

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA CIÊNCIA DO SOLO

DISSERTAÇÃO

Adsorção de Chumbo em Cama de Aviário
Compostada com Biocarvão

Julio Cesar Francisco Ferreira de Araujo Junior

2024



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**ADSORÇÃO DE CHUMBO EM CAMA DE AVIÁRIO COMPOSTADA
COM BIOCARVÃO**

JULIO CESAR FRANCISCO FERREIRA DE ARAUJO JUNIOR

Sob Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação da Pesquisadora
Camila da Costa Barros de Souza

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de Concentração em Manejo do solo e Qualidade Ambiental.

Seropédica, RJ
Agosto de 2024

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A658a	Araujo Junior, Julio Cesar Francisco Ferreira de, 1996- Adsorção de chumbo em cama de aviário compostada com biocarvão/Julio Cesar Francisco Ferreira de Araujo Junior. – Seropédica, 2024. 63 f.: il. Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Coorientadora: Camila da Costa Barros de Souza. Dissertação (Mestrado). – – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo, 2024. 1. Avicultura. 2. Biossorção. 3. Contaminação ambiental. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-, orient. II. Souza, Camila da Costa Barros de, 1992, coorient. III. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo. IV. Título.
-------	---

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
(CIÊNCIAS DO SOLO)



HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 71 / 2024 – CPGA-CS (12.28.01.00.00.00.27)

Nº do Protocolo: 23083.045812/2024-92

Seropédica-RJ, 28 de agosto de 2024.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

JULIO CESAR FRANCISCO FERREIRA DE ARAUJO JUNIOR

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestrado**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, Área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

TESE APROVADA EM 27/08/2024.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Erica Souto Abreu Lima. Dra. UFRRJ
Fabiana Soares dos Santos. Dra. UFF

(Assinado digitalmente em 28/08/2024 15:50)
ERICA SOUTO ABREU LIMA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptS (12.28.01.00.00.00.11)
Matrícula: 1412091

(Assinado digitalmente em 29/08/2024 09:41)
NELSON MOURA BRASIL DO AMARAL SOBRINHO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DATS (11.39.00.35)
Matrícula: 387263

(Assinado digitalmente em 04/02/2024 14:11)
FABIANA SOARES DOS SANTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 052.334.817-74

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **71**, ano: **2024**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, data de emissão: **28/08/2024** e o código de verificação: **3fa3b3a83c**

DEDICATÓRIA

Dedico primeiramente a Deus, por sempre me dar forças e iluminar meus caminhos nessa jornada, a família, minha namorada e amigos que se mantiveram presentes na minha vida e na minha trajetória, nos momentos bons e ruins.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus por tudo.

A minha família que sempre esteve ao meu lado desde o início, acreditando, me dando total apoio e força pra que eu pudesse sempre ter liberdade nas minhas decisões, e sempre dando tudo pelos meus sonhos.

Aos meus pais, Julio Cesar e Claudia Andrea, que nunca mediram esforços pra que eu pudesse seguir meus sonhos. Ao meu pai que quando eu era mais jovem, acordava de madrugada pra me fazer companhia enquanto eu esperava o ônibus, que mesmo sem ter a oportunidade de cursar o ensino superior sempre me deu total apoio pra que eu conseguisse e não desistisse. A minha mãe, uma mulher extremamente forte, que lutou por seus sonhos e que me ensinou a lutar pelos meus, tendo feito uma graduação em idade mais avançada, sendo a melhor da turma e um exemplo pra mim.

A minha namorada Cecília, que chegou no momento mais difícil da minha vida e sempre esteve ao meu lado acreditando, me incentivando e me apoiando, incondicionalmente. Sempre me fez acreditar e nunca me deixou desistir em meio as dificuldades, abrindo mão de tudo para que pudesse me apoiar, sem ela eu não conseguiria.

Ao meu orientador Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho por todos ensinamentos, paciência e dedicação na orientação do trabalho. Toda sua dedicação me tornou melhor e contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal.

A minha co-orientadora Camila da Costa Barros de Souza por toda paciência, compreensão e ensinamentos durante a orientação do trabalho. Sempre esteve presente compartilhando de todas as dificuldades, compreendendo os momentos difíceis e me orientando para obtenção dos melhores resultados.

Ao professor Leonardo Durval que esteve comigo desde a graduação, me incentivando, auxiliando e compartilhando momentos felizes e tristes.

Ao professor Andrés Calderín pelo auxílio com as análises de caracterização estrutural da cama de frango e por todo conhecimento transmitido durante o mestrado.

A professora Fabiana Soares pela disponibilidade, auxílio e conhecimento transmitido durante a realização das análises de espectrometria de absorção atômica.

A todos os meus amigos, do Ctur, da universidade e os de fora dela, que sempre se mantiveram ao meu lado, dividindo os momentos felizes e tristes, que entenderam minhas situações de não poder dar atenção ou de ser mais ausente, por me ajudarem a ser melhor e por me fazerem tão feliz. Agradeço em especial a Gabriela Rocha, Rayana Sarmiento, Diogo Muniz, Tércio Pacheco e Victória Mendes.

Agradeço a todos os amigos do Laboratório de Química e Poluição, por fazerem meus dias mais leves e pelos ensinamentos.

Agradeço a Marinete Bezerra Rodrigues e Adriana França por todo auxílio com os experimentos, análises laboratoriais e amizade que me ajudaram todos os dias no laboratório.

Agradeço a professora Erica Souto Abreu Lima e ao doutor Farley Alexandre da Fonseca Breda por estarem presentes comigo no laboratório compartilhando seus conhecimentos e sempre me auxiliando e dando forças durante toda minha pesquisa.

Por fim, agradeço a toda Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Programa de pós-graduação em Agronomia- Ciência do Solo pela oportunidade de formação profissional, pela chance que tive de conhecer pessoas maravilhosas e profissionais de excelência, por me ajudar a crescer em todos os sentidos, por proporcionar momentos únicos e por realizar meu sonho de me tornar mestre.

BIOGRAFIA

Julio Cesar Francisco Ferreira de Araujo Junior, filho de Julio Cesar Francisco Ferreira de Araujo e Claudia Andrea Athanazio de Araujo, natural da cidade do Rio de Janeiro- RJ, nascido em 12 de julho de 1996. Formado como técnico em agroecologia pelo Colégio Técnico da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Graduado em Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (2021). Atualmente, possui Mestrado em Andamento em Agronomia- Ciência do Solo pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

RESUMO

ARAÚJO JUNIOR, Julio Cesar Francisco Ferreira de. **Adsorção de chumbo em cama de aviário compostada com biocarvão**. 2024. 63f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2024.

Devido à crescente produção de carne de frango, quantidades elevadas do resíduo orgânico denominado, genericamente, cama de aviário, tem sido gerada, implicando na necessidade de se dar um destino sustentável a esse material. Por possuir na sua composição macro e micronutrientes, vem sendo amplamente utilizado como fertilizante orgânico. Contudo, a cama de aviário pode possuir concentrações variáveis de metais pesados em sua composição, tornando-a um contaminante potencial para os agroecossistemas. Uma técnica utilizada para redução da biodisponibilidade de metais pesados é a compostagem, entretanto não se tem mostrado eficiente para o chumbo. A utilização do biocarvão associado à cama de frango, durante a compostagem, e previamente à sua aplicação no solo, pode potencializar a adsorção de chumbo e reduzir a sua biodisponibilidade, consequentemente, mitigar os riscos de transferência para a cadeia alimentar. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da adição de diferentes doses de biocarvão combinado com diferentes tempos de compostagem na adsorção de chumbo. O biocarvão foi adicionado à cama de aviário, previamente à compostagem, nas proporções de: 0% (controle); 5%; 10%, e 15% (em relação seu peso seco). Os tempos de compostagem avaliados foram: material fresco; 30; 60, e 90 dias. A caracterização estrutural do composto, nos diferentes tratamentos, foi feita através da técnica de ressonância magnética nuclear do carbono-13 (RMN-¹³C) e a análise quimiométrica foi realizada utilizando o Software “The Unscrambler” (version 10.4). O ensaio de adsorção foi realizado através do método Batch de Laboratório adaptado, utilizando-se concentrações crescentes de solução de Pb(NO₃)₂ (0, 30, 60, 120, 200 e 280 mg/L). Os extratos foram analisados por espectrometria de absorção atômica. Foi utilizado o Software IsoFit, versão 1.2, para selecionar o modelo mais adequado para descrever a adsorção de Pb no composto. Para a seleção dos modelos foram analisados: o Coeficiente de Determinação (R²); o Critério de Informação de Akaike Corrigido (AICc); Variação de AICc (ΔAICc), e a Ponderação de AICc (AICcw). O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, para todos os tratamentos, foi o linear. Nos tratamentos sem adição de biocarvão e com 5%, as alterações estruturais promovidas durante o tempo de compostagem reduziram o coeficiente de distribuição (Kd), demonstrando uma redução da adsorção de Pb, possivelmente, pelo incremento de estruturas de carbono alifáticas não funcionalizadas e a maior afinidade do Pb por essas estruturas. Entretanto, para as doses de 10 e 15% de biocarvão houve um incremento significativo dos valores de Kd com o tempo de compostagem, principalmente, na dose de 15%. Nesses tratamentos, verificou-se, durante o processo de compostagem, uma maior intensidade de regiões de carbonos carboxílicos, e carbonos aromáticos funcionalizados, evidenciando um aumento na funcionalidade da estrutura e elevada aromaticidade e, consequentemente, aumento na adsorção de chumbo. Dessa forma, os resultados obtidos permitem concluir que a adição de biocarvão ao composto favorece uma maior adsorção do Pb e formação de complexos estáveis capazes de reduzir a biodisponibilidade desse elemento, consequentemente, reduzindo os riscos de entrada na cadeia trófica.

Palavras-chave: Avicultura. Biossorção. Contaminação ambiental.

ABSTRACT

ARAUJO JUNIOR, Julio Cesar Francisco Ferreira de. **Lead adsorption in poultry litter composted with biochar**. 2024. 63p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2024.

Due to the increasing production of chicken meat, large amounts of organic waste, generically known as poultry litter, have been generated, implying the need to give a sustainable destination to this material. Because it has macro and micronutrients in its composition, it has been widely used as an organic fertilizer. However, poultry litter can have variable concentrations of heavy metals in its composition, making it a potential contaminant for agroecosystems. One technique used to reduce the bioavailability of heavy metals is composting, however it has not proven to be efficient for lead. The use of biochar associated with poultry litter, during composting, and prior to its application to the soil, can enhance the adsorption of lead and reduce its bioavailability, consequently mitigating the risks of transfer to the food chain. Therefore, this study aimed to evaluate the effects of adding different doses of biochar combined with different composting times on the adsorption of lead in composted poultry litter. Biochar was added to poultry litter prior to composting in the following proportions: 0% (control); 5%; 10%, and 15% (based on dry weight). The composting times evaluated were: fresh material; 30; 60; and 90 days. The structural characterization of the residue in the different treatments was performed using carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR) and chemometric analysis was performed using “The Unscrambler” software (version 10.4). The adsorption test was performed using the adapted Laboratory Batch method, using increasing concentrations of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution (0, 30, 60, 120, 200, and 280 mg/L). The extracts were analyzed by atomic absorption spectrometry. IsoFit software, version 1.2, was used to select the most appropriate model to describe Pb adsorption in the compost. The following models were analyzed for model selection: Coefficient of Determination (R^2); Corrected Akaike Information Criterion (AICc); AICc Variation (ΔAICc); and AICc Weighting (AICcw). The model that best fitted the experimental data for all treatments was the linear one. In treatments without biochar addition and with 5%, the structural changes promoted during the composting time reduced the distribution coefficient (K_d), demonstrating a reduction in Pb adsorption, possibly due to the increase in non-functionalized aliphatic carbon structures and the greater affinity of Pb for these structures. However, for the 10 and 15% biochar doses, there was a significant increase in K_d values with composting time, mainly at the 15% dose. In these treatments, a greater intensity of carboxylic carbon regions and functionalized aromatic carbons was observed during the composting process, evidencing an increase in the functionality of the structure and high aromaticity and, consequently, an increase in lead adsorption. Thus, the results obtained allow us to conclude that the addition of biochar to the compound favors greater adsorption of Pb and the formation of stable complexes capable of reducing the bioavailability of this element, consequently reducing the risks of entry into the trophic chain.

Keywords: Poultry farming. Biosorption. Environmental contamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Isotermas de Sorção. Fonte: Alleoni et al. (2009).....	11
Figura 2. Ensaio de Sorção. Fonte: Adaptado de Soares (2004).	16
Figura 3. Arquivo de entrada do software IsoFit versão 1.2.	18
Figura 4. Arquivo de saída do software IsoFit versão 1.2.....	19
Figura 5. Espectros ^{13}C RMN CP/MAS do compost enriquecido com diferentes quantidades de biocarvão coletado a diferentes tempos de compostagem.	21
Figura 6. Análises de componentes principais realizado a partir do carregamento dos espectros puros (PCA- ^{13}C RMN CP/MAS) do composto enriquecido com diferentes quantidades de biocarvão coletado a diferentes tempos de compostagem. A) Scores. B) Loadings.	23
Figura 7. Quantidade relativa dos tipos de carbonos e propriedades de aromaticidade e alifaticidade presentes nos espectros e calculados mediante a integração das áreas em cada região. A) tempo zero de compostagem. B) 30 dias de compostagem. C) 60 dias de compostagem e D) 90 dias de compostagem.....	25
Figura 8. Análises de componentes principais realizado a partir das quantidades relativas calculadas nos espectros ^{13}C RMN CP/MAS.	26
Figura 9. Dados experimentais observados e modelo Linear para adsorção de Pb em cama de frango não compostada sem adição de biocarvão (A), com adição de 5% (B), 10% (C), 15% (D); compostada por 30 dias sem adição de biocarvão (E), com adição de 5% (F), 10% (G), 15% (H); compostada por 60 dias sem adição de biocarvão (I), com adição de 5% (J), 10% (K), 15% (L); compostada por 90 dias sem adição de carvão (M), com adição de 5% (N), 10% (O), 15% (P); e Biocarvão puro (Q).	27
Figura 10. Análises de componentes principais realizado a partir das quantidades relativas calculadas nos espectros ^{13}C RMN CP/MAS (Kd: Coeficiente de distribuição; Ñ-esp; Porcentagem de Pb adsorvido de forma não específica; Ang: coeficiente angular da isoterma de adsorção do Pb). Deixar claro o que significa cada figura.....	40
Figura 11. MEV Pb em cama de aviário não compostada (A), compostada por 30 (B), 60 (C) e 90 dias (D) tratada com 280 mg L ⁻¹ de solução de Pb.	42
Figura 12. MEV Pb em cama de aviário compostada por 30 dias sem adição de biocarvão (A), com adição de 5 (B), 10 (C) e 15% (D) tratada com 280 mg L ⁻¹ de solução de Pb.	43
Figura 13. MEV Pb em cama de aviário compostada por 60 dias sem adição de biocarvão (A), com adição de 5 (B), 10 (C) e 15% (D) tratada com 280 mg L ⁻¹ de solução de Pb.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coeficiente angular das isothermas de adsorção da cama de aviário sem biocarvão (0%) e com adição de biocarvão (5%, 10% e 15%) durante 90 dias de compostagem.....	29
Tabela 2. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para a cama de frango não compostada (fresca) com a adição de biocarvão.	31
Tabela 3. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para a cama de frango compostada por 30 dias com a adição de biocarvão.	32
Tabela 4. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para a cama de frango compostada por 60 dias com a adição de biocarvão.	33
Tabela 5. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para a cama de frango compostada por 90 dias com a adição de biocarvão.	34
Tabela 6. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para o biocarvão puro.	35
Tabela 7. Valores de coeficiente de distribuição (K_d) da cama de aviário sem biocarvão (0%) e com adição de biocarvão (5%, 10% e 15%) durante 90 dias de compostagem.....	36
Tabela 8. Porcentagem de adsorção específica de Pb na cama de aviário sem biocarvão (0%) e com adição de biocarvão (5%, 10% e 15%) durante 90 dias de compostagem.....	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Metais Pesados.....	3
2.2. Cama de Aviário	5
2.3 Compostagem	6
2.4 Biocarvão	7
2.5 Interações Entre a Matéria Orgânica e Metais Pesados	8
2.6 Adsorção de Metais Pesados, Tipos e Modelos de Isotermas de Adsorção	10
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.1 Caracterização dos Materiais Compostados Enriquecidos com Biocarvão Mediante ¹³ C RMN CP/MAS.....	15
3.2 Análises Quimiométricas	16
3.3 Ensaio de Adsorção	16
3.4 Isotermas de Adsorção.....	17
3.5 Uso da Ferramenta IsoFit.....	18
3.6 Microscopia de Varredura Eletrônica	20
3.7 Análise de Dados	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 Caracterização Estrutural da Cama de Aviário com Diferentes Tempos de Compostagem e Quantidades de Biocarvão Adicionado.....	21
4.2 Análises de Componentes Principais a Partir do Carregamento dos Espectros Puros (PCA- ¹³ C RMN CP/MAS).....	22
4.3 Quantidade Relativa dos Tipos de Carbonos da Cama de Aviário com Diferentes Tt..	24
Tempos de Compostagem e Quantidades de Biocarvão Adicionado	24
4.4 Análises de Componentes Principais a Partir das Quantidades Relativas Calculadas nos Espectros ¹³ C RMN CP/MAS.....	26
4.5 Adsorção do Pb em Cama de Aviário com Diferentes Tempos de Compostagem e Quantidades de Biocarvão Adicionado.....	27
4.5.1 Tipos de isotermas.....	27
4.5.2 Seleção do modelo de adsorção	30
4.5.3 Parâmetros de isotermas de adsorção de Pb	36
4.5.4 Interações entre o Pb e os tipos de carbono presentes na cama de aviário durante as transformações aeróbicas da MO	38
4.5.5 Tipos de ligações estabelecidas entre o Pb e a cama de frango	40

4.6 Caracterização da Superfície de Adsorção do Composto Através de MEV	41
5. CONCLUSÕES	45
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional tem aumentado a demanda mundial por alimentos, sendo que a avicultura representa uma boa opção para produção de proteína animal e encontra-se entre os setores da agroindústria que apresentam um maior crescimento (BENNETT et al., 2018). A carne de ave é uma das principais fontes de proteína para consumidores em diversos países, sendo o Brasil o segundo maior produtor de frango de corte do mundo (EMBRAPA, 2022). Essa expansão da indústria global de carne de frango tem provocado o aumento da geração de resíduos, sendo a cama de aviário o principal resíduo gerado (YANG, 2023). O manejo desses resíduos tem sido um grande desafio à medida que o setor avícola se expande (HENCHION et al., 2017; HOQUE et al., 2022), surgindo a necessidade de se dar um uso ou destino, ambientalmente, adequado para esses produtos.

A cama de aviário possui na sua composição elevado teor de nutrientes com baixo custo relativo dependendo da região onde é produzida (BHERING et al., 2017; CHEN & JIANG, 2014; ROGERI et al. 2016). Por possuir essas características, tem sido amplamente utilizada no Brasil para melhorar a fertilidade do solo em áreas de cultivo, principalmente, de hortaliças e reduzir a aplicação de fertilizantes minerais (CELESTINA et al. 2018; DALÓLIO et al., 2017; OYEWUMI E SCHREIBER 2017; VOLLU et al. 2018). Entretanto, quando a cama de aviário é aplicada ao solo sem que haja tratamento prévio, pode representar riscos para a planta, para o meio ambiente e para saúde humana. Os potenciais danos à saúde humana são devidos à contaminação por microrganismos patogênicos e/ou pela presença de antibióticos veterinários e metais pesados (KYAKUWAIRE et al., 2019). Os metais pesados que estão presentes na cama de aviário são oriundos, principalmente, das rações de aves, onde na sua composição são adicionados probióticos e promotores de crescimento, que possuem em sua formulação componentes como: Zn, Cu, Mn, e Fe (WANG et al., 2013). Outros metais tóxicos também podem estar presentes como Cr e Pb, entre outros (SOUZA, 2019), em decorrência das impurezas encontradas nesses sais adicionados a ração das aves, sendo o de principal risco ambiental o Pb.

A contaminação do solo por metais pesados é um problema em escala mundial devido à sua toxicidade e persistência (CUSTODIO, 2021), além de seu potencial de bioacumulação (XU et al., 2018). Dessa forma, a biodisponibilidade e mobilidade dos metais pesados nos solos agrícolas é uma problemática que necessita ser abordada com a finalidade de garantir a segurança ambiental e saúde pública (AHMAD et al., 2014; CLEMENS, 2006; CUI et al., 2016; KHAN et al., 2020). Nesse sentido, a FAO e a OMS consideram os fertilizantes orgânicos uma importante fonte de contaminação por Pb em solos agrícolas e com o objetivo de prevenir e reduzir a contaminação por Pb nos alimentos, publicaram um código de boas práticas agrícolas (GAP), estabelecido pela FAO (2024). Portanto, é necessário que haja um tratamento prévio à utilização da cama de frango como adubo orgânico. Nesse contexto, a realização da técnica de compostagem se destaca como uma possibilidade de tratamento, reduzindo a biodisponibilidade da maioria dos metais pesados que estão presentes no resíduo (SOUZA et al., 2019) devido ao aumento do grau de aromaticidade das cadeias de carbono das substâncias húmicas do composto resultando em uma imobilização química. Entretanto, essa redução não tem sido observada para o Pb, onde sua solubilidade aumenta com o tempo de compostagem (SOUZA et al., 2019), em decorrência de transformações da matéria orgânica ao decorrer do processo.

