidenciam que a adição do BC teve um resultado satisfatório na imobilização de Pb, principalmente nas temperaturas BL450 e BL600. Corroborando com estes resultados, Liu et al., (2023) avaliaram a capacidade de BLs imobilizar Pb em solos contaminados, e observaram que BLs entre 500° e 600°C eram mais eficientes em relação ao de 400°C.

A imobilização de Pb é de grande relevância dada sua toxidez, não biodegradabilidade e danos à saude humana e ambiental (CHEN et al., 2021; LIU et al., 2023; ACHKIR, et al., 2023). Efeitos relatados na literatura quanto á exposição do Pb em diversas áreas do mundo (ZHAO et al., 2023; MALIK et al., 2020; CHEN et al., 2020b), incluindo Santo Amaro, Bahia, Brasil, passivo especifico deste trabalho (SANTOS et al. 2022; Munoz MAGNA et al. 2011)

4.8 Zinco (Zn)

O aumento da temperatura de pirólise reduziu a disponibilidade do Zn no Vertissolo, Figura 2. Em torno de 48,1% do Zn encontrava-se nas F1 + F2 e após a adição dos biocarvões, reduziu para 69,8%, 42,3% e 41,9% e aumentou na F3 + F4 em 30,2%, 57,7% e 58,1% para os BL350, BL450 e BL600. Os resultados na F4 evidenciam que a adição do BC teve um resultado satisfatório na imobilização de Zn, principalmente nas temperaturas BL450 e BL600. A adição de BCs de lodo, casca de arroz e serragem durante 60 dias em solo contaminado foi avaliada por Xu et al., (2020) na temperatura de 450°C, indicando imobilização do Zn independente da matéria-prima utilizada.

Apesar da sua essencialidade a saúde humana e para as plantas, o excesso de Zn o torna tóxico para muitas espécies animais e vegetais e pode afetar negativamente a qualidade do solo e da água (CHEN et al., 2023). Os resultados obtidos neste estudo indicam que o BL pode ser uma estratégia eficaz para a imobilização de Zn em solos contaminados, contribuindo para a proteção do meio ambiente e da saúde humana.

5 Risco Ecológico da adição de Biocarvão de Lodo de Esgoto em diferentes temperaturas de pirólise em um Vertissolo Contaminado

Os resultados do fracionamento demonstraram que a adição dos BLs em sua maioria, reduziu a biodisponibilidade dos EPTs. Para avaliar o risco desta prática, os indices de avaliação de risco ecológico dos EPTs foram avaliados e estão apresentados nas figuras 9, 10, 11 e 12.

O FC indica a capacidade de um material em transferir contaminantes para o meio ambiente ou para outros sistemas, e é importante para avaliar o potencial de contaminação por elementos potencialmente tóxicos (ACHKIR, et al., 2023). O FC

foi moderado (entre 1 e 3) para o Cd e Pb no Vertissolo e para o Co, Cd, Pb e Zn no BL350, Figura 9, indicando que o aumento da temperatura pirolitica (BL450 e BL600) reduziu o nível de contaminação dos EPTs de moderada para baixa contaminação, incluindo Cu e Ni.

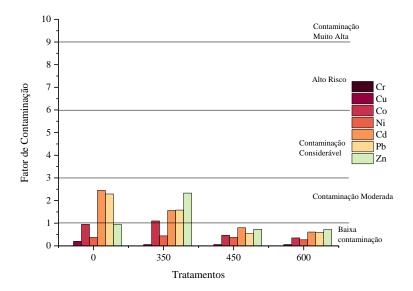


Figura 9. Fator de Contaminação de metais, em um Vertissolo Contaminado, tratado com biocarvão de Lodo de Esgoto produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.

Ao considerar o RE dos EPTs (Figura 10), verificou-se que o Vertissolo e o BL350 apresentaram contaminação moderada de Cd, enquanto que o aumento da temperatura de pirólise (BL450 e BL600) reduziu o valor de RE para baixa contaminação. Dessa forma, observou-se que a temperatura de pirólise é um fator importante para reduzir a contaminação do solo com EPTs e que o tratamento deste com BL, pode ser relevante em processos de remediação do solo.