As alterações resultantes das transformações da matéria orgânica do solo alteram a dinâmica do chumbo e podem aumentar a sua mobilidade e biodisponibilidade e, conseqüentemente, a sua transferência para plantas e alimentos (DHALIWAL et al., 2019; SOUZA, 2021). Estudos recentes realizados em áreas de produção de hortaliças em agrossistemas de montanha na região serrana do estado do Rio de Janeiro (Brasil) mostraram

que o sistema de manejo do solo adotado, com aplicação intensiva e massiva de cama de aviário não compostada, tem influenciado no aumento da biodisponibilidade de chumbo (FRANCO et al., 2020). Nessa região, tem se verificado a contaminação de diversas hortaliças com esse metal tóxico, onde níveis impróprios para consumo humano (ANVISA, 2021; FAO, 2019) tem sido observado em: couve de folha (GONÇALVES et al., 2022); brócolis americano (SANTOS et al., 2021); couve-flor (MATOS, 2016); tomate (SOUSA et al., 2020), e alface (RIBEIRO, 2019).

Para mitigar a poluição causada por esse elemento no solo, têm sido desenvolvidas diversas tecnologias como: precipitação, troca iônica e bioissorção (VAREDA et al., 2019).

A adsorção é um dos principais processos responsáveis por alterar a dinâmica dos metais pesados nos solos (RUZICIC, 2019). A técnica que utiliza materiais biológicos para adsorver metais pesados é denominada de bioissorção. Materiais naturais ou resíduos têm sido utilizados como adsorventes por serem considerados recursos promissores, levando em consideração a elevada disponibilidade e quantidade desses materiais (ROZMAN, 2020), além de possuírem alta eficiência e baixo custo (AHALYA, 2003; GADEPALLE et al., 2008; SOOBHANY et al., 2015).

Ainda nesse contexto, pesquisas recentes demonstraram que o biocarvão é um aditivo de baixo custo que auxilia na estabilização de metais pesados em solos contaminados (PUGA et al., 2016), sendo um material com elevado potencial como adsorvente. Assim, a adição de biocarvão favorece a adsorção de metais pesados por possuir elevada superfície específica, elevada capacidade de troca catiônica (CTC) e porosidade e grande quantidade de grupamentos funcionais que reduzem a mobilidade e solubilidade desses elementos (INYANG et al., 2016; LI et al., 2017; WANG e LIU, 2017; ZONG et al., 2021). Trabalho recente demonstrou que a aplicação de biocarvão no processo de compostagem da cama de aviário provocou redução expressiva na solubilidade de Pb (FERREIRA, 2023).

Assim, formulou-se a hipótese de que a adição de biocarvão durante a compostagem da cama de aviário, pode contribuir para a redução da solubilidade de Pb no resíduo. Portanto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a contribuição do tempo de compostagem da cama de aviário e da dose de biocarvão nas alterações estruturais da matéria orgânica e o potencial do composto na adsorção de Pb, mediante a construção de isotermas de adsorção. Além disso, o trabalho teve como objetivos específicos:

- Determinar a capacidade de adsorção de Pb^{2+} na cama de frango compostada com diferentes doses de biocarvão e tempos de compostagem.
- Selecionar o modelo mais adequado para descrever o fenômeno de adsorção do Pb em cama de aviário compostada em diferentes tempos de compostagem e doses de biocarvão.
- Identificar o tipo de adsorção entre o Pb e os resíduos de cama de aviário com diferentes tempos de compostagem e diferentes doses de biocarvão.
- Avaliar a influência da estrutura das cadeias de carbono dos compostos de cama de aviário obtidos em diferentes tempos de compostagem e doses de biocarvão na adsorção do Pb.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais Pesados

A contaminação ambiental é um problema global que necessita de ações urgentes e representa elevados riscos para saúde humana, recursos naturais e ecossistemas (MASUD et al., 2023). Portanto, devido à preocupação internacional com o meio ambiente, a ONU alerta sobre a necessidade de conservar os recursos naturais e a importância do desenvolvimento de tecnologias para minimizar a degradação do ambiente (MARTINS et al., 2011).

O termo “metais pesados” é, frequentemente, associado à contaminação ambiental (ADNAN, 2024) e de acordo com a FAO (2018) refere-se ao grupo de metais e metaloides que podem causar problemas relacionados a toxicidade aos seres vivos, além de possuírem elevada massa específica ($>4,5 \text{ g.cm}^{-3}$). Existem cerca de 20 diferentes elementos químicos denominados, genericamente, de metais pesados e estão presentes na natureza (PRATUSH et al., 2018; YUAN et al., 2021). Sendo que os metais pesados listados com maior frequência na contaminação do solo são: cádmio (Cd); zinco (Zn); cromo (Cr); cobalto (Co); ferro (Fe); níquel (Ni); arsênio (As); chumbo (Pb); cobre (Cu), e mercúrio (Hg) (VARDHAN et al., 2019).

Os metais pesados ocorrem, naturalmente no solo, sendo resultante do intemperismo do material de origem (RIZVI et al., 2020). Entretanto, a principal origem é antrópica causada pela intensificação das atividades industriais, agrícolas, mineração e da urbanização levando a risco de contaminação dos solos, águas superficiais e subsuperficiais e dos alimentos (ANDRADE et al., 2009; VAREDA et al., 2019).

A aplicação em solos agrícolas de resíduos urbanos, industriais e agrícolas é responsável pela ocorrência das mais elevadas concentrações de metais como: Fe; Mn; Cu; Zn; Pb; Cr; Ni; Cd, e Co (KABIR et al., 2012; RIZVI et al., 2020), como por exemplo os resíduos gerados de atividades metalúrgicas e siderúrgicas que contém elevadas concentrações de Fe, Ni, Cu, Mn e Zn que, inclusive, são utilizados como fonte de micronutrientes (KAH et al., 2019; UCHIMIYA et al., 2020; WIELINSKI et al., 2019). Essa adição influencia, diretamente, na entrada desses elementos na cadeia alimentar, trazendo riscos elevados para os seres humanos e animais.

Na produção de proteína animal, diversos metais, incluindo Cu, Zn, Fe e Mn, são incorporados como aditivos alimentares e promotores de crescimento nas rações com a finalidade de prevenir doenças, melhorar o ganho de peso e a conversão alimentar (HEJNA et al., 2018; MILLER et al., 1986). Contudo, os animais apresentam uma baixa assimilação desses metais, e assim são eliminados nos dejetos e se acumulam nos resíduos gerados da produção de proteína animal, podendo representar uma fonte potencial de contaminação quando esses resíduos são utilizados como adubos orgânicos (ROSSI et al., 2014b).

Esses elementos tóxicos são estáveis no ambiente (não biodegradáveis), favorecendo a sua bioacumulação e biomagnificação, sendo que, mesmo em baixas concentrações, podem apresentar efeitos perigosos por possuírem alta toxicidade (BORGES, 2007; IVANETS et al., 2021; KARAMI et al., 2019; KHOSO et al., 2021; YUSUF et al., 2020).

Quando absorvidos pelas plantas, os metais podem causar aparecimento de sintomas de toxicidade às espécies que não sejam tolerantes a estes elementos. A sobrevivência das espécies que crescem em solos contaminados está relacionada à capacidade de tolerar a toxicidade do elemento contaminante (BAKER, 1981; KILARU, 2019). As plantas apresentam respostas diferenciadas aos metais pesados que são governadas por estratégias de absorção e pela rizosfera, envolvendo processos de acumulação, exclusão e transferência desses elementos dentro da planta (AHMED, 2024).

O dano da contaminação ocorre quando a quantidade do metal adicionada ao ambiente supera a capacidade do solo em retê-lo, dessa forma pode ser absorvido pelas plantas, lixiviado para os lençóis freáticos ou transportado pela enxurrada contaminando as águas superficiais

(BERTOLI, 2011; FERNANDES et al., 2011). A dinâmica de metais pesados no solo é, diretamente, influenciada pela sua forma química e especiação, podendo apresentar biodisponibilidade e mobilidade variáveis (AHMED, 2024).

A contaminação causada por metais pesados afeta os agroecossistemas, bem como a saúde humana, através da introdução desses elementos tóxicos na cadeia alimentar, por meio da ingestão de alimentos contaminados e água poluída e também com o contato físico com solo poluído, reduzindo a qualidade do solo e dos alimentos, além da falta de segurança alimentar (HAIDER et al., 2021; HASSAN et al., 2019; HUSSAIN et al., 2021; ZULFIGAR, et al., 2019,). O consumo de alimentos contaminados pode levar a uma série de problemas de saúde, que incluem distúrbios neurológicos, problemas respiratórios, danos renais e câncer (XING et al., 2020). Portanto, a entrada desses elementos na cadeia alimentar é realizada através de mecanismos de transferência de contaminantes do solo para as plantas, tornando imprescindível a realização de monitoramento de áreas agrícolas contaminadas (ALENGEBAWY et al., 2021; PENDIAS & KABATA-PENDIAS, 2000; SCOLMEISTER, 1999).

Segundo a Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR – OMS, 2004), o Pb é a segunda substância de maior risco ao homem, sendo um dos maiores causadores de impactos ao meio ambiente, através de contaminação ambiental, entrada na cadeia trófica e efeitos deletérios. Dessa forma, será o foco do presente trabalho, sendo abordado detalhadamente abaixo.

O chumbo (Pb) é um metal de transição que apresenta número atômico 82, massa molar $207,2 \text{ g mol}^{-1}$ e possui densidade $11,34 \text{ g mL}^{-1}$ e é encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente, associado a minérios (KUMAR et al., 2020). O sulfeto de chumbo (galena) é a mais importante fonte primária de chumbo e a principal fonte comercial (FONTANEZI et al., 2020). Cerca de 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos. Mais de 80% do chumbo que ingressa, diariamente, no organismo é oriundo de poeiras contendo o metal e, principalmente, da ingestão de alimentos contaminados (CETESB, 2012).

O Pb é altamente tóxico e pode causar efeitos prejudiciais aos sistemas biológicos, causando impactos à saúde humana como: hepatite; cólicas gastrointestinais; aborto; esterilidade; anemia; efeitos neurológicos, e câncer (JAIN et al., 2019; LE ROUX et al., 2019; MOREIRA e MOREIRA, 2004; SANTOS et al., 2022; SIDHAARTH E JEYANTHI, 2013; TRAN et al., 2020), podendo levar até à morte por envenenamento (SOMYANONTHANAKUNA et al., 2023).

De acordo com a classificação realizada pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2021), os compostos inorgânicos de chumbo são classificados como possivelmente cancerígenos para humanos (Classe 2B). É classificado como a primeira entre 20 substâncias perigosas em decorrência de seu potencial prejudicial no sistema do solo e por possuir maior bioacumulação nos vegetais (XU et al., 2021; YANG et al., 2016a).

O Pb encontra-se no solo como um íon metálico livre (Pb^{+2}), estando associado a moléculas inorgânicas (como exemplo, SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} e HCO_3^-) e também pode estar associado, principalmente, a ligantes orgânicos (como exemplo, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e aminoácidos) (KUMAR et al., 2020). Uma vez adicionado no solo, o Pb^{+2} é capaz de ser adsorvido fortemente na superfície dos óxidos de ferro, alumínio e manganês, nos ácidos húmicos da matéria orgânica do solo e como também ocluído (LANDES et al., 2023, KUMAR et al., 2020; PUNAMIYA et al., 2010). Os impactos causados pelo excesso da concentração de Pb nas plantas podem causar alterações morfofisiológicas e bioquímicas (MA et al., 2023), e, principalmente, de trazer riscos de biomagnificação.

2.2. Cama de Aviário

A demanda por proteína animal e produtos derivados aumentou, consideravelmente, a produção da agroindústria avícola de forma global, sendo que 82% da atividade pecuária é representada pela atividade avícola em decorrência da busca pelo consumo de carne com baixo teor de colesterol (AGARWAL et al., 2020; CHUNG et al., 2021). De acordo com os dados da EMBRAPA (2022), o Brasil é o segundo maior produtor de carne de frango do mundo, e existe a previsão de que a produção global aumente, consideravelmente. Entretanto, devido a crescente produção de aves, grandes quantidades de resíduos orgânicos têm sido geradas (NGUYEN et al., 2015; RAVINDRAN et al., 2017), sendo a cama de aviário o principal resíduo produzido no ciclo produtivo avícola (VINCENTIN et al., 2021).

A cama de aviário, também denominada de cama de frango ou esterco de aviário, consiste na mistura, principalmente, de fragmentos do material da cama e excrementos, e em menor proporção de penas de aves, ração desperdiçada de comedouros, e aves mortas (HAHN, 2004; VINCENTIN et al., 2021). As rações das aves incorporam, deliberadamente, quantidades substanciais de aditivos que contém metais pesados como: Zn; Fe; Cu, e Mn, com o objetivo de promover o crescimento e controlar infecções e outros na forma de impurezas como Pb e Cr (CUI et al., 2016; LIU et al., 2020a). Contém também resíduos de antibióticos e outros antimicrobianos que são utilizados para tratamento de infecções. Podendo apresentar traços de resíduos de herbicidas e pesticidas que foram utilizados nos grãos cultivados para fabricação de rações (DALÓLIO et al., 2017).

Esse resíduo é considerado um importante adubo orgânico para a produção agrícola devido ao seu elevado conteúdo de: nitrogênio; fósforo; cálcio, e micronutrientes atuando também como condicionador do solo melhorando as propriedades físicas e químicas do solo, tornando-se uma alternativa com grande potencial para uso como fertilizante orgânico (RAVINDRAN et al., 2017; VINCENTIN et al., 2021; WON et al., 2018). Entretanto, o aumento da geração do resíduo de cama de frango está causando impactos ambientais. A taxa de geração da cama de frango é muito maior que sua taxa de assimilação e degradação, resultando em uma aplicação massiva e desordenada desse resíduo em áreas de produção agrícola, principalmente, a produção de hortaliças (SOUZA, 2021; STRAUS e MENEZES, 1993).

Um dos impactos ambientais associados à aplicação da cama de frango não tratada em solos agrícolas é a contaminação por metais pesados (KPOMBLEKOU-A & MORTLEY, 2016). Existe um grande número de substâncias prejudiciais à saúde como: metais pesados, patógenos e antibióticos, que estão presentes nesse resíduo, entretanto, os metais pesados por não serem biodegradáveis, podem causar danos potenciais persistentes à saúde humana e ao meio ambiente (ZHANG et al., 2021). Além dos riscos associados à presença de metais pesados e antibióticos na cama de frango, os elevados teores de N e P podem levar a contaminação da água subterrânea por nitrato (N-NO_3^-) e a eutrofização de rios (CÁCERES et al., 2018; SIMS & WOLF, 1994).

Dessa forma, diversos estudos têm sugerido que para aplicação da cama de aviário no solo há necessidade de uma etapa prévia de estabilização para evitar possíveis problemas do descarte desse resíduo no meio ambiente (DALÓLIO et al., 2017; SANCHUKI et al., 2011; SHARPLEY et al., 2004; PUGAZHENDHI et al., 2020; VINCENTIN et al., 2021; WOHDE et al., 2016).

O uso de tecnologias como a da compostagem tem sido utilizado para reduzir os resíduos de antibióticos e patógenos presentes no resíduo animal como também para a redução da solubilidade de metais pesados (HAHN, 2004; ONWOSI et al., 2017; SOUZA, 2022; YOUNGQUIST et al., 2016).

2.3 Compostagem

Os resíduos provenientes da produção animal podem ser estabilizados por processos biológicos, com microrganismos aeróbios, denominados de compostagem (HADIN et al., 2016). O termo compostagem possui diversas definições e todas elas enfatizam que é um processo controlado e mediado por microrganismos e termofílico, que resulta em uma matéria orgânica estável (FÜLEKY e BENEDEK, 2010; JURADO et al., 2015; SOUZA et al., 2022; SHARMA et al., 1997; ZAPATA, 2009;).

A compostagem é um método simples utilizado para converter resíduos orgânicos em fertilizantes orgânicos estáveis, sendo uma alternativa para dar um destino aos resíduos gerados na produção animal (QU et al., 2022; WEI et al., 2022). Essa técnica consiste em um processo de transformação da matéria orgânica por microrganismos sob condições aeróbicas, originando um produto de estabilidade elevada (SOUZA et al., 2022). Por ser considerada uma técnica economicamente viável e eficiente para tratamento e manejo de resíduos agrícolas (CHUNG et al., 2021), vem sendo amplamente utilizada.

O processo de compostagem pode ser dividido em quatro fases tomando por base a temperatura do composto, sendo elas: fase de aquecimento; fase termofílica; fase de resfriamento, e fase de maturação (ONWOSI et al., 2017).

Durante as fases de aquecimento e termofílica, ocorre a formação de precursores de ácidos húmicos (WANG et al., 2023b), portanto há predominância de ação de microrganismos termófilos, que auxiliam na eliminação parcial de microorganismos patogênicos durante a mineralização da matéria orgânica, aumentando o valor nutricional do composto em relação ao material originário e diferenciando-se da decomposição da matéria orgânica que ocorre de forma natural na natureza (INÁCIO e MILLER, 2009; PEREIRA NETO, 1996; SOUZA et al., 2022). Durante a fase de resfriamento ocorre a redução da quantidade de compostos assimiláveis no material, restando apenas compostos de lenta assimilação e mais persistentes (SOUZA et al., 2022). Posteriormente, ocorrem processos de estabilização e humificação, que caracterizam a fase final de maturação do composto (BERNAL et al., 2009; SOUZA et al., 2022). Nessas etapas, há polimerização de precursores das substâncias húmicas por meio das diferentes vias de formação das substâncias húmicas (WU et al., 2017a).

Com o desenvolvimento de cada uma das fases do processo de compostagem, há produção de substâncias húmicas com diferentes características estruturais e aplicações possuindo maior estabilidade, que torna o material formado viável para uso na agricultura e armazenamento (GUO et al., 2022; SOUZA et al., 2022).

Para que o composto possa ser utilizado no solo de forma segura, deve possuir maturidade e elevada estabilidade, o que está, diretamente, relacionado com a estabilidade do conteúdo de matéria orgânica e ausência de agentes patogênicos e compostos fitotóxicos (BERNAL et al., 2009; SOUZA et al., 2022). Especificamente, a estabilidade do composto está relacionada com a atividade microbiológica (BERNAL et al., 2009; INÁCIO e MILLER, 2009). Enquanto que a maturidade indica o quão completa está a compostagem, estando, diretamente, associada ao potencial de crescimento vegetal ou fitotoxicidade do composto (CCQC, 2001; IANNOTTI et al., 1993). Fatores como pH, temperatura e níveis de nutrientes influenciam diretamente na qualidade do composto (WU et al., 2021).

Essa técnica é capaz de reduzir a solubilidade da maioria dos metais pesados presentes no resíduo da produção animal (ZHANG et al., 2022), mediante as alterações bioquímicas do resíduo e ao processo de humificação que favorecem as reações de adsorção e complexação dos metais pesados (WANG et al., 2022a). Durante o processo de compostagem, resíduos orgânicos passam por transformações bioquímicas, gerando estruturas de elevada complexidade estrutural denominadas de substâncias húmicas (WU et al., 2024), que por possuírem estrutura aromática policondensada e com diversidade de grupamentos funcionais oxigenados auxilia na

imobilização química de metais pesados (PAN et al., 2024). Além disso, outros fatores podem influenciar no potencial do composto em remediar metais, como por exemplo o pH que desempenha um papel fundamental na formação de complexos e polímeros capazes de imobilizar os metais pesados (LIU et al., 2022; ZHU et al., 2021).

Embora a compostagem reduza a biodisponibilidade da maioria dos metais pesados presentes em resíduos orgânicos, diversas pesquisas têm demonstrado que apenas o processo de compostagem não foi suficiente para reduzir a solubilidade, principalmente, para o chumbo (CHEN et al., 2020; SOUZA et al., 2021; SUN et al., 2023;). Conforme demonstrado por Souza (2021) a solubilidade do chumbo aumentou com o tempo de compostagem da cama de aviário, evidenciando comportamento contrário ao observado para os outros metais pesados como o Cobre (Cu).

Portanto, é necessário que sejam desenvolvidas estratégias para promover uma redução mais eficiente da solubilidade de metais pesados, principalmente, do chumbo durante o processo de compostagem (CHEN et al., 2024). Dessa forma, pesquisas recentes têm sugerido a utilização de materiais adsorventes durante a compostagem como: resinas adsorventes e biocarvão (QIU et al., 2022; XIE et al., 2021).

2.4 Biocarvão

O biocarvão (biochar) é um produto sólido rico em carbono e com elevada aromaticidade, que é produzido por meio da pirólise da matéria orgânica a uma temperatura abaixo de 900 °C sob atmosferas anóxicas (AHMAD, 2014; CAO et al., 2019a; WANG et al., 2020; ZHANG et al., 2021b).

A utilização do biocarvão na agricultura tem como finalidade melhorar a fertilidade do solo através do aumento da retenção de cátions, sequestro de C e como condicionador do solo, sendo que esses efeitos vêm sendo, amplamente, comprovados em várias pesquisas (EL NAGGAR et al., 2019; HAIDER et al., 2022; KAMALI et al., 2022).

Embora o uso de biocarvão de madeira seja o mais utilizado, outras matérias-primas podem ser também destinadas para a produção de biocarvão, sendo, relativamente, novas e pouco exploradas (EL-NAGGAR et al., 2019a; LEHMANN et al., 2019). As características do biocarvão estão, diretamente, ligadas com o tipo de matéria-prima utilizada, sendo possível o uso de diversas biomassas e grande variedade de tecnologias de pirólise (SOMYANONTHANAKUN et al., 2023). Assim, como a matéria-prima, as condições de produção desse material, como a taxa de aquecimento, temperatura e tempo, influenciam na composição química, área superficial, tipo e quantidade de grupos funcionais e estrutura física do biocarvão (LI et al., 2023b).

De acordo com El Naggar (2024), um aumento na temperatura de pirólise, determina uma maior aromaticidade e hidrofobicidade do biocarvão. Além disso, quanto maior o teor de lignina, maior o rendimento em sólido após a pirólise (LEE et al., 2013). Por outro lado, biomassas mais ricas em celulose pirolisam mais rapidamente (GANI & NARUSE, 2007). Entretanto, alterações mais lentas na superfície do biocarvão, ao longo do tempo de pirólise, podem contribuir para uma maior densidade de carga na superfície, consequentemente, melhor retenção de metais, como destacado por Borchard et al. (2012).