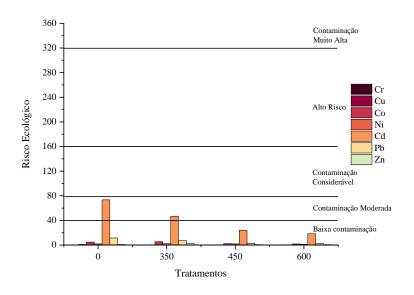


Figura 10. Risco Ecológico dos Biocarvões de Lodo de Esgoto nas diferentes temperaturas de pirólise em um Vertissolo Contaminado.

A adição dos BLs influenciou positivamente na redução do PERI, Figura 11. Apesar de o nível PERI ser considerado baixo, a adição de BCs nas diferentes temperaturas de pirólise reduziu o risco ecológico quando comparado com o controle.

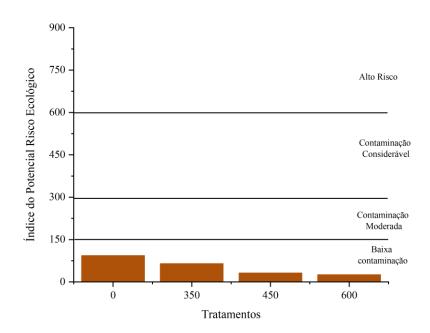


Figura 11. Potencial Risco Ecológico dos Biocarvões de Lodo de Esgoto nas diferentes temperaturas de pirólise em um Vertissolo Contaminado.

O cálculo do RAC foi aplicado para avaliar o risco individual dos EPTs. Os efeitos tóxicos dos EPTs nas plantas, nos organismos, no meio ambiente e para a saúde humana é causado principalmente pela fração mais biodisponível (F1) (SOUZA et al., 2020). Apesar dos efeitos positivos observados nos FC e RE, o RAC, Figura 12, indicou que a adição dos BLs, podem apresentar riscos para o Zn e Cd que aumentou de baixo para médio BL350.

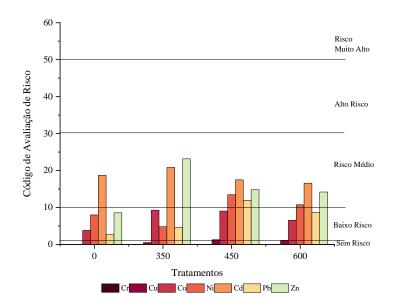


Figura 12. Código de Avaliação de Risco dos Biocarvões de Lodo de Esgoto nas diferentes temperaturas de pirólise em um Vertissolo Contaminado.

Ainda que as concentrações de (elementos), estejam abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução 420/2009 do CONAMA (BRASIL, 2009), o risco pode ser considerado médio.

6 Conclusão

Os BL450 e BL600 foram mais eficientes em imobilizar Cd, Co, Pb, Zn.

A adição dos BLs influenciou de forma negativa na disponibilidade do Cr.

Os BL450 e BL600 aumentaram a concentração de Cu em F3.

O BL600 foi mais eficiente na imobilização do Ni

Maiores temperaturas de pirólise de biocarvão de lodo de esgoto são mais eficientes na redução da disponibilidade dos EPTs.

O aumento da temperatura de pirólise reduziu o nível de contaminação do PERI e RE dos EPTs.

O RAC indicou que Zn e Cd apresentam risco de contaminação mesmo em baixas concentrações.

7 Referências

ACHKIR, A. et al. Implication of sewage sludge increased application rates on soil fertility and heavy metals contamination risk. **Emerging Contaminants**, v. 9, n. 1, p. 100200, 1 mar. 2023.

AGEGNEHU, G.; SRIVASTAVA, A. K.; BIRD, M. I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. **Applied Soil Ecology**, v. 119, p. 156–170, 1 out. 2017.

AHMAD, M. et al. Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, n. 3, p. 717–730, 1 mar. 2017.

AHMED, S. F. et al. Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil. **Environmental Technology & Innovation**, v. 25, p. 102114, 1 fev. 2022.

AL-WABEL, M. I. et al. Impact of biochar properties on soil conditions and agricultural sustainability: A review. **Land Degradation and Development**, v. 29, n. 7, p. 2124–2161, 1 jul. 2018a.

AL-WABEL, M. I. et al. Impact of biochar properties on soil conditions and agricultural sustainability: A review. **Land Degradation and Development**, v. 29, n. 7, p. 2124–2161, 1 jul. 2018b.