Vários trabalhos têm demonstrado a elevada eficiência do biocarvão na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos no solo, sendo, largamente, utilizado na remediação ambiental (LU et al., 2014; NGUYEN et al., 2023; ZHANG et al., 2022). O biocarvão permite a remoção de metais pesados por possuir grande quantidade de poros, elevada superfície específica, e elevada densidade de grupamentos funcionais ionizáveis em sua superfície. A superfície do biocarvão é rica em grupamentos funcionais como: carboxila (-COOH); hidroxila (-OH), e grupamentos fenólicos (-Ph-OH), que atuam de forma efetiva na sorção de

contaminantes e em reações químicas (MASUD et al., 2023). Essas características fazem do biocarvão um material capaz de adsorver metais pesados, reduzindo a mobilidade e biodisponibilidade no solo (BANDARA et al., 2020; GAO et al., 2019; QU et al., 2022b; SOMYANONTHANAKUN et al., 2023; ZHANG et al., 2022). De acordo com Gholizadeh e Hu (2021), a aplicação de biocarvão em solos contaminados pode promover a remoção de cerca de 80% dos metais pesados.

Os mecanismos de interação entre o biocarvão e os metais pesados podem ser classificados como quimissorção ou fisissorção (BOUSDRA et al., 2023; LI et al., 2021; SACHDEVA et al., 2023). A adsorção física (fisissorção) está, diretamente, ligada às propriedades da superfície do biocarvão, como superfície específica e poros (WU et al., 2023), enquanto que a quimissorção abrange mecanismos como troca iônica, quelação, atração eletrostática, e coprecipitação (GAO et al., 2022; GHOLIZADEH E HU, 2021; ZHANG et al., 2023 a, b).

Diversos estudos têm demonstrado a eficiência do uso de biocarvão durante a compostagem, com a finalidade de melhorar a qualidade do composto, além de poder imobilizar os metais pesados presentes no material compostado (EJILEUGHA, 2022; EZUGWORIE et al., 2022; WU et al., 2022) pode afetar as propriedades físico-químicas do composto, auxiliando no aumento da porosidade e alterando o conteúdo de nitrogênio (N) por meio da adsorção de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) e nitrogênio nítrico (N-NO_3^-) (NESLIHAN AKDENIZ, 2019; XIAO et al., 2017). De forma indireta, também tem efeito acelerador na degradação da matéria orgânica através da estimulação da atividade microbiana e enzimática, aumento do fluxo de oxigênio que por sua vez provoca aumento da temperatura durante o processo de compostagem (ZHANG et al., 2016). Portanto, vem sendo uma alternativa, amplamente, utilizada por diversos pesquisadores (LI et al., 2017; WANG et al., 2024; YANG et al., 2024).

2.5 Interações Entre a Matéria Orgânica e Metais Pesados

A matéria orgânica do solo (MOS) consiste em resíduos vegetais e animais parcialmente alterados, organismos vivos, resíduos orgânicos e substâncias químicas sintetizadas biologicamente (COTCHING, 2018; KABATA PENDIAS, 2011). Segundo Stevenson (1994), a matéria orgânica do solo engloba todo material orgânico, podendo ser de origem animal ou vegetal, como fragmentos de resíduos que estejam parcialmente decompostos, liteiras, biomassa microbiana, compostos orgânicos solúveis e a matéria orgânica estabilizada no solo.

A MOS participa de diversas reações em múltiplos processos biológicos, físicos e químicos alterando as características do solo (CHE et al., 2021; MARKIEWICZ et al., 2018; KOPECKÝ et al., 2021), conferindo elevado poder tampão, que mantém o pH do solo estável. Também auxilia no aumento da CTC do solo permitindo maior interação com cátions (HAMDI et al., 2023). Sua cor escura promove maior absorção de calor, mantendo aquecimento do solo (COTCHING, 2018) e além disso a MOS é um importante agente cimentante de agregados, promovendo maior aeração e retenção de água (SILVA et al., 2010), além de ser um reservatório de nutrientes.

A matéria orgânica do solo pode ser classificada quanto à sua complexidade estrutural, sendo dividida em substâncias húmicas (SH) e substâncias não húmicas (SNH). A formação de SH acontece por meio da transformação da matéria orgânica fresca, através de diversas reações químicas e bioquímicas que envolvem componentes biológicos, químicos e físicos durante o processo de humificação (GARCÍA et al., 2018). De acordo com suas características de solubilidade em soluções ácidas e básicas podem ser divididas operacionalmente como: ácidos húmicos (AH), que são solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido; ácidos fúlvicos (AF) que são solúveis em todas as faixas de pH; e humina (HUM) que é insolúvel em meio ácido e alcalino (SOUZA et al., 2022). Essas frações são determinadas a partir do fracionamento

químico da matéria orgânica, procedimento que auxilia na caracterização química e estrutural dos compostos húmicos, e avalia seu grau de decomposição e reatividade (DICK et al., 2009).

O AH e AF são polímeros compostos por anéis aromáticos e apresentam elevada quantidade de grupamentos funcionais de superfície (DING et al., 2019 a; RODRIGUES et al., 2014; LI et al., 2022). Essas características favorecem as interações com íons metálicos formando complexos por meio de mecanismos como adsorção, quelação e troca iônica (HAMDI et al., 2023). Os complexos formados pelas SH com metais possuem a seguinte ordem de estabilidade: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$ (IRVING & WILLIAMS, 1953; KABATA PENDIAS, 2011). Entretanto, as constantes de estabilidade entre os complexos formados pelas SH com metais podem variar, fazendo com que essa sequência de estabilidade estabelecida por Irving e Willians (1953) não seja observada (SOUZA, 2021). O principal motivo para essa variação de estabilidade está relacionado as características estruturais da MO, onde as constantes de estabilidade das reações entre os metais pesados e SH estão, diretamente, ligadas a conformação molecular e natureza dos sítios de carga negativa, i.e, essas interações são estereoquímicas, podendo alterar a afinidade do ligante pelo metal (CANELLAS et al., 2008; SOUZA, 2021; SCHNITZER et al., 1978). Essas interações da MOS com os íons metálicos podem reduzir ou promover o transporte de metais pesados no solo aumentando ou reduzindo sua biodisponibilidade e mobilidade (MASOOM et al., 2016; SCHMIDT et al., 2011).

De acordo com Dhaliwal (2019), a redução de cátions livres na solução do solo ocorre devido a ligação de metais aos colóides inorgânicos presentes no solo e as substâncias húmicas da matéria orgânica (MO), uma vez que a acessibilidade de diversos íons metálicos do solo, para absorção pelas plantas e sua mobilidade no solo, é influenciada pelo pH, tipo e posição dos grupamentos funcionais na superfície das substâncias húmicas e CTC que são alterados com adição de MO. Diversos estudos também demonstraram que os grupamentos funcionais presentes na MO possuem capacidade de se ligarem a metais na forma livre (como por exemplo Pb^{2+}) e formar complexos com o AH e AF (JIA et al., 2019; SHI et al., 2018; YANG et al., 2021; ZHAO et al., 2022), tornando esses elementos metálicos menos biodisponíveis. Em geral, os complexos formados com os ácidos fúlvicos são mais solúveis conferindo uma maior mobilidade e biodisponibilidade (ISLAM et al., 2020).

Em um contexto geral, a MO influencia nos processos de transferência de elétrons, podendo dessa forma interferir diretamente na estabilidade e biodisponibilidade de metais pesados, devido ao fato de alterar sua especiação. Essas características são os principais fatores responsáveis por alterar a mobilidade e toxicidade desses elementos (DE FREITAS et al., 2020). Portanto, diante do exposto, a MOS vem sendo considerada um fator fundamental para controlar a biodisponibilidade e mobilidade dos metais pesados no meio ambiente (GOLDMAN et al., 2012; HABIBUL E CHEN, 2018; ZENG et al., 2011), além de promover diversas reações com íons metálicos e fornecer nutrientes por meio dessas reações.

Além da MOS, os metais podem interagir com a MO formada a partir de resíduos orgânicos. Segundo dados da EMBRAPA (2022), diversos resíduos provenientes de setores agrossilvícolas e agroindustriais vêm apresentando bons resultados quando utilizados na retenção de íons metálicos. Isso se dá devido ao fato da MO que está presente em resíduos orgânicos possuir capacidade de complexar elementos potencialmente tóxicos (VINHAL-FREITAS et al., 2010).

A adição de biocarvão a resíduos orgânicos pode promover rápida decomposição da matéria orgânica, aumento do pH e alterações estruturais que influenciam, diretamente, na dinâmica de metais (WAQAS et al., 2018).

A sorção de cátions metálicos é influenciada pelo pH (PADILLA et al., 2024), sendo que adição de biocarvão a resíduos orgânicos tende a elevar o pH. O incremento nos valores de pH aumenta a carga superficial se tornando mais negativa em decorrência da desprotonação de

grupos funcionais de superfície (CHEN et al., 2019; TRAN et al., 2016). Portanto, é possível observar na literatura que a dinâmica da interação entre metais pesados e resíduos orgânicos está associada, diretamente, com características estruturais, químicas e físicas da MO formada a partir desses resíduos orgânicos.

2.6 Adsorção de Metais Pesados, Tipos e Modelos de Isotermas de Adsorção

A sorção é um processo onde ocorre a retenção de uma determinada substância por um sólido, como solo, sedimento e resíduos. Esse termo é utilizado, comumente, para descrever processos de retenção de substâncias sem que haja distinção do fenômeno que está ocorrendo, podendo ser: absorção, adsorção ou precipitação (DAMIN, 2005).

Adsorção é um processo onde ocorre transferência de massa de um líquido ou gás (adsorbato) para os sítios ativos presentes na superfície de um sólido (adsorvente), formando interações de natureza física e/ou química (ELWAKEEL et al., 2020; OWENS et al., 2011; YUSUF et al., 2020). Portanto, o processo de adsorção serve como base para diversos processos físicos e químicos de superfície, que influenciam, diretamente, na distribuição das substâncias entre as fases aquosa e a superfície das partículas (LUIZ, 2007).

Quando um adsorbato presente em uma solução é adsorvido na superfície do material adsorvente através de forças de van der Waals, esse processo é conhecido como fisiossorção, envolvendo ligações mais fracas e reversíveis. Quando a associação do adsorbato com o adsorvente ocorre por meios de ligações químicas, o processo é conhecido como quimiossorção (JOSHI et al., 2024), envolvendo ligações covalentes de alta irreversibilidade (AKPOMIE et al., 2015; DHARMAPRIYA et al., 2021; GUPTA et al., 2021; HUSSAIN et al., 2021).

Ao contrário da adsorção, a dessorção trata-se de uma reação reversa da adsorção onde o adsorbato retido na fase sólida será liberado para solução (JOSHI et al., 2024; MEURER et al., 2010).

A biossorção é uma técnica que utiliza um material biológico (biossorvente) para remover substâncias de uma solução aquosa. Faz uso do processo de adsorção através de uma superfície adsorvente que interage com as moléculas em solução aquosa por meio troca iônica, ligação química e forças físicas de atração (DEMIRBAS, 2018; SOUZA et al., 2021; SYEDA et al., 2022). As principais vantagens da biossorção são: a elevada eficiência; regeneração de biossorvente; baixo custo, e possibilidade de recuperação tanto do biossorvente como do metal presente na solução (DEMIRBAS, 2018).

Com o objetivo de compreender a adsorção de metais pesados, pesquisadores fazem uso de dados isotérmicos e cinéticos, construindo modelos de adsorção (ZHANG et al., 2022). A capacidade, mecanismos e outras informações a respeito do processo de adsorção são fornecidos através de ajuste do modelo isotérmico (JOSHI et al., 2024). A quantidade de um elemento adsorvido em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio pode ser representada por isotermas de adsorção (MC-BRIDE, 1994).

Através da construção de isotermas é possível estimar a quantidade de um adsorbato adsorvida por um adsorvente e modo de adsorção (ALLEONI et al., 2009; SCHNEIDER, 1995; SOUZA et al., 2021; VASQUES, 2008).

A representação das isotermas ocorre de forma gráfica, demonstrando a relação entre a concentração de metal adsorvida e a concentração remanescente na solução após o processo de adsorção (COUTINHO, 2014; RODRIGUES, 2016; SOUZA et al., 2021). De acordo com Alleoni et al. (2009) e Sposito (2008), quatro tipos de isotermas de sorção foram propostos, cujas formas estão relacionadas à afinidade entre adsorvente, adsorbato e ligantes solúveis, como apresentado na Figura 1.

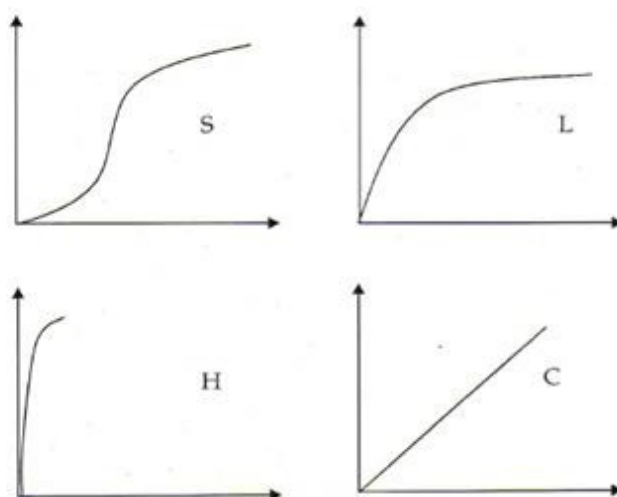


Figura 1. Isotermas de Sorção. Fonte: Alleoni et al. (2009).

Segundo Sposito (2008):

Isoterma tipo C (partição constante):

Essa curva é caracterizada por uma inclinação inicial que não sofre alterações com o aumento da concentração do adsorbato até que seja atingida a adsorção máxima e ocorre quando o aumento da adsorção é proporcional ao aumento da superfície de ligação.

Isoterma tipo H (high affinity):

Essa curva é caracterizada por possuir inclinação muito acentuada no início da isoterma em virtude da elevada afinidade do adsorvente pelo adsorbato e normalmente ocorre com a adsorção por colóides que possuam elevada capacidade adsortiva, por exemplo substâncias húmicas. A curva H sugere a sorção específica do adsorbato formando complexos de esfera interna.

Isoterma tipo L (Lagmuir):

Essa curva é caracterizada por uma inclinação que não sofre aumento com a concentração do adsorbato na solução. Ocorre a adsorção máxima do íon ou da molécula na superfície do adsorvente atingindo um equilíbrio à medida que os sítios de sorção são preenchidos (a quantidade do íon adsorvido é estabilizada). Essa isoterma é caracterizada também por uma afinidade elevada entre o adsorvente e o adsorbato.

Isoterma tipo S (curva sigmoidal):

Essa curva é caracterizada por possuir uma pequena inclinação inicial, que aumenta com a concentração do adsorbato. Esse comportamento sugere que quando em baixas concentrações, ocorre baixa afinidade do adsorbato pelo adsorvente e elevada afinidade pelo ligante solúvel.

A adsorção pode ser descrita por meio de diversas equações matemáticas presentes na literatura, onde cada equação representa um modelo de adsorção. Esses modelos são capazes de descrever os fenômenos de adsorção de forma próxima à situação real e podem ser calculados pelo programa IsoFit versão 1.2. Entre os diversos modelos, foram testados 8 modelos isotérmicos no presente trabalho sendo eles:

a) Isoterma BET

Esse modelo de isoterma admite a existência de numerosas camadas com sítios de ligação. É baseado na existência de uma superfície homogênea no adsorvente sem que haja limitação de adsorção a apenas uma monocamada, possibilitando a formação de multicamadas que sejam energeticamente equivalentes. Além disso, esse modelo considera que o número de sítios e o tamanho da superfície presentes em cada uma das camadas são constantes (ERBIL, 2006; GREGG e SING, 1982).

A equação (Equação 1) matemática que expressa o modelo é:

$$q = \frac{Q_0 K C_e}{(C_s - C_e)[1 + (K - 1) \left(\frac{C_e}{S_w}\right)]} \quad (1)$$

Onde:

K: corresponde a uma constante relacionada com a saturação em todas camadas;

S_w : é a solubilidade do adsorbato (FU & VIRARAGHAVAN, 2002);

Q_0 : é a capacidade máxima de adsorção

q: corresponde a quantidade da substância adsorvida na fase sólida

C_e : é a concentração de equilíbrio do íon na solução

C_s : corresponde a concentração de saturação dos sítios de adsorção presentes no sólido.

b) Isoterma de Freundlich

De acordo com Sposito (2008), esse modelo parte do princípio que a superfície de adsorção é heterogênea, tendo a energia de adsorção reduzida em escala logarítima à medida que o adsorbato cobre a superfície. Entretanto, esse modelo não é capaz de estimar a capacidade máxima de adsorção do solo (MEURER et al., 2010), tornando-o um modelo limitado.

O modelo é representado pela Equação 2:

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde:

q é a quantidade de adsorbato (substância) adsorvida por unidade de massa do adsorvnte (fase sólida);

K_f é a constante de Freundlich, que está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção;

C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução;

n representa a inclinação da reta, indicando a afinidade entre adsorbato e adsorvente.

c) Isoterma de Langmuir

A equação que representa o modelo de Langmuir é capaz de estimar a capacidade máxima de adsorção de metais pesados no solo, além da energia de ligação entre adsorbato e adsorvente. Esse modelo é baseado nos pressupostos de que a adsorção máxima ocorrerá quando toda superfície for preenchida por íons; a energia de adsorção é constante e os sítios de ligação do adsorvente são homogêneos; e que os íons adsorvidos não interagem entre si atingindo o equilíbrio (ALLEONI et al., 2009; SOUZA, 2021).

O modelo de Langmuir é representado pela Equação 3:

$$q = \frac{Q_0 b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (3)$$

Onde:

q: é a quantidade de adsorbato (substância) adsorvida por unidade de massa do adsorvrnte (fase sólida);

Q₀: corresponde a capacidade máxima de adsorção

C_e: é a concentração de equilíbrio do íon na solução

b: corresponde a constante que representa a afinidade do adsorvente pelo adsorbato.

d) Isotermas com particionamento linear

As isotermas com particionamento linear, geralmente são utilizadas para explicar separadamente a distribuição de soluto entre os diferentes domínios de sorção. Ou seja, se um ou mais dos elementos que compõem a sorção é governada por uma relação não linear entre a solução e as fases sorvidas, a composição da isoterma irá desviar-se da linearidade. Com isso, para sistemas naturais, pode ser útil considerar o comportamento de uma isoterma composta, como sendo a resultante de uma série de reações nas proximidades lineares de absorção e reações não-lineares de adsorção (WEBER et al., 1992).

O modelo de "reatividade distribuída" ou modelo simplificado de modo duplo tem sido proposto para contabilizar separadamente a distribuição de soluto entre os diferentes domínios de sorção (XI & BALL, 1999). Onde, a reação não-linear pode ser modelada com uma série de modelos, incluindo as isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Polanyi.

As equações (Equações 4 e 5) com particionamento linear são:

e) Isoterma de Freundlich com particionamento linear

$$q = K_f C_e^{1/n} + K_d C_e \quad (4)$$

f) Isoterma de Langmuir com particionamento linear

$$q = \frac{Q_0 b C_e}{(1 + b C_e)} + K_d C_e \quad (5)$$

g) Isoterma de Freundlich-Langmuir

Esse modelo une dois modelos em uma única equação, sendo capaz de descrever tanto o comportamento adsorptivo obtido na isoterma de Langmuir como na de Freundlich. De acordo com Jeppu & Clement (2012), esse modelo de isoterma é melhor ajustado em casos onde o adsorvente possui superfície heterogênea, por possuir o índice de heterogeneidade como variável que permite uma variação de densidade.

A equação (Equação 6) que representa esse modelo é:

$$q = \frac{Q_0(bC_e)^{(1/ng)}}{1 + (b C_e)^{(1/ng)}} \quad (6)$$

Onde:

ng: corresponde ao índice de heterogeneidade, que pode variar entre 0 e 1, sendo 1 para materiais homogêneos e menor que 1 para materiais heterogêneos.

h) Isoterma linear

A isoterma linear é baseada na equação de Freundlich, entretanto representa elevada afinidade entre adsorbato e adsorvente por meio da inclinação da reta (n), sendo formada quando n=1. Esse modelo de isoterma está, diretamente, associado a formação de curva do tipo C e H e a capacidade de adsorção desse modelo é descrita por meio do coeficiente de distribuição (Kd). Menores valores de Kd indicam menor adsorção do adsorbato pelo adsorvente, e valores mais elevados de Kd estão associados com uma maior afinidade do adsorvente pelo adsorbato (SOARES et al., 2004; SOUZA, 2021).

A equação (Equação 7) desse modelo é dada por:

$$K_d = q/C_e \quad (7)$$

i) Isoterma de Toth

Esse modelo foi originalmente criado para descrever o equilíbrio entre gás-sólido e considera que a superfície de sorção seja heterogênea. A heterogeneidade da superfície de sorção é descrita por meio do parâmetro de heterogeneidade (nT), que varia entre 0 e 1. Quando o nT= 1, tem-se uma superfície homogênea, tornando esse modelo igual ao modelo de Langmuir (Equação 8) (CAVAZZANI et al., 2002; SOUZA, 2021).

$$q = \frac{Q_0 b C}{(1 + (b C)^{n_T})^{1/n_T}} \quad (8)$$

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para realização do presente estudo foi utilizada cama de aviário não compostada (fresca) e compostada por 30, 60 e 90 dias com adição de diferentes doses de biocarvão, obtidos previamente por Ferreira (2023). Para caracterizar o processo de compostagem o autor realizou análises de condutividade elétrica, temperatura para monitorar as mudanças de fases da compostagem, umidade que foi mantida em 60% e pH. Sumariamente, a compostagem foi realizada com cama de aviário proveniente de granjas localizadas no município de São José do Vale do Rio Preto durante 90 dias, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, em delineamento experimental inteiramente casualizado, com arranjo fatorial com tratamento adicional (4x4+1), em quatro repetições, onde cada leira de composto foi formada contendo 50 kgs de cama de aviário. O biocarvão foi preparado a partir de carvão vegetal comercial produzido de madeira de eucalipto, seco em estufa de circulação forçada de ar e finamente moído em moinho de bola. O biocarvão foi adicionado à cama de aviário em relação ao seu peso seco nas proporções de 0% (controle), 5%, 10% e 15%.

3.1 Caracterização dos Materiais Compostados Enriquecidos com Biocarvão Mediante ^{13}C RMN CP/MAS

A técnica de ressonância magnética nuclear do carbono-13 (RMN- ^{13}C) em estado sólido foi escolhida para monitorar o avanço da compostagem e o efeito da adição de biocarvão nas alterações da estrutura da matéria orgânica. Foi empregado a polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS). A análise de CP MAS ^{13}C -NMR foi realizada em um aparelho Bruker AVANCE II RMN a 400 MHz, equipado com probe de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ^{13}C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, massas iguais das amostras dos compost foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO_2) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de 3000 data points para o mesmo número de scans a um tempo de aquisição de 34 ms e com recycle delay de 5s. O tempo de contato para a sequência em rampa de ^1H ramp foi de 2 ms. A coleta e a elaboração espectral foram realizadas utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (DLI) foram transformados aplicando um zero filling igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (line broadening) de 70 Hz.

O trabalho espectral foi realizado utilizando o Software ACD/Labs v.2020 1.1. Uma quantidade de 16 espectros foi carregado, quatro amostras para quatro tempo de quatro quantidades de biocarvão adicionada. Os espectros foram inicialmente submetidos a correção da linha base, tomando como referência o zero e início (0 ppm) e final (230 ppm) utilizando a ferramenta “set point”. O algoritmo “smoothing” foi utilizado em todos os espectros com o objetivo de reduzir o ruído e aumentar a relação sinal ruído. Para tanto, o “smoothing” foi realizado em polinomial de 5to grau tomando como referência o espectro de menor relação sinal ruído. Então, os espectros foram salvos em formato ACD spectrum (*.esp) e em JCAMP (*.jdx; *.dx).

Os espectros trabalhados e salvos como *.esp foram então divididos por regiões, sendo estas regiões assinaladas em função do tipo do carbono característico e de seu deslocamento químico (ppm), utilizando a ferramenta “PeakPicking”. As regiões então foram integradas para a obtenção da quantidade relativa de estruturas em função da área total do espectro, utilizando a ferramenta “integration manual”. As regiões integradas foram as seguintes: Carbonos alquílicos não funcionalizados ($\text{C}_{\text{Alquil-H,R}}$): 0–45 ppm; C-metoxilas e N-alquil-C ($\text{C}_{\text{Alquil-O,N}}$): 45–60 ppm; O-alquil C ($\text{C}_{\text{Alquil-O}}$): 60–90 ppm; di-O-alquil C (carbono anoméricos) ($\text{C}_{\text{Alquil-di-O}}$): 90–110 ppm; carbono aromático ($\text{C}_{\text{Aromático-H,R}}$): 110–140 ppm; O,N-aromático

C ($C_{\text{Aromático-O,N}}$): 140–160 ppm; carboxila C ($C_{\text{COO-H,R}}$): 160–185 ppm e carbonilas C ($C_{\text{C=O}}$): 185–230 ppm. O índice de aromaticidade foi calculado segundo a fórmula: $(C_{\text{Aromático-H,R}}) + (C_{\text{Aromático-O,N}}) * 100 / \text{área total}$ e o índice de alifaticidade foi calculado como: $100 - \text{aromaticidade } (\%)$ (SONG et al. 2008).

3.2 Análises Quimiométricas

Todo o trabalho quimiométrico foi realizado utilizando o Software The Unscrambler (version 10.4) (Camo Software AS, Nedre Vollgate 8, Oslo, Norway). Os espectros ^{13}C NMR CP MAS das amostras de composto foram carregados a partir dos arquivos espectrais salvos na forma de JCAMP. O carregamento dos espectros ^{13}C -NMR CP MAS gerou uma matriz inicial de samples: variable (16 x 4096). A matriz ^{13}C -NMR CP MAS foi submetida a plotagem de linha para inspeção visual e, posteriormente, a matriz foi transformada mediante “normalization”, “smoothing” e correção da linha base (baseline correction-baseline offset-linear baseline correction). As análises de componentes principais (PCA) foram realizadas a partir da matriz normalizada. O modelo adotado para a PCA utilizou um total de sete componentes, identificação automática de outliers e data centralizada na média. Foi utilizado um algoritmo NIPALS (Non-linear Iterative Partial Least Squares algorithm) e uma validação de “cross validation”. Os scores e loadings foram apresentados em gráficos diferentes e estes últimos plotados na forma de linha para a visualização dos pesos na forma de padrão espectral.

3.3 Ensaio de Adsorção

O ensaio de sorção foi realizado por meio de uma adaptação do Método Batch de laboratório, proposto por Harter e Naidu (2001). Esse método tem sido o mais utilizado para os estudos de adsorção e dessorção por se tratar de um método rápido e simples. Na Figura 2, são demonstradas as etapas do método.

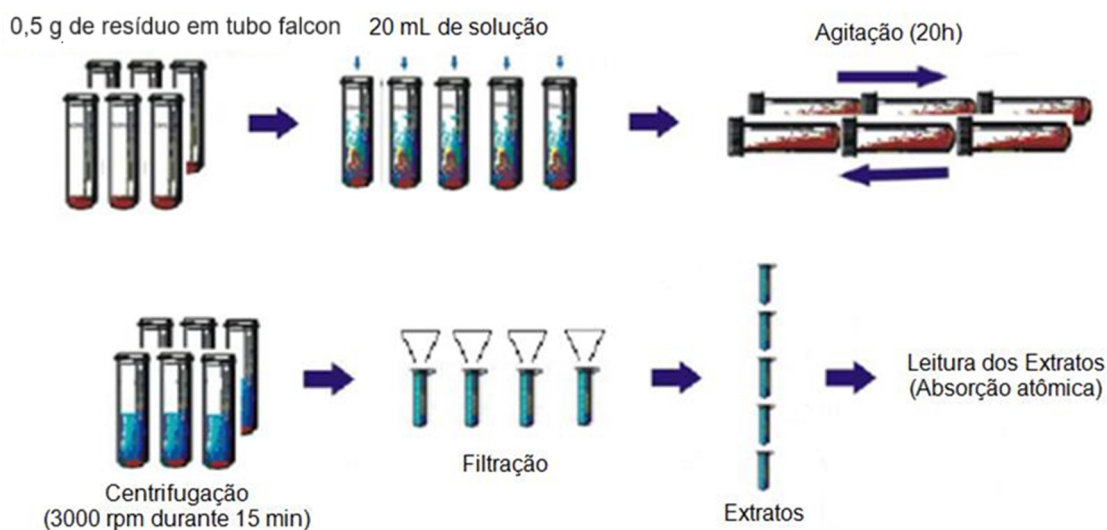


Figura 2. Ensaio de Sorção. Fonte: Adaptado de Soares (2004).

Esse método consiste em promover o contato de uma amostra com soluções que possuem concentrações crescentes de metais, nesse estudo o metal avaliado foi o Pb. Sucintamente, as amostras são agitadas com as diferentes soluções, em seguida passam pela centrífuga para que a fase sólida seja separada da fase líquida. Dessa forma, a quantidade de

metal adsorvido pela amostra pode ser calculado através da diferença entre a concentração inicial adicionada e a concentração final na solução.

Para realização do ensaio, foi utilizado 0,5 g do composto pesado em tubos falcon, com três repetições. Foram adicionados 20 ml de solução com concentrações crescentes do metal de interesse (Pb): 0; 30; 60; 120; 200; 280, e 360 mg.L⁻¹ de Pb(NO₃)₂. Com o objetivo de manter a força iônica, as soluções foram preparadas com KCl 0,02 mol L⁻¹. Foi realizado o ajuste de pH da suspensão para 5,5 e posteriormente o ajuste do pH foi acompanhado pelo período de 6 horas até que houvesse a estabilização para 5,5. Em seguida, o composto com a solução foi agitado durante 20h a 120 rpm, e centrifugado por 15 minutos a 3000 rpm. Os sobrenadantes foram filtrados e armazenados para, posteriormente, serem analisados por espectrometria de absorção atômica marca Varian SpectraAA 55B, na Universidade Federal Fluminense, para determinação dos teores de Pb.

As isotermas foram feitas separadamente, com três repetições para cada concentração de biocarvão e do metal.

Para promover a dessorção, foram adicionados 20 mL de KCl 1M ao composto remanescente nos tubos falcon. Assim, como na adsorção, as amostras com solução foram agitadas por 20 hrs, centrifugadas e filtradas. Os sobrenadantes foram armazenados para determinação dos teores de metais por espectrometria de absorção atômica.

3.4 Isotermas de Adsorção

Após os extratos das amostras terem sido analisados por espectrometria de absorção atômica, os resultados obtidos foram utilizados para calcular a quantidade do metal adsorvido através da fórmula:

$$q_1 = (C_i - C_e) \times FD$$

Onde:

q₁: quantidade do metal adsorvido no solo (mg kg⁻¹);

C_i: Concentração do metal inicialmente adicionada ao solo (solução) (mg L⁻¹);

C_e: Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹);

FD (Fator de diluição): Volume da solução/massa de solo.

Os resultados obtidos pela fórmula são representados graficamente relacionando a Quantidade adsorvida (q) e a Concentração de equilíbrio (ce) que é a concentração do metal que permanece na solução após os processos de adsorção e dessorção.

Para a dessorção a fórmula utilizada foi:

$$q_2 = (C_i - C_{e3}) \times FD$$

C_i: concentração do metal inicialmente adicionada ao resíduo

C_{e3}: C_{e1} + C_{e2}

q₂: teor de metais observados na solução de equilíbrio após a etapa de dessorção

FD: Volume da solução/massa de solo.

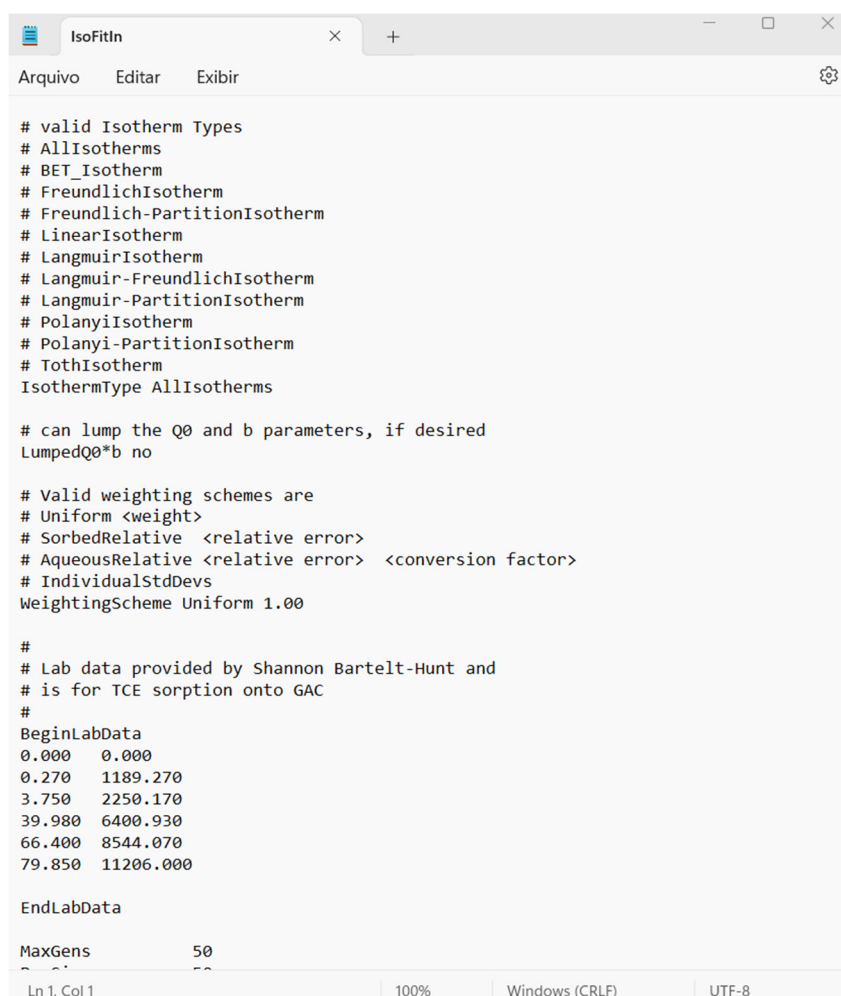
Para determinação da quantidade de complexos de esfera externa, foi realizada a diferença entre a adsorção total e a adsorção específica (q₁-q₂).

3.5 Uso da Ferramenta IsoFit

Para escolha do modelo mais adequado para descrever a adsorção de Pb na cama de aviário fresca e compostada com adição de biocarvão, foram utilizados parâmetros de oito equações isotérmicas através do software IsoFit versão 1.2 (MATTOT e RABIDEAU, 2008), sendo elas:

- a) Isoterma de Langmuir;
- b) Isoterma BET;
- c) Isoterma de Freundlich;
- d) Isoterma Linear;
- e) Isoterma de Langmuir – Freundlich (LF);
- f) Isoterma Toth;
- g) Langmuir com Particionamento Linear – LP;
- h) Freundlich com Particionamento Linear – FP;

Os dados obtidos através dos cálculos citados anteriormente, foram utilizados como dados de entrada no IsoFit (Figura 3).



```
# valid Isotherm Types
# AllIsotherms
# BET_Isotherm
# FreundlichIsotherm
# Freundlich-PartitionIsotherm
# LinearIsotherm
# LangmuirIsotherm
# Langmuir-FreundlichIsotherm
# Langmuir-PartitionIsotherm
# PolanyiIsotherm
# Polanyi-PartitionIsotherm
# TothIsotherm
IsothermType AllIsotherms

# can lump the Q0 and b parameters, if desired
LumpedQ0*b no

# Valid weighting schemes are
# Uniform <weight>
# SorbedRelative <relative error>
# AqueousRelative <relative error> <conversion factor>
# IndividualStdDevs
WeightingScheme Uniform 1.00

#
# Lab data provided by Shannon Bartelt-Hunt and
# is for TCE sorption onto GAC
#
BeginLabData
0.000 0.000
0.270 1189.270
3.750 2250.170
39.980 6400.930
66.400 8544.070
79.850 11206.000
EndLabData

MaxGens 50

Ln 1, Col 1 100% Windows (CRLF) UTF-8
```

Figura 3. Arquivo de entrada do software IsoFit versão 1.2.

Após rodar o programa, são fornecidos diversos documentos em formato .txt referentes a cada um dos modelos de isoterma citados nesse trabalho. O arquivo de saída do IsoFit (Figura 4) fornece dados estatísticos como coeficiente de determinação (R^2) e Critério de Informação de Akaike (AIC), que se baseia na verossimilhança e na informação de Kullback-Leibler (K-L), demonstrando a distância entre um modelo e uma situação real (EMILIANO, 2009).

```

OstOutput0_Linear
Arquivo  Editar  Exibir
-----
Model      : Isotherm()
Algorithm   : Levenberg-Marquardt
Objective Function : WSSE
Number of Parameters : 1
Number of Tied Params : 0
Number of Observations : 6

Ostrich Run Record
iter  obj. function  KdVal      lambda
0     1.871756E+007  7.564676E+002  1.000000E+001
1     1.871756E+007  7.564676E+002  9.090909E+000

Optimal Parameter Set
Objective Function : 1.871756E+007
KdVal             : 7.564676E+002

Statistical Output
***** NOTE *****
Insensitve observations (1) and/or parameters (0)
were detected and have not been included in the
following statistical calculations.
*****

Adjusted Obj.Func. : 1.871756E+007

Parameter      Value      Sensitive?
KdVal          7.564676E+002  YES

Observation Residuals
Observation    Measured    Simulated    Weighted Residual    Sensitive?
obs0           0.000000E+000  0.000000E+000  +0.000000E+000      NO
obs1           1.186270E+003  2.571990E+002  +9.290710E+002      YES
obs2           2.289730E+003  2.087851E+003  +2.018790E+002      YES
obs3           7.728170E+003  5.143980E+003  +2.584190E+003      YES
obs4           1.076347E+004  8.253062E+003  +2.510408E+003      YES
obs5           1.356627E+004  1.576478E+004  -2.198510E+003      YES

Correlation between measured and simulated observations
Ry           : 0.950
Ry-squared   : 0.902

Ln 1, Col 1      100%      Windows (CRLF)      UTF-8

```

Figura 4. Arquivo de saída do software IsoFit versão 1.2.

No presente estudo, foram analisadas amostras que possuem número de observações menor que dez vezes o número de parâmetros, dessa forma foi utilizado o Critério de Informação de Akaike Corrigido (AIC_c) no lugar do AIC (SANTOS, 2010). Como foram analisadas amostras com sete concentrações crescentes de Pb, adotou-se o AIC_c para escolha do modelo mais adequado para representar a adsorção. Dessa forma, o modelo que descreve a adsorção de forma mais adequada deverá apresentar valores de R^2 próximos a 1 e os menores valores de AIC_c . Os valores de ΔAIC_c e a AIC_w não são fornecidos pelo IsoFit, sendo calculados através das equações (Equações 9 e 10) propostas por Burnham e Anderson (2002):

$$\Delta AIC_c = AIC_{cj} - AIC_{cmin} \quad (9)$$

Onde:

AIC_{cj} = valor de AIC_c fornecido para cada modelo;

AIC_{cmin} = menor valor de AIC obtido para o tempo de compostagem utilizado

Os valores fornecidos por essa equação representam a semelhança entre os modelos, onde valores inferiores a 2 são considerados semelhantes, podendo ser utilizado mais de um modelo para descrever a adsorção (BURNHAM e ANDERSON, 2001).

$$AIC_w = \frac{e^{-1/2} (AIC_J - AIC_{min})}{\sum_i^J e^{-\frac{1}{2}(AIC_J - AIC_{min})}} \quad (10)$$

Onde:

AIC_{cj} : valor de AIC_c fornecido para cada modelo;

AIC_{cmin} : menor valor de AIC obtido entre os modelos comparados

Os valores fornecidos pela ponderação de Akaike (AIC_w) são interpretados como peso que representa o melhor modelo dentre os comparados, variando entre 0 e 1, sendo os valores mais próximos de 1 os que representam o melhor ajuste (ARKHIPKIN e ROA-URETA, 2005).

3.6 Microscopia de Varredura Eletrônica

A morfologia da superfície do resíduo foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram analisadas amostras de cama de aviário compostada nos intervalos de 0, 30, 60 e 90 dias, com adição de biochar nas concentrações de 0, 5, 10 e 15%. Foram avaliados pares de amostras comparando a morfologia após a adição de soluções de $Pb(NO_3)_2$ nas concentrações de 0 e 280 mg. L^{-1} . Os aumentos utilizados variaram entre 50x até 1500x. O aparelho utilizado para obtenção de imagens foi um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Hitachi, modelo TM-3000, com voltagem de aceleração de 15kV e ampliação de até 30.000 vezes.

3.7 Análise de Dados

Os dados obtidos nos ensaios de adsorção foram utilizados para realização do cálculo de isotermas por meio do uso do Software IsoFit versão 1.2 e o coeficiente angular foi obtido através de regressão linear. Foram feitas análises multivariadas de componentes principais (PCA) aplicando dados espectrais (quimiometria) fazendo uso do programa Unscrambler® X 10.3 software package (Camo Software AS Inc., Oslo, Norway).

Os dados gerados pelo Software IsoFit versão 1.2 foram submetidos à análise de variância ($p \leq 0,05$); e sendo significativos, foram comparados pelo teste de Tukey a 5%. Para o tratamento adicional foi utilizado o teste de Dunnet para comparação do biocarvão com os fatores. Foi utilizado Shapiro-Wilk para avaliar a normalidade e Bartlett para homogeneidade das variâncias. Os procedimentos estatísticos utilizados no presente estudo foram realizados através do uso do programa estatístico R (R Core Team, version 3.2).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Estrutural da Cama de Aviário com Diferentes Tempos de Compostagem e Quantidades de Biocarvão Adicionado

A Figura 5, mostra os espectros de ^{13}C RMN em estado sólido da cama de aviário enriquecida com diferentes quantidades de biocarvão e coletada a diferentes tempos de compostagem. Em geral, todos espectros mostraram semelhanças com relação aos tipos de carbonos presentes no material, independente do tempo de compostagem e da quantidade de biocarvão. Todos os espectros mostraram sinais na região entre 0-45 ppm que pertencem a carbonos alifáticos não funcionalizados ($^*\text{CH}_3\text{-R}$, $\text{R}^*\text{CH}_2\text{-R}'$, $\text{R-}^*\text{CH-R}'$) e que indicam a presença de estruturas lipídicas, cadeias carbonadas ligadas a aminoácidos e/ou proteínas e a biopolímeros de lignina, cutinas, suberinas e taninos. Os espectros mostraram picos nas regiões entre 45-60 ppm que indicam carbonos alifáticos ligados a oxigênio do tipo metoxílicos ($\text{RO-}^*\text{CH}_3$) e polipeptídicos ($\text{C}_{\text{Alkyl-O,N}}$), assim como carbonos na posição alfa C_α ($\text{-CO-}^*\text{CHR-NH}$) que pertencem a aminoácido. Os picos entre 60 e 90 ppm ($\text{C}_{\text{Alkyl-O}}$) informam sobre a presença de carbonos ligado a oxigênio do tipo ($^*\text{C-OH}$) que pertencem a fragmentos de celulose/hemicelulose e ligninas. Assim mesmo, os picos presentes nos espectros na região entre 90-110 ppm ($\text{C}_{\text{Alkyl-di-O}}$) indicam a presença de carbonos anoméricos que pertencem a fragmentos de carboidratos e C2 pertencentes a fragmentos lignínicos do tipo siringil e guayacil. Em todos os espectros foi detectada a presença de picos na região entre 110 e 140 ppm que informam a presença de carbonos de natureza aromática ($\text{C}_{\text{Aromatic-H,R}}$) presentes na estrutura de fragmentos lignínicos (C1) de siringil e guayacil. Os picos presentes em todos os espectros na região entre 140-160 ppm indicam carbonos aromáticos funcionalizados ($\text{C}_{\text{Aromatic-O,N}}$) nos materiais compostados e que pertencem a fragmentos fenólicos de ligninas e suberinas. Os picos detectados entre 160-185 ppm pertencem a carbonos carboxílicos (-C_{COOH}) em ácidos graxos. Os picos na região entre 185-230 ppm indicam carbonos de natureza carbonílica ($\text{C}_{\text{C=O}}$) em fragmentos estruturais de cetonas e aldeídos (KEELER et al., 2006; MAO et al., 2011; SONG et al., 2008;).