Atlas Esgotos. Disponível em: http://atlasesgotos.ana.gov.br/>. Acesso em: 12 mar. 2023.

BRASIL. Conselho Nacional do 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 humanas. J. União, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Seção 1, p. 81-84.

BANCO MUNDIAL. Que Resíduo 2.0: Um Retrato Global da Gestão de Resíduos Sólidos até 2050. Washington, DC: Banco Mundial, 2020. Disponível em: https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317.

DUWIEJUAH, A.; J. COBBINA, S.; BAKOBIE, N. Review of Eco-Friendly Biochar Used in the Removal of Trace Metals on Aqueous Phases. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 5, n. 2, p. 27–40, 26 ago. 2017.

BAO, D. et al. Biochar derived from pyrolysis of oily sludge waste: Structural characteristics and electrochemical properties. **Journal of Environmental Management**, v. 268, p. 110734, 15 ago. 2020.

BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P. Effect of biochar addition to sewage sludge on cadmium, copper and lead speciation in sewage sludge-amended soil. **Chemosphere**, v. 239, p. 124719, 1 jan. 2020a.

BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P. Effect of biochar addition to sewage sludge on cadmium, copper and lead speciation in sewage sludge-amended soil. **Chemosphere**, v. 239, p. 124719, 1 jan. 2020b.

CALLEGARI, A.; CAPODAGLIO, A. G. Properties and Beneficial Uses of (Bio)Chars, with Special Attention to Products from Sewage Sludge Pyrolysis. **Resources 2018, Vol. 7, Page 20**, v. 7, n. 1, p. 20, 14 mar. 2018.

CAMPOS, P. et al. Chemical, physical and morphological properties of biochars produced from agricultural residues: Implications for their use as soil amendment. **Waste Management**, v. 105, p. 256–267, 15 mar. 2020.

CHANAKA UDAYANGA, W. D. et al. Fate and distribution of heavy metals during thermal processing of sewage sludge. **Fuel**, v. 226, p. 721–744, 15 ago. 2018.

CHEN, H.; XIE, A.; YOU, S. A Review: Advances on Absorption of Heavy Metals in the Waste Water by Biochar. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 301, n. 1, p. 012160, 1 jan. 2018a.

CHEN, H.; XIE, A.; YOU, S. A Review: Advances on Absorption of Heavy Metals in the Waste Water by Biochar. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 301, n. 1, p. 012160, 1 jan. 2018b.

CHEN, L. et al. Heavy metals chemical speciation and environmental risk of bottom slag during co-combustion of municipal solid waste and sewage sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 262, p. 121318, 20 jul. 2020a.

CHEN, L. et al. Heavy metals chemical speciation and environmental risk of bottom slag during co-combustion of municipal solid waste and sewage sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 262, p. 121318, 20 jul. 2020b.

SOUZA, C. et al., Induced changes of pyrolysis temperature on the physicochemical traits of sewage sludge and on the potential ecological risks. **Scientific Reports 2021 11:1**, v. 11, n. 1, p. 1–13, 13 jan. 2021.

DING, W. et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68–74, 1 jun. 2014a.

DING, W. et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68–74, 1 jun. 2014b.

DUAN, B.; FENG, Q. Risk Assessment and Potential Analysis of the Agricultural Use of Sewage Sludge in Central Shanxi Province. **International Journal of Environmental Research and Public Health 2022, Vol. 19, Page 4236**, v. 19, n. 7, p. 4236, 1 abr. 2022.

FAN, J. et al. Using sewage sludge with high ash content for biochar production and Cu(II) sorption. **Science of The Total Environment**, v. 713, p. 136663, 15 abr. 2020. GARAU, M. et al. Biochar and Eisenia fetida (Savigny) promote sorghum growth and the immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils. **Applied Soil Ecology**, v. 182, p. 104697, 1 fev. 2023.

Gestão dos resíduos sólidos é chave para desenvolvimento sustentável da América Latina | As Nações Unidas no Brasil. Disponível em: https://brasil.un.org/pt-br/175171-gest%C3%A3o-dos-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos-%C3%A9-chave-para-desenvolvimento-sustent%C3%A1vel-da-am%C3%A9rica-latina>. Acesso em: 13 abr. 2023.

GHOSH, S. et al. Pollution and health risk assessment of mine tailings contaminated soils in India from toxic elements with statistical approaches. **Chemosphere**, v. 324, p. 138267, 1 maio 2023.