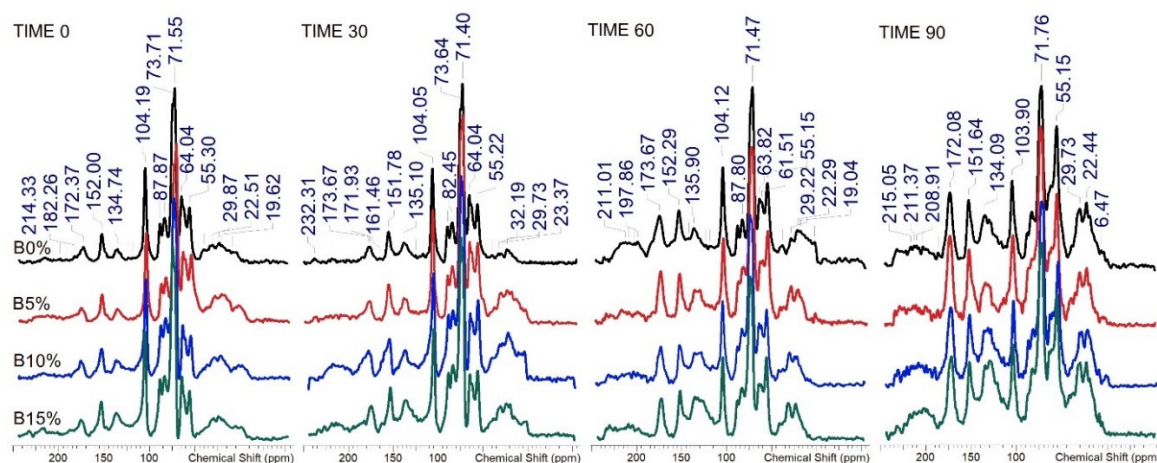


Figura 5. Espectros ^{13}C RMN CP/MAS do compost enriquecido com diferentes quantidades de biocarvão coletado a diferentes tempos de compostagem.

No entanto, com o aumento do tempo de compostagem e com a adição de biocarvão, foi detectado nos espectros um aumento da intensidade nos picos presentes entorno a 30 ppm e entorno a 150-170 ppm. O aumento de intensidade nos picos entorno de 30 ppm sugerem um aumento relativo e/ou preservação de estruturas de carbonos alifáticos não funcionalizados, podendo ser C de -CH₃ terminal de cadeias alifáticas de polipeptídeos e/ou CH₂ pertencentes à compostos lipídicos, ceras vegetais, ácidos graxos (DESHMUKH et al., 2005; HUANG et al., 1998). O aumento da região entorno de 150-170 ppm com a adição de biocarvão e o tempo de compostagem indicam o aumento de carbono aromáticos funcionalizados e carbonos carboxílicos na estrutura (SPACCINI e PICCOLO, 2008), evidenciando um aumento na funcionalidade da estrutura. Jindo et al. (2016), também identificaram um aumento do carbono aromático com a adição de biocarvão na compostagem de cama de frango, corroborando com os resultados encontrados no presente trabalho. Os mesmos autores observaram um aumento na intensidade dos picos correspondentes ao carbono carboxílico e carbonila para as amostras de composto de receberam biocarvão, e relacionaram à uma melhora na composição química dos ácidos fúlvicos (AF) promovida pela adição do biocarvão, uma vez que os grupos carboxílicos estão entre os principais componentes dos AF.

4.2 Análises de Componentes Principais a Partir do Carregamento dos Espectros Puros (PCA-¹³C RMN CP/MAS)

A Figura 6A mostra o gráfico de scores na PCA obtida a partir do carregamento dos espectros puros de ¹³C RMN CP/MAS (81% da variância total explicada). A separação das amostras e seu agrupamento no gráfico de scores foi definida pelo tempo de compostagem e em menor medida pela quantidade de biocarvão. A PC-1 (52% da variância total explicada) separou as amostras de cama de aviário pelo tempo de compostagem. A valores positivos da PC-1 se agruparam os espectros dos materiais no momento zero e com 30 dias de compostagem, independente da quantidade de biocarvão adicionada. A valores negativos da PC-1 se separaram as amostras de cama de aviário coletadas aos 60 e 90 dias de compostagem, agrupadas em função do tempo de compostagem. Observa-se que, considerando as alterações promovidas pela compostagem na estrutura da cama de aviário representadas na PC-1, as amostras obtidas com 30 dias de compostagem não se diferenciam significativamente daquelas não compostadas. As transformações mais intensas nos fragmentos orgânicos da compostagem ocorrem a partir dos 60 dias de iniciado o processo. Assim, a diferenciação estrutural dos componentes orgânicos ocorre mais evidente no dia 60 e até o dia 90 na compostagem. A Figura 6B mostra o gráfico de loadings na forma de linhas espectrais na PCA. As amostras separadas na PC-1 a valores positivos (primeiros 30 dias de compostagem) são agrupadas em função da presença de estruturas orgânicas do tipo C_{Alifático}-(H,R), C_{Alifático}-(O,N), C_{Alifático}-(O) e C_{Alifático}-di-O. A valores negativos da PC-1 (60 e 90 dias de compostagem) as amostras se agruparam pela presença de estruturas do tipo C_{Aromático}-(H,R), C_{Aromático}-(O,N) e C_{COOH}. Os resultados indicam uma diminuição de estruturas alifáticas funcionalizadas a partir dos 30 dias de compostagem, em favor de um predomínio de estruturas mais aromáticas nas amostras de composto mais maduros, com 60 e 90 dias de compostagem. Nestas condições, o processo de compostagem parece ocorrer a partir da transformação de fragmentos de carboidratos e de estruturas nitrogenadas durante os primeiros 30 dias de compostagem, presumivelmente, como fonte de alimentos para os microrganismos dada pela sua baixa relação C/N. A partir de 60 dias de compostagem as estruturas mais recalcitrantes com fragmentos aromáticos de ligninas permanecem predominantes, dada sua elevada relação C/N e por tanto menor acessibilidade dos microrganismos e enzimas a estes compostos químicos.

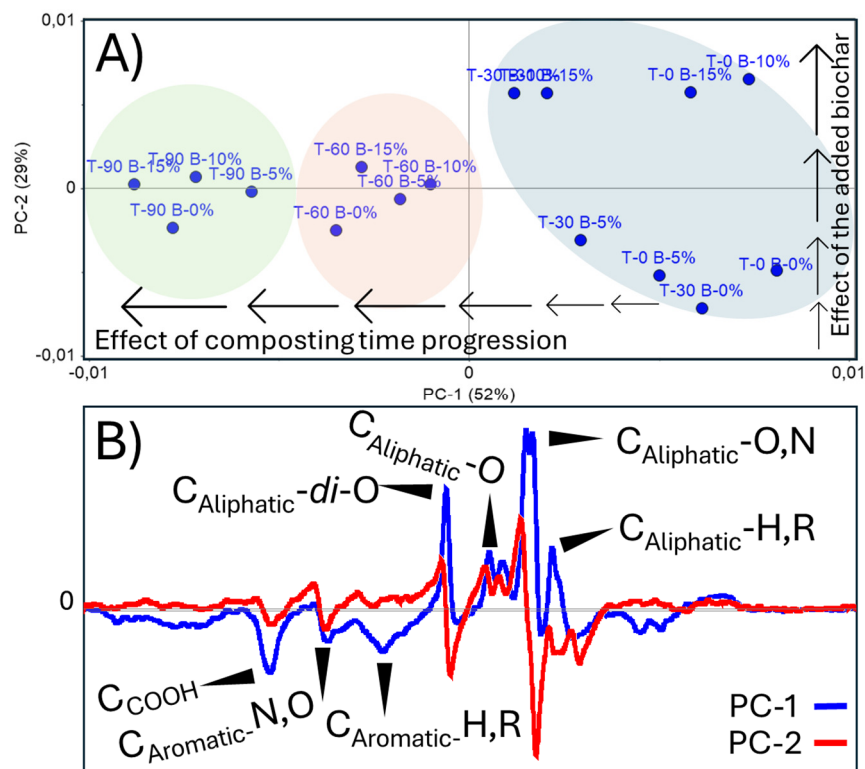


Figura 6. Análises de componentes principais realizado a partir do carregamento dos espectros puros (PCA- ^{13}C RMN CP/MAS) do composto enriquecido com diferentes quantidades de biocarvão coletado a diferentes tempos de compostagem. A) Scores. B) Loadings.

O efeito da quantidade adicionada de biocarvão pode ser explicada ao longo da PC-2 (29% da variância total explicada) (Figura 6A). A valores negativos da PC-2 no gráfico de scores se separaram as amostras de cama de aviário sem adição de biocarvão e com adição a 5%, em todos os tempos de compostagem. A valores positivos se separaram as amostras de cama de aviário que receberam maiores quantidades de biocarvão adicionado para o processo de compostagem (10% e 15%). O carregamento positivo da PC-2 apresenta, principalmente, estruturas de carbono alifáticas funcionalizadas ($C_{Alk}-O,N$; $C_{Alk}-O$ e $C_{Alk}-di-O$) (Figura 6B). O carregamento negativo da PC-2 apresenta, em maior intensidade, regiões de carbono alifático não funcionalizados e carbonos carboxílicos ($C_{Alk}-H,R$ e $C_{COOH}-H,R$, respectivamente), indicando estruturas de elevada hidrofobicidade, e carbonos aromáticos funcionalizados ($C_{Ar}-O$). Portanto, sugere-se que a adição de biocarvão na compostagem da cama de aviário contribui para a redução de estruturas de maior labilidade e, conseqüentemente, para a preservação de estruturas de maior recalcitrância e aromaticidade, favorecendo a eficiência do processo de compostagem. Wang et al. (2022), avaliando a compostagem de esterco suíno e palhada de arroz, demonstra que a adição de biocarvão na compostagem favorece o processo de degradação da matéria orgânica e a formação de substâncias húmicas. Outros autores, como Chen et al. (2017), Xiao et al. (2017), Jindo et al. (2016) e Kong et al. (2022) também evidenciam o efeito favorável do biocarvão acelerando o processo de compostagem associado ao aumento da atividade microbiana. A extensa área superficial, porosidade e quantidade de grupos funcionais característico do biocarvão fazem dele um material adequado para a otimização do processo de compostagem e qualidade final do composto (GODLEWSKA et al., 2017). Sanchez-Monedero et al. (2018) ainda complementam, indicando um efeito sinérgico do biocarvão com o processo de compostagem. Estes autores enfatizam que as propriedades físico-químicas do biocarvão são favoráveis para potencializar o processo de compostagem, enquanto o próprio biocarvão sofre

uma intensa oxidação levando a alterações na química de sua superfície e na interação com nutrientes e metais.

O padrão de agrupamento das amostras de composto obtida nos scores da PCA, indica que o tempo de compostagem e em menor intensidade a concentração de biocarvão adicionado são fatores determinantes na diferenciação das características estruturais do material compostado (Figura 6A). Contudo, o efeito predominante do tempo de compostagem nas alterações da estrutura do resíduo é esperado, uma vez que o tempo governa e protagoniza as alterações promovidas na compostagem.

4.3 Quantidade Relativa dos Tipos de Carbonos da Cama de Aviário com Diferentes Tt Tempos de Compostagem e Quantidades de Biocarvão Adicionado

A Figura 7 mostra as quantidades relativas de tipos de carbono presentes nas diferentes estruturas orgânicas nas amostras de composto de cama de aviário. A Figura 7A mostra a cama de aviário ainda no tempo zero de compostagem com diferentes quantidades de biocarvão adicionado. Sem o avanço do processo de compostagem, apenas as maiores quantidades de biocarvão, entre 10% e 15% fornecem ao material inicial entre 5-7% maior quantidade de carbonos aromáticos não funcionalizados e entre 1-2% a mais de carbonos aromáticos funcionalizados quando comparado com material inicial sem adição de biocarvão. Quando passados os primeiros 30 dias da compostagem, houve um aumento de carbonos alifáticos não funcionalizados ($C_{\text{Alifático}}-(H,R)$) no composto com adição de biochar entre 5-9% comparado com adição 0%. Neste tempo, uma diminuição entre 1-2% de estruturas do tipo $C_{\text{Alifático}}-(O,N)$ ocorre nas amostras com adição de 10%-15% ao composto comparado com 0%. As estruturas do tipo $C_{\text{Alifático}}-O$ diminuem no composto em até 5-11% para o composto com adição de biocarvão em comparação com o composto sem adição. Neste momento, estruturas do tipo $C_{\text{Alifático}}-di-O$ também diminuíram em até 1,5% para o composto com adição de biocarvão e contrariamente, as estruturas aromáticas do tipo $C_{\text{Aromático}}-(H,R)$ aumentaram em até 1,7% apenas no composto que recebeu maior quantidade de biocarvão (15%). Aos 30 dias de compostagem, o composto obtido com adição de 15% de biocarvão é 2,13% mais aromático quando comparado com o composto sem adição (Figura 7B).

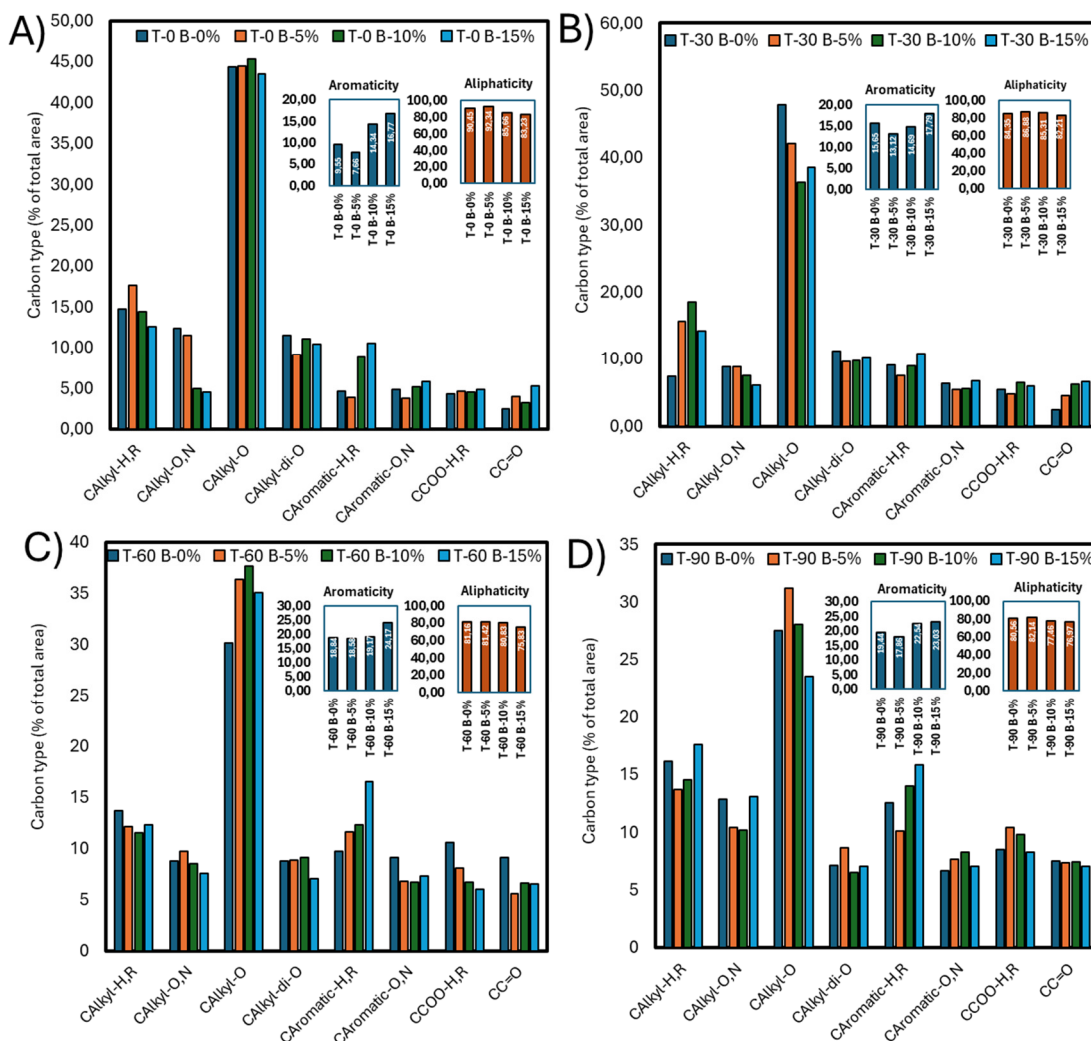


Figura 7. Quantidade relativa dos tipos de carbonos e propriedades de aromaticidade e alifaticidade presentes nos espectros e calculados mediante a integração das áreas em cada região. A) tempo zero de compostagem. B) 30 dias de compostagem. C) 60 dias de compostagem e D) 90 dias de compostagem.

A Figura 7C mostra a cama de aviário com 60 dias de compostagem com diferentes quantidades de biocarvão adicionado. Neste momento, houve uma diminuição dos fragmentos com elevada funcionalização nas amostras do composto que receberam quantidades diferentes de biocarvão. As estruturas do tipo $C_{Alifático}-(H,R)$, $C_{Aromático}-(O,N)$, $-CCOOH$ e $-CC=O$ diminuíram em 1,39%-2,14%; 1,83%-2,45%; 2,45%-4,55% e 2,5%-3,51% respectivamente quando comparado com o composto sem adição de biocarvão. No composto que recebeu a quantidade de 15% de biocarvão, as estruturas do tipo $C_{Alifático}-(O,N)$ e $C_{Alifático}-di-O$ diminuíram em 1,22% e 1,70% respectivamente. Por outro lado, as estruturas do tipo $C_{Alifático}-O$ e $C_{Aromático}-(H,R)$ aumentaram para todos os materiais que receberam biocarvão entre 4,98%-6,27% e 1,93%-6,79% respectivamente. A aromaticidade do composto que recebeu a maior quantidade de biocarvão adicionado aumentou em até 5,33%.

A Figura 7D mostra a cama de aviário com 90 dias de compostagem com diferentes quantidades de biocarvão adicionado. As amostras que receberam o biocarvão em quantidades de 5% e 10% mostraram uma diminuição de 1,66-2,51% e de 2,49-2,67% em quantidade para as estruturas $C_{Alifático}-(H,R)$ e $C_{Alifático}-(O,N)$ respectivamente. As amostras que receberam estas proporções também tiveram um aumento das estruturas $C_{Aromático}-(O,N)$ e $-CCOOH$ em quantidades de 1,0% e 1,87% quando comparado com o material sem adição. A maior

quantidade de biocarvão adicionada de 15% promoveu no material compostado um aumento de estruturas do tipo $C_{\text{Alifático}}\text{-(H,R)}$ e $C_{\text{Aromático}}\text{-(H,R)}$ em quantidades de 1,4% e 3,2%, respectivamente. O aumento da aromaticidade para os materiais compostados aos 90 dias foi de 3,10% e 3,59% nas quantidades adicionadas de 10% e 15% respectivamente.

O aumento da aromaticidade em amostras que receberam maiores quantidades de biocarvão pode ser explicado pela característica de superfície do biocarvão que favorece a sorção de substâncias húmicas, acelerando a formação de polímeros aromáticos (GODLEWSKA et al., 2017; NGUYEN et al., 2022; JINDO et al., 2016; WANG et al., 2014). A adição de biocarvão durante a compostagem promove aumento da estabilidade das substâncias húmicas através do aumento do caráter aromático da matéria orgânica formada durante o processo de compostagem, conforme demonstrado por Jindo et al. (2016).

4.4 Análises de Componentes Principais a Partir das Quantidades Relativas Calculadas nos Espectros ^{13}C RMN CP/MAS

A Figura 8 mostra a PCA realizada a partir das quantidades relativas calculadas nos espectros ^{13}C RMN CP/MAS (93% da variância total explicada). A valores negativos da PC-1 (76% da variância total explicada) se agruparam as amostras de cama de aviário não compostada e compostada por 30 dias e com as quantidades de biocarvão adicionadas de 5%, 10% e 15%. Todas as amostras se agruparam a valores negativos da PC-1 pela presença em estruturas $C_{\text{Alifático}}\text{-(H,R)}$, $C_{\text{Alifático}}\text{-(O,N)}$, $C_{\text{Alifático}}\text{-O}$ e $C_{\text{Alifático}}\text{-di-O}$, gerando a alifaticidade como propriedade química em comum. Contrariamente, a valores positivos da PC-1 foram agrupadas as amostras com tempos de compostagem de 60 e 90 dias de compostagem com e sem adição de biocarvão. Estas amostras apresentaram em comum estruturas aromáticas $C_{\text{Aromático}}\text{-(H,R)}$ e $C_{\text{Aromático}}\text{-(O,N)}$, assim como -CCOOH e -CC=O o que forneceu a propriedade de aromaticidade em comum para estas amostras. A PCA mostra que no tempo zero de compostagem assim como aos 30 dias, a adição da maior quantidade de biocarvão foi insuficiente para fornecer predomínio estrutural aromático, uma propriedade características dos tempos mais maduros da compostagem (60 e 90 dias).

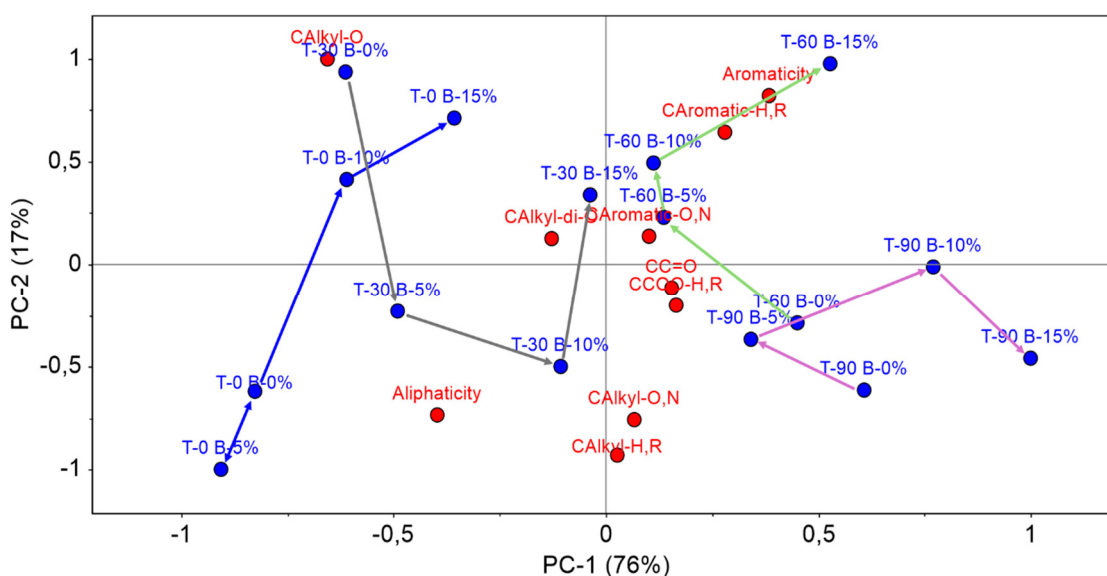


Figura 8. Análises de componentes principais realizado a partir das quantidades relativas calculadas nos espectros ^{13}C RMN CP/MAS.

4.5 Adsorção do Pb em Cama de Aviário com Diferentes Tempos de Compostagem e Quantidades de Biocarvão Adicionado

4.5.1 Tipos de isotermas

Na Figura 9 são representadas, graficamente, as isotermas de adsorção de Pb em cama de frango não compostada e compostada por 30, 60 e 90 dias, e a adsorção de Pb em biocarvão.

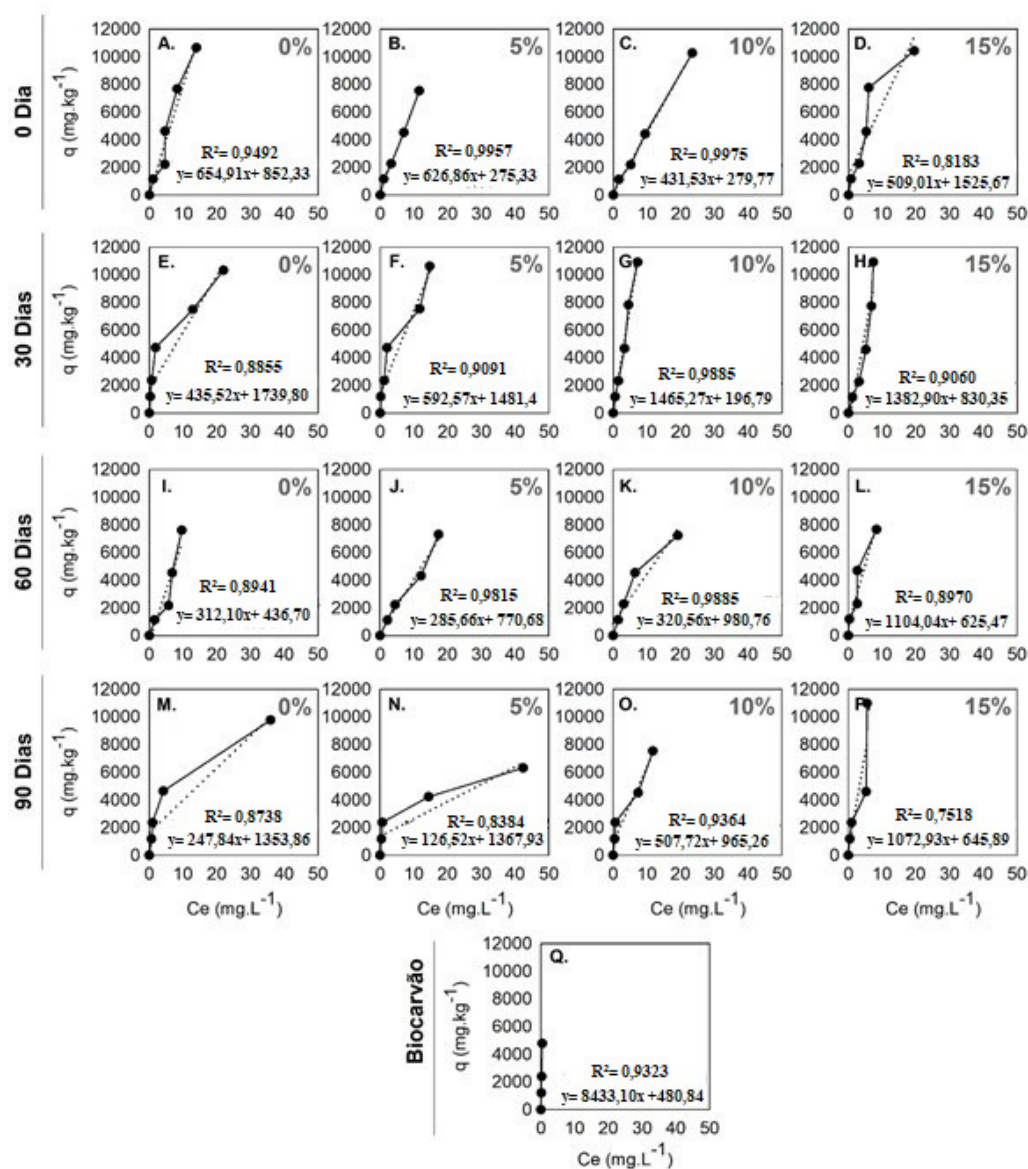


Figura 9. Dados experimentais observados e modelo Linear para adsorção de Pb em cama de frango não compostada sem adição de biocarvão (A), com adição de 5% (B), 10% (C), 15% (D); compostada por 30 dias sem adição de biocarvão (E), com adição de 5% (F), 10% (G), 15% (H); compostada por 60 dias sem adição de biocarvão (I), com adição de 5% (J), 10% (K), 15% (L); compostada por 90 dias sem adição de carvão (M), com adição de 5% (N), 10% (O), 15% (P); e Biocarvão puro (Q).

Observa-se na Figura 9 a formação de isotermas do tipo H (High affinity) na cama de frango não compostada (Figura 9A), compostada por 30 dias (Figura 9E) e compostada por 60

dias sem adição de biocarvão (Figura 9I). Essas isotermas são caracterizadas por possuírem uma inclinação muito acentuada em decorrência da elevada afinidade do adsorvente pelo adsorbato (SPOSITO, 2008). Entretanto, com o aumento do tempo de compostagem (90 dias (Figura 9M), sem adição de biocarvão, verifica-se uma alteração do tipo de isoterma, alterando do tipo H para o tipo C. As isotermas do tipo C (partição constante), de acordo com Sposito (2008) possuem um comportamento descrito por uma inclinação inicial que não sofre alterações ao decorrer do aumento da concentração do adsorbato, atingindo uma adsorção máxima (ALLEONI et al., 2009; MEURER et al., 2010; SPOSITO, 2008; SOUZA, 2021).

Ao observar a linha de tendência traçada nos gráficos apresentados na Figura 9 verifica-se que o coeficiente angular da cama fresca sem adição de biocarvão apresentou um valor de 654,91 (Figura 9A), entretanto com o tempo de compostagem esses valores sofreram redução: 30 dias foi de 435,52 (Figura 9E); 60 dias de 312,10 (Figura 9I) e de 90 dias 247,84 (Figura 9M). Esses resultados sugerem que com o aumento do tempo de compostagem ocorreu uma redução da afinidade do Pb pela cama de frango. Resultados semelhantes também foram observados por Souza (2021) e Figueira (2020) que apresentaram em seus estudos maiores valores de adsorção de Pb nos menores tempos de compostagem.

No entanto, quando são comparados os diferentes tempos de compostagem com adição de biocarvão, verifica-se com o aumento das doses de biocarvão uma maior tendência de formação de isotermas do tipo H. Esse tipo de isoterma representa uma elevadíssima afinidade do adsorbato pelo adsorvente, sendo observado o mesmo modelo de isoterma para adsorção de Pb no biocarvão puro. Nos tempos de 60 e 90 dias com adição de biocarvão na dose, principalmente, de 15%, os valores de coeficiente angular variaram entre 1104,04 a 1072,93, respectivamente. Esses resultados demonstram que a adição de biocarvão na cama de aviário compostada aumentou de forma expressiva a afinidade pelo Pb. Cui et al. (2020) observaram que a adição de biocarvão na concentração de 10% aos dejetos de suínos foi eficiente na imobilização de metais pesados, sendo capaz de reduzir a biodisponibilidade de Pb em, aproximadamente, 30%.

Foi realizado um teste de média com os valores dos coeficientes angulares obtidos das isotermas de adsorção da cama de aviário enriquecida com diferentes quantidades de biocarvão e coletada a diferentes tempos de compostagem. As médias foram comparadas através do teste de tukey a um nível de significância de 5%.

Observa-se que para a cama de aviário fresca (0D) não houve diferença significativa entre todas as doses de biocarvão (Tabela 1).

Com o aumento do tempo de compostagem, há uma redução do coeficiente angular, principalmente, nas doses de 0% (cama fresca) e de 5% de biocarvão. Entretanto, na dose de 10% houve aumento significativo aos 30 dias (1465,27) e posterior redução aos 60 e 90 dias de compostagem não diferindo, significativamente, do valor do coeficiente angular da cama fresca (431.53). Contudo, na dose de 15% houve um aumento muito expressivo e significativo aos 30 dias (1382.90), em relação a cama fresca (0D), se estabilizando até os 90 dias de compostagem (Tabela 1).

Tabela 1. Coeficiente angular das isotermas de adsorção da cama de aviário sem biocarvão (0%) e com adição de biocarvão (5%, 10% e 15%) durante 90 dias de compostagem.

Coeficiente Angular				
Dose (%)	Tempo de compostagem (dias)			
	0	30	60	90
0	654,91 Aa*	435,52 Ba*	312,10 Ba*	247,84 Ba*
5	626,86 Aa*	592,57 Ba*	285,66 Bab*	126,52 Bb*
10	431,53 Ab*	1465,27 Aa*	320,56 Bb*	507,72 Bb*
15	509,01 Ab*	1382,90 Aa*	1104,04 Aa*	1072,93 Aa*
Biocarvão	8433,1			

Médias seguidas por letras iguais, maiúsculas na coluna ou minúsculas na linha, não diferem entre si segundo teste de Tukey, com 5% de significância.

Ao se comparar os coeficientes angulares dos tratamentos, verifica-se um aumento significativo desses valores, principalmente, nas maiores doses de biocarvão, sendo mais marcante nos tempos de compostagem de: 30D; 60D, e 90D. O coeficiente angular do tempo 30 dias sem adição de biocarvão (435,52) é cerca de três vezes menor quando comparado com 30 dias com adição de 10% (1465,27) e de 15% de biocarvão (1382,90). Resultados mais expressivos podem ser observados nos tempos de 60 e 90 dias de compostagem. Verificaram-se aumentos significativos e elevados do coeficiente angular do composto quando se compara o composto sem adição de biocarvão (312,10) com a adição de 15% aos 60 dias de compostagem (1104,04), e também no tempo 90 dias sem biocarvão (247,84) comparado com adição de 15% (1072,93). O biocarvão puro apresentou o maior valor de coeficiente angular (8433,10), apresentando diferença significativa quando comparado com todos os outros tratamentos, demonstrando uma afinidade elevadíssima pelo Pb.

Conforme discutido, anteriormente, (Figuras 5, 6, 7 e 8), observou-se aumento da aromaticidade em amostras que receberam as maiores doses de biocarvão (10 e 15%) resultante, possivelmente, da característica de superfície do biocarvão que favoreceu a sorção de substâncias húmicas, acelerando a formação de polímeros e, conseqüentemente, a adsorção do Pb. A adição de biocarvão durante a compostagem promoveu aumento da estabilidade das substâncias húmicas através do aumento do caráter aromático da matéria orgânica formada durante o processo de compostagem. Verificou-se também que nas maiores doses de biocarvão (10 e 15%) e nos tempos mais avançados de compostagem (60 e 90 dias) aumento da quantidade de carbono aromáticos funcionalizados e carbonos carboxílicos na estrutura (SPACCINI e PICCOLO, 2008), evidenciando um aumento na funcionalidade da estrutura que propiciou, conseqüentemente, uma maior afinidade do Pb por essas estruturas de carbono.

Alguns autores (BEESLEY et al, 2011; TANG et al., 2018) consideram que os efeitos do biocarvão, provavelmente, se deve ao fato desse material possuir elevada CTC, superfície específica e densidade de grupamentos funcionais.

Essas características sugerem que o aumento da dose de biocarvão durante a compostagem promoveu aumento da afinidade do Pb pelo resíduo, dessa forma reduzindo a sua labilidade, o que influencia, diretamente, na mobilidade e biodisponibilidade desse elemento quando incorporado no solo.

4.5.2 Seleção do modelo de adsorção

Para seleção do melhor modelo que descreve a adsorção de Pb, em compostos de cama de aviário obtidos em diferentes tempos de compostagem (cama fresca, 30, 60 e 90 dias de compostagem) e com adição de doses de biocarvão (0, 5, 10 e 15%), foram utilizados como critérios os valores de R^2 , AICc, AICw e $\Delta AICc$ calculados para oito modelos de isothermas através do software IsoFit versão 1.2 (Tabelas 2, 3, 4, 5 e 6).

Tabela 2. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para a cama de frango não compostada (fresca) com a adição de biocarvão.

Teor de biocarvão		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
0%	R ²	0,912	0,928	0,928	0,936	0,946	0,934	0,912	0,948
	AICc	95,347	78,330	98,345	77,703	97,130	97,130	74,106	96,636
	ΔAICc	21,241	4,225	24,239	3,597	23,024	23,761	0,000	22,530
5%	R ²	0,997	0,995	0,995	0,994	0,990	0,996	0,997	0,995
	AICc	81,699	58,229	-	59,354	-	59,495	47,881	-
	ΔAICc	33,818	10,348	-	11,473	-	11,614	0,000	-
10%	R ²	0,993	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,993	0,995
	AICc	82,586	61,082	-	60,918	-	-	51,576	-
	ΔAICc	31,009	9,506	-	9,342	-	-	0,000	-
15%	R ²	0,795	0,861	0,861	0,892	0,927	0,874	0,795	0,924
	AICc	95,43	81,62	81,62	80,38	98,53	101,11	79,54	98,65
	ΔAICc	15,893	2,081	2,081	0,840	18,988	21,573	0,000	19,116

* Valores representados por ‘-’ indicam que os modelos calculados não apresentaram sensibilidade dos parâmetros.

Tabela 3. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para a cama de frango compostada por 30 dias com a adição de biocarvão.

Teor de biocarvão		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
0%	R ²	0,948	0,983	0,984	0,957	0,980	0,993	0,948	0,980
	AICc	95,251	70,938	90,780	76,049	91,627	86,240	77,971	91,672
	ΔAICc	24,313	0,000	19,842	5,110	20,689	15,301	7,033	20,734
5%	R ²	0,923	0,942	0,944	0,927	0,938	0,949	0,923	0,939
	AICc	95,717	77,160	97,037	78,624	97,515	96,526	77,888	97,445
	ΔAICc	18,556	0,000	19,877	1,464	20,354	19,366	0,728	20,284
10%	R ²	0,985	0,985	0,985	0,984	0,988	0,982	0,985	0,985
	AICc	96,869	70,835	90,835	71,097	90,966	92,039	64,168	90,837
	ΔAICc	32,701	6,667	26,667	6,929	26,798	27,871	0,000	26,670
15%	R ²	0,828	0,829	0,829	0,827	0,921	0,829	0,829	0,829
	AICc	96,758	84,473	104,473	84,514	99,208	80,397	77,807	84,473
	ΔAICc	18,951	6,667	26,667	6,708	21,401	2,591	0,000	6,667

* Valores representados por ‘-’ indicam que os modelos calculados não apresentaram sensibilidade dos parâmetros.

Tabela 4. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para a cama de frango compostada por 60 dias com a adição de biocarvão.

Teor de biocarvão		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
0%	R ²	0,986	0,991	0,991	0,992	0,992	0,990	0,986	0,993
	AICc	81,414	62,385	-	62,121	-	-	56,201	-
	ΔAICc	25,213	6,184	-	5,920	-	-	0,000	-
5%	R ²	0,959	0,959	0,959	0,960	0,961	0,960	0,959	0,960
	AICc	93,054	75,102	95,103	74,994	94,890	95,017	68,690	95,011
	ΔAICc	24,364	6,412	26,413	6,303	26,199	26,326	0,000	26,321
10%	R ²	0,890	0,954	0,955	0,989	0,998	0,989	0,889	1,000
	AICc	80,151	65,679	-	60,393	-	60,393	61,584	-
	ΔAICc	18,567	4,095	-	0,000	-	0,000	1,192	-
15%	R ²	0,803	0,803	0,803	0,802	0,873	0,803	0,803	0,803
	AICc	85,30	75,75	-	75,79	-	-	63,75	-
	ΔAICc	21,548	12,000	-	12,038	-	-	0,000	-

* Valores representados por ‘-’ indicam que os modelos calculados não apresentaram sensibilidade dos parâmetros.

Tabela 5. Escolha do modelo de isotermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para a cama de frango compostada por 90 dias com a adição de biocarvão.

Teor de biocarvão		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
0%	R ²	0,968	0,983	0,986	0,963	0,980	0,987	0,968	0,974
	AICc	80,943	64,557	-	69,801	-	-	62,829	-
	ΔAICc	18,115	1,728	-	6,972	-	-	0,000	-
5%	R ²	0,904	0,938	0,942	0,839	0,931	0,934	0,903	0,918
	AICc	75,993	65,479	-	69,401	-	-	62,963	-
	ΔAICc	13,031	2,517	-	6,438	-	-	0,000	-
10%	R ²	0,957	0,921	0,927	0,855	0,915	0,957	0,957	0,912
	AICc	81,788	68,208	-	70,663	-	-	59,807	-
	ΔAICc	21,981	8,400	-	10,856	-	-	0,000	-
15%	R ²	0,970	0,959	0,959	0,969	0,953	0,971	0,971	0,971
	AICc	84,54	69,67	-	70,04	-	58,02	58,02	-
	ΔAICc	26,517	11,647	-	12,020	-	0,000	0,000	-

* Valores representados por ‘-’ indicam que os modelos calculados não apresentaram sensibilidade dos parâmetros.

Tabela 6. Escolha do modelo de isothermas de adsorção do Pb dado pelo IsoFit para o biocarvão puro.

Teor de biocarvão		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
Biocarvão Puro	R ²	0,732	0,908	0,908	0,943	0,930	0,943	0,732	0,978
	AICc	82,134	68,709	68,709	68,132	-	68,132	66,893	-
	ΔAICc	15,241	1,815	1,815	1,239	-	1,239	0,000	-

* Valores representados por ‘-’ indicam que os modelos calculados não apresentaram sensibilidade dos parâmetros.

Para todos os tratamentos (combinação do tempo de compostagem e dose de biocarvão), observa-se que os valores do coeficiente de determinação (R^2), obtidos para os oito modelos de isothermas calculados pelo software IsoFit, foram elevados e também apresentaram uma pequena variação. De acordo com Coutinho et al. (2020) e Souza (2021), quando os valores de R^2 são muito próximos, esse coeficiente não representa um bom critério para realizar a seleção do modelo de adsorção. Dessa forma, o parâmetro utilizado para realizar a seleção do modelo que melhor descreve a adsorção de Pb em cama de frango compostada em diferentes tempos com adição de doses de biocarvão foi o Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc). De acordo com Burnham e Anderson (2004), o modelo de isoterma que apresentar o menor valor de AICc é considerado como o mais adequado para descrever a adsorção dos metais. Esse critério é uma medida de aproximação entre o modelo real e o modelo calculado, portanto o menor valor de AICc está associado a uma maior aproximação ao modelo real.

A partir dos valores de AICc calculados para cada modelo de isoterma de adsorção de Pb (Tabelas 2, 3, 4, 5 e 6) obtidos nos diferentes tempos de compostagem com adição de doses crescentes de biocarvão, observou-se que o modelo que melhor se ajustou para maioria dos tratamentos avaliados foi o modelo Linear por apresentar os menores valores de AICc. Apenas nos tratamentos de 60 dias de compostagem com adição de 10% de biocarvão (60D-10%), 30 dias de compostagem sem adição de biocarvão (30D-0%) e com adição de 5% de biocarvão (30D-5%), os modelos de Langmuir, para 60D-10%, e Freundlich, para 30D-0% e 30D-5% foram os que apresentaram os menores valores de AICc.