GONÇALVES, A. C. et al. Phytoremediation capacity, growth and physiological responses of Crambe abyssinica Hochst on soil contaminated with Cd and Pb. **Journal of Environmental Management**, v. 262, p. 110342, 15 maio 2020.

GU, W. et al. Heavy metals speciation and its bioavailability in sewage sludge pyrolysis residue. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 9, p. 1–8, 1 set. 2019.

HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P.; KENNEDY, C. Environment: Waste production must peak this century. **Nature 2013 502:7473**, v. 502, n. 7473, p. 615–617, 30 out. 2013.

IGALAVITHANA, A. D. et al. Soil lead immobilization by biochars in short-term laboratory incubation studies. **Environment International**, v. 127, p. 190–198, 1 jun. 2019a.

IGALAVITHANA, A. D. et al. Soil lead immobilization by biochars in short-term laboratory incubation studies. **Environment International**, v. 127, p. 190–198, 1 jun. 2019b.

INTANI, K. et al. Phytotoxicity of corncob biochar before and after heat treatment and washing. **Sustainability (Switzerland)**, v. 11, n. 1, 1 jan. 2019.

ISLAM, M. S. et al. Heavy metals in the industrial sludge and their ecological risk: A case study for a developing country. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 172, p. 41–49, 1 jan. 2017.

KARACA, C. et al. High temperature pyrolysis of sewage sludge as a sustainable process for energy recovery. **Waste Management**, v. 78, p. 217–226, 1 ago. 2018. KAZA, S. et al. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. **What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**, 20 set. 2018.

KONG, S. H. et al. Palm kernel shell biochar production, characteristics and carbon sequestration potential. **Journal of Oil Palm Research**, v. 31, n. 3, p. 508–520, 2019. LAL, S. et al. Biosurfactant and exopolysaccharide-assisted rhizobacterial technique for the remediation of heavy metal contaminated soil: An advancement in metal phytoremediation technology. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 243–263, 1 maio 2018.

LEHMANN, J. et al. Biochar effects on soil biota – A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 1 set. 2011.

LIAN, W. et al. Preparation and application of biochar from co-pyrolysis of different feedstocks for immobilization of heavy metals in contaminated soil. **Waste Management**, v. 163, p. 12–21, 15 maio 2023.

LIU, L. et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. **Science of The Total Environment**, v. 633, p. 206–219, 15 ago. 2018.

MALIK, K. M. et al. Immobilization of Cd, Pb and Zn through Organic Amendments in Wastewater Irrigated Soils. **Sustainability 2021, Vol. 13, Page 2392**, v. 13, n. 4, p. 2392, 23 fev. 2021.

Manual de métodos de análise de solo. - Portal Embrapa. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1085209/manual-de-metodos-de-analise-de-solo. Acesso em: 22 mar. 2023.

MATIAS, G. A.; MOTTA SOBRINHO, M. A. DA. Tratamento e refuncionalização de solo contaminado por lixiviado de aterro sanitário. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 25, n. 5, p. 677–689, 20 nov. 2020.

MIERZWA-HERSZTEK, M. et al. Sewage sludge biochars management-Ecotoxicity, mobility of heavy metals, and soil microbial biomass. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, n. 4, p. 1197–1207, 1 abr. 2018.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. [s.d.].

MUÑOZ MAGNA, et al., Análise da exposição por chumbo e cadmio presentes em alimentos, vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-BA: caso do passivo ambiental da COBRAC. 11 ago. 2011.

OLIVEIRA, A.; BISHT, A.; GARG, V.K. Toxicidade de metais pesados, resposta das plantas à toxicidade de metais pesados, sinalização de estresse e mecanismos de tolerância em plantas. In: TOLERÂNCIA A METAIS PESADOS EM PLANTAS: DE MOLÉCULAS A ECOSSISTEMAS. Springer, 2019. p. 1-28.

O saneamento em CRUZ DAS ALMAS | BA | Municípios e Saneamento | Instituto Água e Saneamento. Disponível em: https://www.aguaesaneamento.org.br/municipios-e-saneamento/ba/cruz-das-almas. Acesso em: 12 mar. 2023.

Panorama do Saneamento no Brasil — Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). Disponível em: https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/saneamento-basico/a-ana-e-o-saneamento/panorama-do-saneamento-no-brasil-1. Acesso em: 12 mar. 2023.

PAZ-FERREIRO, J. et al. Biochar from Biosolids Pyrolysis: A Review. **International** journal of environmental research and public health, v. 15, n. 5, 10 maio 2018.

PRÁTICO, G. et al. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Tabuleiros Costeiros Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Documentos 206. [s.d.].

REHMAN, Z. UR et al. Remediation methods of heavy metal contaminated soils from environmental and geotechnical standpoints. **Science of The Total Environment**, v. 867, p. 161468, 1 abr. 2023.

SANTOS, et al., J. Â. S. A. Evolution of soil contamination by toxics metals: The case of Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, Santo Amaro, Bahia, Brazil. **Geologia USP - Serie Cientifica**, v. 22, n. 1, p. 109–123, 1 mar. 2022.

SCHOLARSHIP, W.; BARRY, D. J.; BRIENS, S. Pyrolysis as an Economical and Ecological Treatment Option for Solid Anaerobic Digestate and Municipal

Sewage Sludge. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://ir.lib.uwo.ca/etd://ir.lib.uwo.ca/etd://ir.lib.uwo.ca/etd/5187.

SNIS — **Ministério da Integração e do Desenvolvimento Regional**. Disponível em: https://www.gov.br/mdr/pt-br/assuntos/saneamento/snis. Acesso em: 29 mar. 2023.

SPERATTI, A. B. et al. Biochar feedstock and pyrolysis temperature effects on leachate: DOC characteristics and nitrate losses from a Brazilian Cerrado Arenosol mixed with agricultural waste biochars. **Journal of environmental management**, v. 211, p. 256–268, 1 abr. 2018.

TANG, J. et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, n. 6, p. 653–659, dez. 2013.

TITOVA, J.; BALTRĖNAITĖ, E. Physical and Chemical Properties of Biochar Produced from Sewage Sludge Compost and Plants Biomass, Fertilized with that Compost, Important for Soil Improvement. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 7, p. 3781–3800, 1 jul. 2021.

TYTŁA, M. Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Located in the Most Industrialized Region in Poland-Case Study. **International journal of environmental research and public health**, v. 16, n. 13, 1 jul. 2019a.

TYTŁA, M. Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Located in the Most Industrialized Region in Poland—Case Study. **International Journal of Environmental Research and Public Health 2019, Vol. 16, Page 2430**, v. 16, n. 13, p. 2430, 9 jul. 2019b.

Vista do Evolução da contaminação do solo por metais tóxicos: o caso da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, Santo Amaro, Bahia, Brasil. Disponível em: https://www.revistas.usp.br/guspsc/article/view/196168/180910>. Acesso em: 10 fev. 2023.

WANG, D. et al. The six-year biochar retention interacted with fertilizer addition alters the soil organic nitrogen supply capacity in bulk and rhizosphere soil. **Journal of Environmental Management**, v. 338, p. 117757, 15 jul. 2023.

WANG, Z. et al. Effects of biochar derived from sewage sludge and sewage sludge/cotton stalks on the immobilization and phytoavailability of Pb, Cu, and Zn in sandy loam soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 419, 5 out. 2021.

YANG, F. et al. Immobilization of heavy metals (Cd, Zn, and Pb) in different contaminated soils with swine manure biochar. https://doi.org/10.1080/26395940.2021.1916407, v. 33, n. 1, p. 55–65, 2021a.

YANG, F. et al. Immobilization of heavy metals (Cd, Zn, and Pb) in different contaminated soils with swine manure biochar. https://doi.org/10.1080/26395940.2021.1916407, v. 33, n. 1, p. 55–65, 2021b.

YUAN, H. et al. Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients. **Geoderma**, v. 267, p. 17–23, 1 abr. 2016.

ZHAO, J. et al. Chemical speciation and risk assessment of heavy metals in biochars derived from sewage sludge and anaerobically digested sludge. **Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 84, n. 5, p. 1079–1089, 1 set. 2021a.

ZHAO, J. et al. Chemical speciation and risk assessment of heavy metals in biochars derived from sewage sludge and anaerobically digested sludge. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 5, p. 1079–1089, 1 set. 2021b.

ZHAO, L. et al. Sewage sludge derived biochar for environmental improvement: Advances, challenges, and solutions. **Water Research X**, v. 18, p. 100167, 1 jan. 2023.