Posteriormente, foi utilizado o critério complementare ΔAIC . A partir dos valores de ΔAIC verifica-se que os tratamentos 30D-5% e 60D-10% também se ajustaram ao modelo linear por possuir valor de ΔAIC inferior a 2. Portanto, através da avaliação dos critérios apresentados nas tabelas 2, 3, 4, 5 e 6, o modelo linear foi o que apresentou melhor ajuste. Segundo Alleoni et al., (2009) este modelo é matematicamente mais simples e de fácil medição. Esse modelo sugere elevada afinidade da cama de frango fresca e compostada com adição de diferentes doses de biocarvão ao Pb (RODRIGUES et al., 2017; SOUZA, 2021).

4.5.3 Parâmetros de isothermas de adsorção de Pb

Na Tabela 7 são apresentados os valores de coeficiente de distribuição (Kd), gerados pelo IsoFit, com base no modelo linear selecionado para o estudo de adsorção de Pb em função do tempo de compostagem da cama de frango (0, 30, 60 e 90 dias) e doses de biocarvão (5%, 10% e 15%).

Tabela 7. Valores de coeficiente de distribuição (Kd) da cama de aviário sem biocarvão (0%) e com adição de biocarvão (5%, 10% e 15%) durante 90 dias de compostagem.

Dose (%)	Kd			
	Tempo de compostagem (dias)			
	0	30	60	90
0	677,19 Aa ^{NS}	542,31 Ba ^{NS}	331,43 Bb ^{NS}	293,98 BCb ^{NS}
5	655,30 Aab ^{NS}	714,71 Ba ^{NS}	309,08 Bbc ^{NS}	166,14 Cc*
10	444,45 Ab ^{NS}	1502,92 Aa*	383,73 Bb ^{NS}	601,88 Ba ^{NS}
15	624,46 Ab ^{NS}	1233,90 Aa*	1173,56 Aa*	1142,81 Aa*
Biocarvão	621,41			

*Médias seguidas por letras iguais, maiúsculas na coluna ou minúsculas na linha, não diferem entre si segundo teste de Tukey, com 5% de significância

Para o modelo Linear, o parâmetro gerado é o coeficiente de distribuição (K_d). O valor desse coeficiente representa a fração da quantidade adsorvida do metal que pode ser removida da solução (ALLEONI et al., 2009; PADILLA et al., 2024; SOUZA, 2021). Dessa forma, os menores valores de K_d demonstram uma menor capacidade do material adsorver o metal e valores maiores de K_d representam uma maior capacidade de adsorver o metal.

De uma maneira geral, os valores de K_d obtidos em função do tempo de compostagem e dose de biocarvão (Tabela 7) tiveram a mesma tendência verificada para os valores de coeficiente angular das retas obtidas das isotermas de adsorção, conforme apresentado anteriormente (Tabela 1).

Quando se avalia os valores de K_d com o tempo de compostagem na ausência de biocarvão (dose 0) e com adição de apenas 5% verifica-se uma tendência de redução significativa dos valores de K_d , demonstrando que ocorreu, claramente, durante o avanço do tempo de compostagem, uma redução da adsorção do Pb nessas duas doses (0 e 5%). O valor de K_d de Pb na cama de aviário não compostada (fresca) foi de 677,19 enquanto no tempo de 90 dias de compostagem foi de 293,98 correspondendo apenas a 43% do valor observado para a cama fresca. Com adição de 5% a tendência observada foi semelhante, onde o valor de K_d da cama fresca foi de 655,30 e com 90 dias de compostagem de 166,14, correspondendo a uma redução de cerca de 75% do valor de K_d inicial (Tabela 7).

Entretanto, para as doses de 10 e 15% de biocarvão houve um incremento significativo dos valores de K_d com o tempo de compostagem, principalmente, na dose de 15%. Nessa dose, o valor de K_d da cama não compostada foi de 624,46 e, praticamente, dobrou (1233,90) com 30 dias de compostagem se estabilizando nesse patamar mais elevado aos 60 dias (1173,56) se estendendo até os 90 dias de compostagem (1142,81).

Com exceção da cama não compostada (tempo zero), para todos os tempos de compostagem (30; 60 e 90 dias) observa-se aumento significativo dos valores de K_d em função da dose de biocarvão, principalmente, nas proporções de 10 e 15%. Com 30 dias de compostagem, na ausência de biocarvão o K_d era de 542,31, contudo nas doses de 10% e 15% os valores encontrados são cerca de 3 vezes superiores, sendo de 1502,92 e 1233,90, respectivamente. Com 60 dias de compostagem, o K_d na ausência de biocarvão (dose 0) foi de 331,43 e de 15% de 1173,56, sendo também cerca de 3 vezes superior. Resultados semelhantes foram também encontrados aos 90 dias de compostagem nas doses de 10 e 15% de biocarvão.

Esses resultados podem pelo menos, parcialmente, serem explicados pelos dados apresentados nas Figuras 5 e 6 dos espectros de ^{13}C RMN em estado sólido da cama de aviário enriquecida com diferentes quantidades de biocarvão e coletada a diferentes tempos de compostagem. As razões para a redução dos valores de K_d ao longo do tempo de compostagem na ausência de biocarvão (dose 0) e na dose de 5% podem ser entendidos pelos resultados obtidos de PCA apresentados e discutidos na figuras 6A e 6B. Verificou-se na PC2 que as amostras de cama de aviário sem adição de biocarvão e com adição a 5%, em todos os tempos de compostagem, se separaram daquelas que receberam 10 e 15% de biocarvão, demonstrando, claramente, características estruturais das cadeias de carbono distintas associadas a adição de biocarvão que, possivelmente, interferiram na adsorção de Pb, logo nos valores de K_d . Nas amostras que não receberam biocarvão e as que receberam 5%, com o tempo de compostagem há um incremento de estruturas de carbono alifáticas não funcionalizadas, podendo ser C de -CH₃ terminal de cadeias alifáticas de polipeptídeos e/ou CH₂ pertencentes à compostos lipídicos, ceras vegetais, ácidos graxos (Figura 5). Contudo, as amostras de cama de aviário que receberam maiores quantidades de biocarvão adicionado no processo de compostagem (10% e 15%) apresentaram, em maior intensidade, regiões de carbonos carboxílicos (COOH-H,R), e carbonos aromáticos funcionalizados (C_{Ar}-O), evidenciando um aumento na funcionalidade da estrutura e elevada aromaticidade (Figura 5). Esse aumento na funcionalidade da estrutura nos tempos mais avançados de compostagem associado a maiores doses de biocarvão favoreceu a

formação de complexos mais estáveis de Pb nessas estruturas que justificaria os aumentos expressivos de Kd de Pb observados nesses tratamentos (Tabela 7).

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram, de forma inequívoca, que a adição de biocarvão no processo de compostagem da cama de aviário promove uma redução expressiva de estruturas de alto grau de alifaticidade e de maior labilidade e, conseqüentemente, favorece a preservação de estruturas de maior recalcitrância e aromaticidade, favorecendo a adsorção do Pb. Wang et al. (2022), avaliando a compostagem de esterco suíno e palhada de arroz, demonstraram que a adição de biocarvão na compostagem favoreceu o processo de degradação da matéria orgânica e a formação de substâncias húmicas. A ampla superfície específica e quantidade de grupos funcionais característico do biocarvão fazem dele um material adequado para a otimização do processo de compostagem e qualidade final do composto (GODLEWSKA et al., 2017). Sanchez-Monedero et al. (2018) ainda complementam, indicando um efeito sinérgico do biocarvão com o processo de compostagem. Estes autores enfatizam que as propriedades físico-químicas do biocarvão são favoráveis para potencializar o processo de compostagem, enquanto o próprio biocarvão sofre uma intensa oxidação levando à alterações na química de sua superfície e na interação com nutrientes e metais como o Pb.

Esses resultados demonstram que adição de biocarvão, principalmente, nas doses de 10 e 15% provocou um incremento expressivo e significativo nos valores de Kd a partir de 30 dias de compostagem, resultando em ganho de afinidade do metal pelo composto, demonstrando que a adição desse material a cama de frango durante a compostagem é uma excelente opção para promover a adsorção de Pb. O que impactará quando aplicado no solo em uma redução da mobilidade e biodisponibilidade desse elemento, reduzindo assim os riscos de entrada na cadeia trófica e na produção de alimentos contaminados.

4.5.4 Interações entre o Pb e os tipos de carbono presentes na cama de aviário durante as transformações aeróbicas da MO

Com a finalidade de avaliar a influência da característica estrutural da cama de aviário na adsorção de Pb, foi realizada uma análise de componentes principais (ACP) da informação estrutural obtida pela espectroscopia ^{13}C NMR CP MAS com parâmetros de adsorção (Kd) obtidos da cama de frango não compostada (fresca) e compostada por 30, 60 e 90 dias (Figuras 10A, 10B, 10C e 10D, respectivamente) enriquecida com doses de biocarvão (5, 10 e 15%).

Observa-se na ACP que relaciona os parâmetros de adsorção do Pb (Kd e coeficiente angular da isoterma de adsorção do Pb) com as características estruturais da cama de aviário não compostada (fresca) com adição de doses de biocarvão (Figura 10A) que a PC1 (58,11% do total da variância explicada) separou as amostras com menores teores de biocarvão (0% e 5%) daquelas com maiores teores de biocarvão (10% e 15%). As amostras não compostadas com menores teores de biocarvão apresentaram propriedades mais alifáticas e lábeis pela presença de estruturas de carbono alifático ($\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$; $\text{C}_{\text{Alk-O}}$; $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$). Verifica-se que os parâmetros de adsorção do Pb, capacidade de adsorção do Pb (Kd e Ang), estão diretamente relacionados com estas estruturas. O mesmo comportamento foi observado por Souza (2021), considerando a compostagem da cama de aviário por um período de até 120 dias sem a adição de biocarvão. Souza (2021) demonstrou que, considerando todo o período de compostagem da cama de aviário por 120 dias, sem a adição do biocarvão, que o Pb apresentou maior afinidade por estruturas mais alifáticas e funcionalizadas da matéria orgânica. Contudo, observa-se nas Figuras 10B, 10C e 10D que a adição de biocarvão na compostagem, alterou o padrão adsortivo do Pb às estruturas de carbono aos 30, 60 e 90 dias de compostagem, respectivamente. Conforme exposto, anteriormente, a adição de biocarvão durante a compostagem contribuiu para a preservação e aumento relativo de estruturas de maior recalcitrância, aromaticidade e funcionalidade.

Verifica-se que, durante o processo de compostagem com a adição de biocarvão, até os 60 dias de compostagem (Figura 10C), a capacidade de adsorção do Pb passa a apresentar maior afinidade com estruturas aromáticas funcionalizadas da matéria orgânica. Ao final do processo de compostagem, aos 90 dias (Figura 10D), observa-se que todos os parâmetros de adsorção do Pb estão, intimamente, relacionados com estruturas aromáticas funcionalizadas que são favorecidas pela evolução estrutural com a adição de biocarvão na compostagem. Conforme apresentado e discutido na Figura 5, o incremento da região entorno de 150-170 ppm com a adição de biocarvão e o tempo de compostagem indica o aumento de carbono aromáticos funcionalizados e carbonos carboxílicos na estrutura (SPACCINI e PICCOLO, 2008), evidenciando um aumento na funcionalidade da estrutura, e que, possivelmente, explicaria o aumento dos valores de K_d com o tempo de compostagem e doses de biocarvão. Estes resultados sugerem que a adição de biocarvão durante a compostagem da cama de aviário apresenta uma propriedade sinérgica que, além de acrescentar as próprias características estruturais típicas do biocarvão na cama de aviário, atua ativamente nas transformações da matéria orgânica durante o processo, como favorecendo a sorção de substâncias húmicas, acelerando a formação de polímeros aromáticos funcionalizados na superfície e aumentando o caráter aromático da matéria orgânica formada. Durante estas transformações, o Pb que inicialmente, apresentava maior afinidade por estruturas alifáticas oxigenadas, associam-se com estruturas mais aromáticas funcionalizadas que são polimerizadas durante a humificação da matéria orgânica. Assim, contribuindo para a redução de formas mais lábeis desse metal com a adição do biocarvão durante a compostagem.

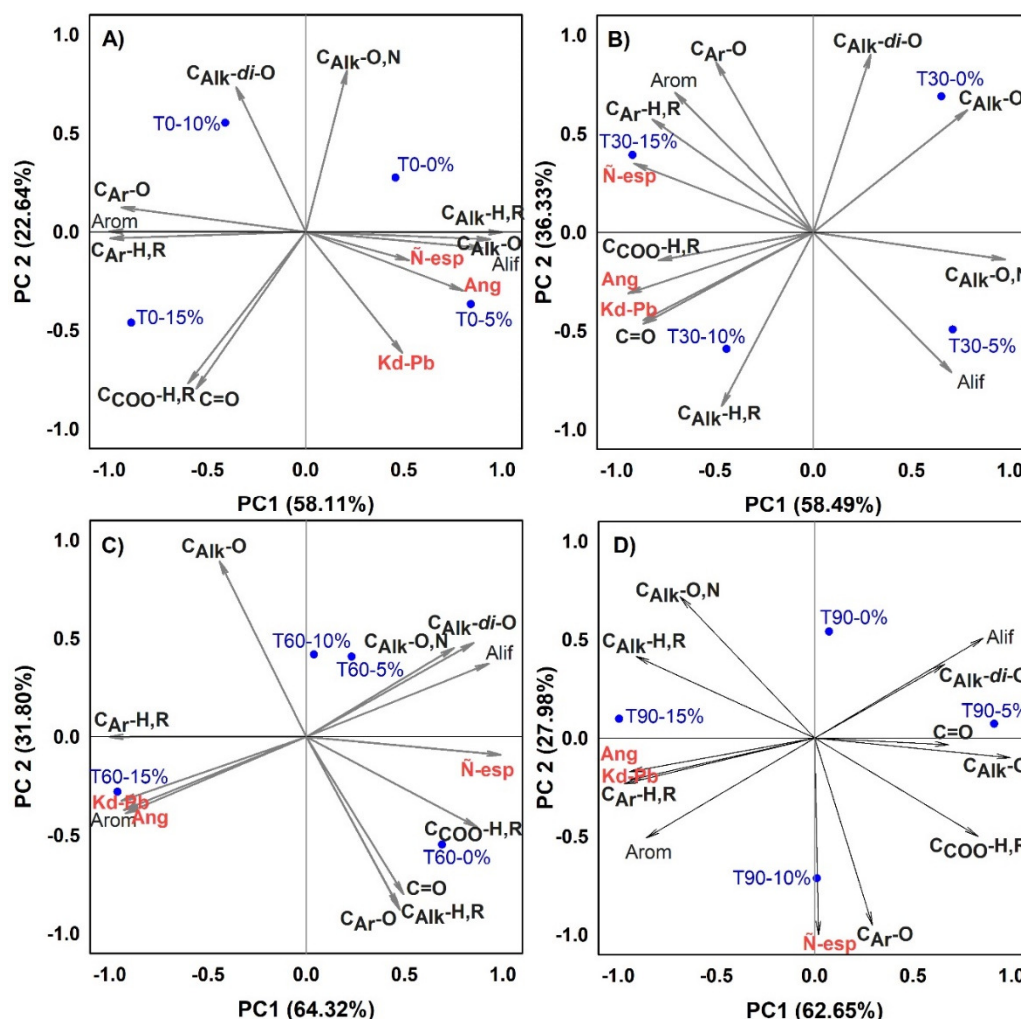


Figura 6. Análises de componentes principais realizado a partir das quantidades relativas calculadas nos espectros ^{13}C RMN CP/MAS (Kd: Coeficiente de distribuição; $\tilde{\text{N}}\text{-esp}$; Porcentagem de Pb adsorvido de forma não específica; Ang: coeficiente angular da isoterma de adsorção do Pb). Deixar claro o que significa cada figura

4.5.5 Tipos de ligações estabelecidas entre o Pb e a cama de frango

A Tabela 8 apresenta a percentagem (%) de Pb adsorvido de forma específica e não específica, respectivamente, na cama de frango não compostada e compostada por 30, 60 e 90 dias, com adição de doses de biocarvão: 0, 5, 10 e 15%.

Observa-se que para todos os tratamentos, a adsorção específica foi superior a 97%, para todos os tratamentos (Tabela 8), o que sugere que há predominância na formação de complexos de esfera interna entre o Pb e os diferentes compostos formados durante a compostagem da cama de frango enriquecida com doses de biocarvão. Os complexos de esfera interna não possuem moléculas de água interpostas entre o adsorbato e adsorvente, formando ligações estáveis que dificultam a reversibilidade de acordo com Sparks et al. (2019). O Pb é um metal de transição e participa na tabela periódica de um grupo onde a maioria dos elementos possuem orbitais "d" não completos, favorecendo o compartilhamento de elétrons, logo a formação de ligações covalentes. As substâncias húmicas formadas a partir da compostagem da cama de frango enriquecida com doses de biocarvão apresenta uma superfície rica em grupamentos aromáticos funcionais que aumentou com o tempo de compostagem e dose de biocarvão (Figura

5), dessa forma favorecendo a formação de complexos de esfera interna, formados a partir de ligações covalentes entre os grupamentos funcionais da superfície de diferentes compostos e o Pb. Atrelado a isso, o biocarvão é um material que também possui características de elevada superfície específica, ampla densidade de grupamentos funcionais e CTC que auxiliam na complexação do Pb.

Embora todos os tratamentos tenham apresentado esse tipo de ligação química, ao avaliar os resultados referentes ao Kd, é possível observar que os maiores valores de Kd foram encontrados nos tratamentos onde há o efeito do tempo de compostagem associado a adição de maiores doses de biocarvão, demonstrando a eficácia do composto formado a partir desses dois materiais. Portanto, a cama de frango com adição do biocarvão possui potencial para remediação de Pb uma vez que forma ligações de alta energia e estabilidade são capazes de reduzir a mobilidade e biodisponibilidade desse metal (SILVEIRA e ALLEONI, 2003; SPARKS, 1995; SOUZA, 2021).

Tabela 8. Porcentagem de adsorção específica de Pb na cama de aviário sem biocarvão (0%) e com adição de biocarvão (5%, 10% e 15%) durante 90 dias de compostagem.

Dose (%)	Adsorção Específica			
	Tempo de compostagem (dias)			
	0	30	60	90
0	98,45 Ab ^{NS}	98,81 Aa*	98,08 Bc ^{NS}	98,41 Ab ^{NS}
5	97,89 Bc ^{NS}	98,93 Aa*	98,24 ABb ^{NS}	98,34 Ab ^{NS}
10	98,15 ABb ^{NS}	98,67 Aa*	98,24 ABb ^{NS}	98,20 Ab ^{NS}
15	98,42 Aa ^{NS}	98,20 Ba ^{NS}	98,47 Aa ^{NS}	98,35 Aa ^{NS}
Biocarvão	98,15			

*Médias seguidas por letras iguais, maiúsculas na coluna ou minúsculas na linha, não diferem entre si segundo teste de Tukey, com 5% de significância.

4.6 Caracterização da Superfície de Adsorção do Composto Através de MEV

A cama de aviário possui características estruturais que influenciam nas interações com metais pesados, sendo utilizada como bioissorvente. Na Figura 11, é representada a caracterização morfológica da superfície da cama de frango não compostada (A), compostada por 30 (B), 60 (C) e 90 dias (D), com adição de Pb na maior concentração (280 mg L⁻¹), sendo determinada por imagens de MEV.

Ao observar a Figura 10, é possível notar que a cama de aviário não compostada apresentou maior adsorção em sua superfície quando comparada com os demais tempos de compostagem, como discutido anteriormente (Tabela 7). O padrão irregular e superfície heterogênea observados nas imagens de MEV corroboram com o modelo de adsorção ajustado para Pb na cama de aviário (Tabelas 2, 3, 4 e 5). Souza (2021) também observou resultados similares obtendo maior adsorção na superfície da cama de frango não compostada quando comparada com os demais tempos de compostagem.

A Figura 12 representa a caracterização morfológica da cama de aviário compostada por 30 dias sem adição de carvão (A), com adição de 5 (B), 10 (C) e 15% (D). Verifica-se que com o aumento da dose de biocarvão, há maior acúmulo do metal na superfície do composto, representando maior adsorção como demonstrado pelo Kd na Tabela 7 e através do coeficiente angular discutido na Tabela 1.

Na Figura 13 é apresentado o MEV da cama de aviário compostada por 60 dias sem adição de biocarvão (A), com adição de 5 (B), 10 (C) e 15% (D). É possível observar resultados

similares ao tempo de 30 dias, onde a maior adsorção de Pb ocorre nas maiores doses de biocarvão, tendo efeito mais marcante na dose de 15%.

O maior acúmulo do metal na superfície para ambos os tempos de compostagem ocorreu nas maiores doses de biocarvão, corroborando com os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 7. O biocarvão possui propriedades físicas e químicas que são de grande relevância para os processos de sorção de metais (ZHAO et al, 2019). Devido a essas propriedades, vem sendo amplamente utilizado para promover o aumento da adsorção desses elementos em biossorventes.

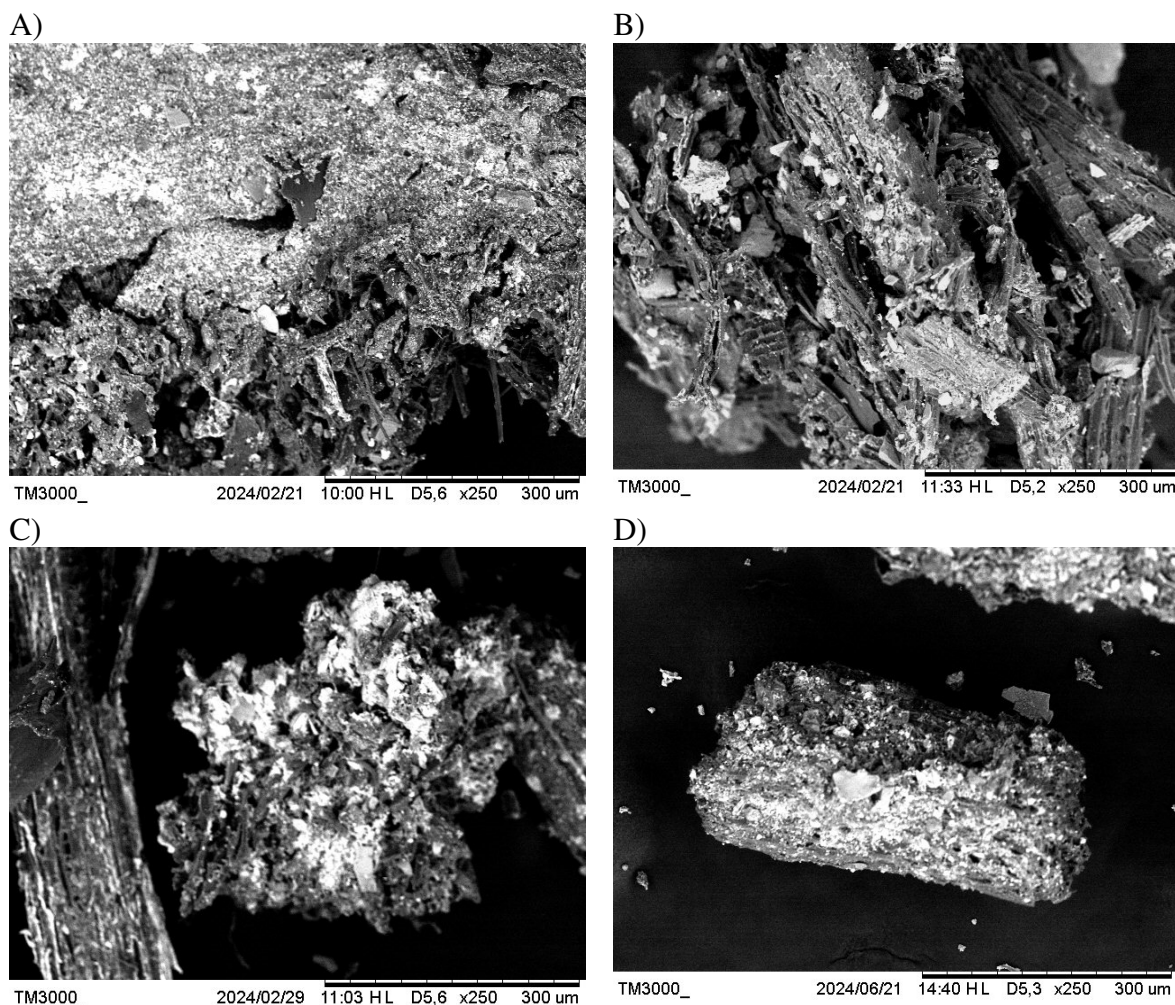
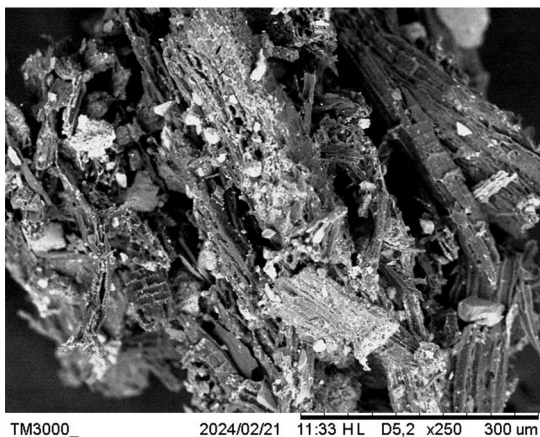
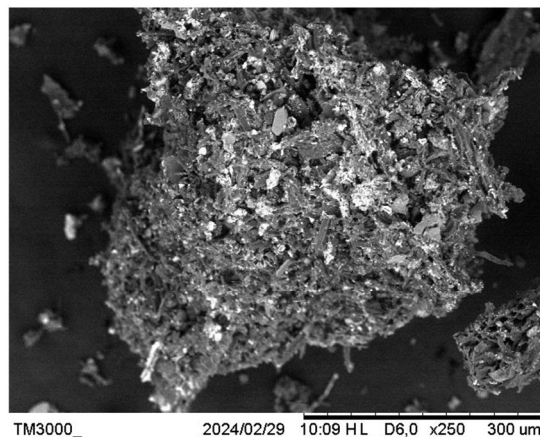


Figura 7. MEV Pb em cama de aviário não compostada (A), compostada por 30 (B), 60 (C) e 90 dias (D) tratada com 280 mg L⁻¹ de solução de Pb.

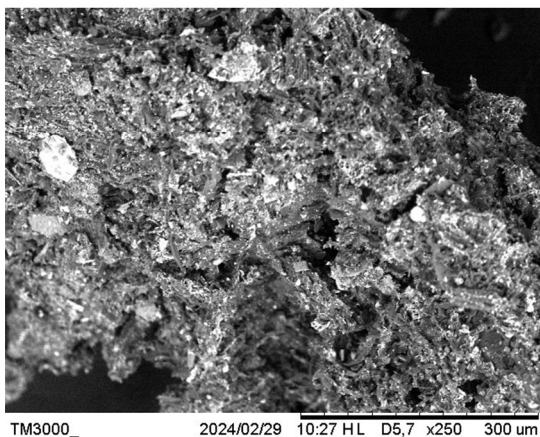
A)



B)



C)



D)

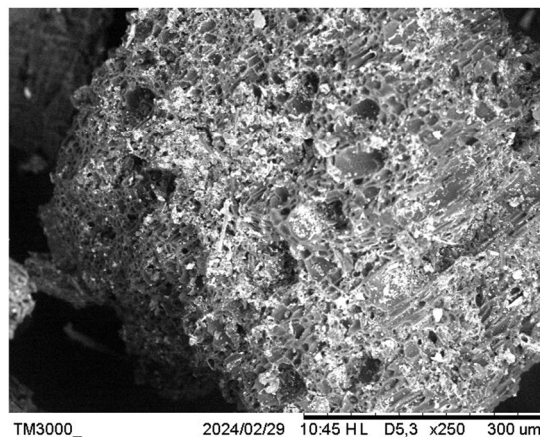
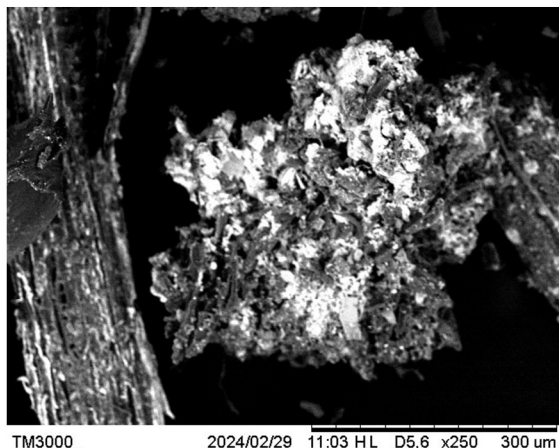
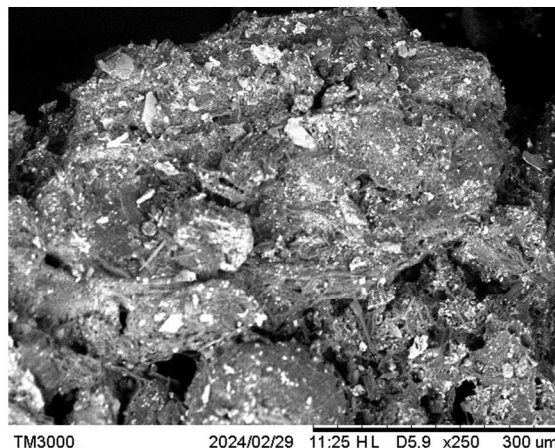


Figura 8. MEV Pb em cama de aviário compostada por 30 dias sem adição de biocarvão (A), com adição de 5 (B), 10 (C) e 15% (D) tratada com 280 mg L^{-1} de solução de Pb.

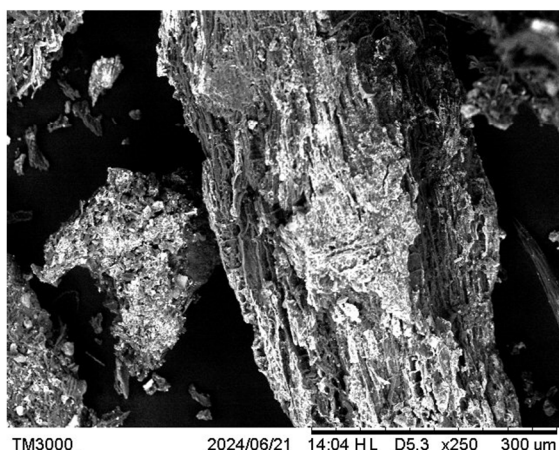
A)



B)



C)



D)

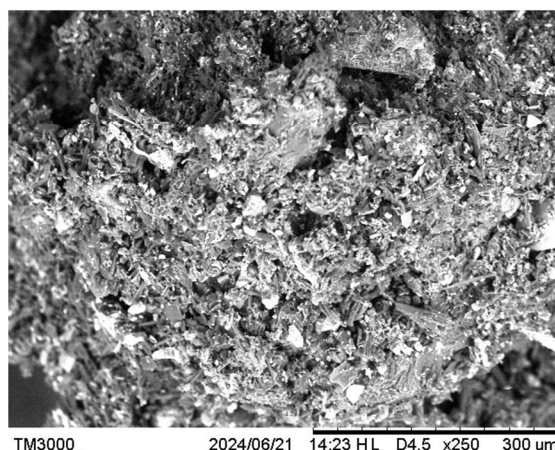


Figura 9. MEV Pb em cama de aviário compostada por 60 dias sem adição de biocarvão (A), com adição de 5 (B), 10 (C) e 15% (D) tratada com 280 mg L^{-1} de solução de Pb.

Dessa forma é possível concluir que as características estruturais da cama de aviário não compostada favorecem a adsorção de Pb em relação a cama de frango compostada por 30, 60 e 90 dias, onde ocorre redução do Kd e coeficiente angular. Entretanto, as mudanças estruturais promovidas ao decorrer da compostagem, atreladas a adição de biocarvão influenciam em características físicas e químicas que auxiliam o processo de adsorção de Pb, aumentando significativamente. Sendo assim, o uso do biocarvão influenciou de forma significativa na adsorção de Pb no composto, demonstrando seu potencial junto a cama de frango para imobilizar e reter o elemento.

5. CONCLUSÕES

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, para todos os tratamentos, foi o linear.

Nos tratamentos sem adição de biocarvão, as alterações estruturais promovidas, durante o tempo de compostagem, reduziram o coeficiente de distribuição (K_d), demonstrando uma redução da adsorção de Pb pelo incremento de estruturas de carbono aromáticos que apresentam uma menor afinidade pelo Pb.

A adição de biocarvão nas maiores doses (10 e 15%) determinou um incremento dos valores de K_d com o tempo de compostagem em decorrência da maior intensidade de carbonos carboxílicos, e carbonos aromáticos funcionalizados, evidenciando um aumento na funcionalidade da estrutura e elevada aromaticidade e, conseqüentemente, aumento na adsorção de chumbo.

Os resultados obtidos mostram, de forma inequívoca, que a adição de biocarvão no processo de compostagem da cama de aviário promove a redução expressiva de estruturas de alto grau de alifaticidade e de maior labilidade e, conseqüentemente, favorece a preservação de estruturas de maior recalcitrância e aromaticidade, favorecendo a adsorção do Pb.

O uso do biocarvão no processo de compostagem da cama de aviário demonstra o seu elevado potencial como bioissorvente, reduzindo os riscos de contaminação de agroecossistemas e a entrada desse elemento na cadeia trófica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADNAN, M., XIAO, B., ALI, M. U., XIAO, P., ZHAO, P., WANG, H., BIBI, S. Heavy metals pollution from smelting activities: A threat to soil and groundwater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 274, p. 116189, 2024.
- AGARWAL, A., MHATRE, A., PANDIT, R., LALI, A. M., Synergistic biorefinery of *Scenedesmus obliquus* and *Ulva lactuca* in poultry manure towards sustainable bioproduct generation. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122462, 2020.
- AHALYA, N., RAMACHANDRA, T. V., KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals. **Res. J. Chem. Environ**, v. 7, n. 4, p. 71-79, 2003.
- AHMAD, M., RAJAPAKSHA, A. U., LIM, J. E., ZHANG, M., BOLAN, N., MOHAN, D., VITHANAGE, M., LEE, S. S., OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- AHMED, M. M., TARIQ, T., MEHMOOD, M. A., ASHFAQ, M., HASAN, M. Advanced strategies to mitigate heavy metals in ground and sewage water. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100917, 2024.
- AKDENIZ, N. A systematic review of biochar use in animal waste composting. **Waste Management**, v. 88, p. 291-300, 2019.
- AKPOMIE, K. G., DAWODU, F. A., ADEBOWALE, K. O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 3, p. 757-767, 2015.
- AL MASUD, M. A., SHIN, W. S., SARKER, A., SEPTIAN, A., DAS, K., DEEPO, D. M., IQBAL, M. A., ISLAM, A. M. R. T., MALAFAIA, G. A critical review of sustainable application of biochar for green remediation: Research uncertainty and future directions. **Science of The Total Environment**, p. 166813, 2023.
- ALENGEBAWY, A., ABDELKHALEK, S. T., QURESHI, S. R., WANG, M. Q. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications. **Toxics**, v. 9, n. 3, p. 42, 2021.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. **Química e Mineralogia do Solo**, v. 2, 2009.
- ANDRADE, M. G.; MELO, V. F.; GABARDO, J.; SOUZA, L. C. P.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - Fitoextração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.1879-1888, 2009.
- ARKHIPKIN, A. I.; ROA-URETA, R. Identification of ontogenetic growth models for squid. **Marine and Freshwater Research**, v. 56, p. 371-386, 2005.
- ATSDR, Agency for toxic substances and disease registry. **Public Health Statement: Cobalt**, Atlanta, USA, 2004
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Diseases Registry. Substance Index for ToxGuides™ U.S. Department of Health and Human Services, **Public Health Service**, 2012.
- BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, v. 3, n. 1-4, p. 643-654, jan. 1981.

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, v. 61, p. 856-881, 2014.

BANDARA, T., FRANKS, A., XU, J., BOLAN, N., WANG, H., TANG, C. Chemical and biological immobilization mechanisms of potentially toxic elements in biochar-amended soils. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 9, p. 903-978, 2020.

BAO, J., WANG, X., GU, J., DAI, X., ZHANG, K., WANG, Q., MA, J., PENG, H. Effects of macroporous adsorption resin on antibiotic resistance genes and the bacterial community during composting. **Bioresource Technology**, v. 295, p. 121997, 2020.

BENNETT, C., THOMAS, R., WILLIAMS, M., ZALASIEWICZ, J., EDGEWORTH, M., MILLER, H., COLES, B., FOSTER, A., BURTON, E., MARUME, U. The broiler chicken as a signal of a human reconfigured biosphere. **Royal Society open science**, v. 5, n. 12, p. 180325, 2018.

BERNAL, M. P.; ALBURQUERQUE, J. A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource Technology**, New York, v. 100, n. 22, p. 5444-5453, nov. 2009.

BERTOLI, A. C. **Efeitos do cádmio e do chumbo no crescimento, translocação e teor de nutrientes tomateiro (*Lycopersicum esculentum*) cultivado em solução nutritiva. 2011. 95p. 2011. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2011.**

BHERING, A. S.; CARMO, M. G. F.; MATOS, T. S.; LIMA, E. S. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Soil factors related to the severity of clubroot in Rio de Janeiro, Brazil. **Plant Disease**, v. 101, n. 8, p. 1345–1353, 2017.

BOLAN, N., SZOGI, A., CHUASAVATHI, T., SESHADRI, B., ROTHROCK, JR., M., PANNEERSELVAM, P. Uses and management of poultry litter. **World's Poultry Science Journal**, v. 66, n. 4, p. 673-698, 2010.

BORGES, R. C. **Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn. 2007. 99p. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.**

BOUSDRA, T., PAPADIMOU, S. G., GOLIA, E. E. The use of biochar in the remediation of Pb, Cd, and Cu-contaminated soils. The Impact of biochar feedstock and preparation conditions on its remediation capacity. **Land**, v. 12, n. 2, p. 383, 2023. [12.https://doi.org/10.3390/land12020383](https://doi.org/10.3390/land12020383).

CÁCERES, R., MALÍŃSKA, K., MARFÀ, O. Nitrification within composting: A review. **Waste Management**, v. 72, p. 119-137, 2018.

CANELLAS, L. P.; MENDONÇA, E. S.; DOBBSS, L. B.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (orgs.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais & subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p.45-63.

CAO, Y., SHEN, G., ZHANG, Y., GAO, C., LI, Y., ZHANG, P., XIAO, W., HAN, L., Impacts of carbonization temperature on the Pb (II) adsorption by wheat straw-derived biochar and related mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 692, p. 479-489, 2019.

- CCQC, California Compost Quality Council. Compost Maturity Index, Technical Report, 2001.
- CETESB. Ficha de informação toxicológica de Chumbo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>. Acesso em 8 de Janeiro de 2023.
- CHE, L., CHENG, M., XING, L., CUI, Y., WAN, L. Effects of permafrost degradation on soil organic matter turnover and plant growth. **Catena**, v. 208, p. 105721, 2022.
- CHEN, H., LI, W., WANG, J., XU, H., LIU, Y., ZHANG, Z., ZHANG, Y. Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochar generated from chicken feather: selective adsorption and influence of dissolved organic matter. **Bioresource technology**, v. 292, p. 121948, 2019.
- CHEN, T. M., ZHANG, S. W., YUAN, Z. W. Adoption of solid organic waste composting products: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 272, p. 122712, 2020,
- CHEN, Y., YUAN, Y., LI, Y., CHEN, L., JIANG, H., WANG, J., LI, H., CHEN, Y., WANG, Q., LUO, M. The effects of different electrode materials on the electric field-assisted co-composting system for the soil remediation of heavy metal pollution. **Science of The Total Environment**, v. 924, p. 171600, 2024.
- CHEN, Z.; JIANG, X. Microbiological safety of chicken litter or chicken litter-based organic fertilizers: a review. **Agriculture**, v. 4, n. 1, p. 1-29, 28, 2014.
- CHRISTENSEN, B. T. Organic matter in soil-structure, function and turnover. 2000.
- CHUNG, W. J., CHANG, S. W., CHAUDHARY, D. K., SHIN, J., KIM, H., KARMEGAM, N., GHOVARTHANAN, M., CHANDRASEKHARAN, M., RAVINDRAN, B. Effect of biochar amendment on compost quality, gaseous emissions and pathogen reduction during in-vessel composting of chicken manure. **Chemosphere**, v. 283, p. 131129, 2021.
- CLEMENS, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. **Biochimie**, v. 88, n. 11, p. 1707-1719, 2006.
- COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A., SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. **Fundamentos de química do solo. 2ª. ed. Porto Alegre: Gêneses**, p. 239-82, 2004.
- COTCHING, W. E. Organic matter in the agricultural soils of Tasmania, Australia—A review. **Geoderma**, v. 312, p. 170-182, 2018.
- CUI, E., WU, Y., ZUO, Y., CHEN, H. Effect of different biochars on antibiotic resistance genes and bacterial community during chicken manure composting. **Bioresource Technology**, v. 203, p. 11-17, 2016.
- CUI, L.Q., PAN, G.X., LI, L.Q., BIAN, R.J., LIU, X.Y., YAN, J.L., QUAN, G., DING, C., CHEN, T., LIU, Y., LIU, Y., YIN, C., WEI, C., YAN, Y., HUSSAIN, Q. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: a five-year field experiment. **Ecological engineering**, v. 93, p. 1-8, 2016.
- CUSTODIO, M., PEÑALOZA, R., CUADRADO, W., OCHOA, S., ÁLVAREZ, D., CHANAMÉ, F. Data on the detection of essential and toxic metals in soil and corn and barley grains by atomic absorption spectrophotometry and their effect on human health. **Chemical Data Collections**, v. 32, p. 100650, 2021.

DALÓLIO, F. S., SILVA, J. N., OLIVEIRA, A. C. C., TINÔCO, I. F. F., BARBOSA, R. C., RESENDE, M. O., ALBINO, L. F. T., COELHO, S. T. Poultry litter as biomass energy: A review and future perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 941-949, 2017.

DAMIN, V. **Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida 14C-diuron em dois Latossolos tratados com lodo de esgoto. 2005.** 2005. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

DE FREITAS, I. C., RIBEIRO, J. M., ARAÚJO, N. C. A., SANTOS, M. V., SAMPAIO, R. A., FERNANDES, L. A., AZEVEDO, A. M., FEIGL, B. J., CERRI, C. E. P., FRAZÃO, L. A. Agrosilvopastoral systems and well-managed pastures increase soil carbon stocks in the Brazilian Cerrado. **Rangeland Ecology & Management**, v. 73, n. 6, p. 776-785, 2020.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DHALIWAL, S. S., NARESH, R. K., MANDAL, A., SINGH, R., DHALIWAL, M. K. Dynamics and transformations of micronutrients in agricultural soils as influenced by organic matter build-up: A review. **Environmental and Sustainability Indicators**, v. 1, p. 100007, 2019.

DHARMAPRIYA, T. N., LI, D., CHUNG, Y. C., HUANG, P. J. Green synthesis of reusable adsorbents for the removal of heavy metal ions. **ACS omega**, v. 6, n. 45, p. 30478-30487, 2021.

DICK, D. P., NOVOTNY, E. H., DIECKOW, J., BAYER, C., MELO, V. F., ALLEONI, L. R. F. - Química e mineralogia do solo. 2009.

DING, Y., LIU, M., PENG, S., LI, J., LIANG, Y., & SHI, Z. Binding characteristics of heavy metals to humic acid before and after fractionation by ferrihydrite. **Chemosphere**, v. 226, p. 140-148, 2019.

EJILEUGHA, C. Biochar can mitigate co-selection and control antibiotic resistant genes (ARGs) in compost and soil. **Heliyon**, v. 8, n. 5, 2022.

EL-NAGGAR, A., JIANG, W., TANG, R., CAI, Y., CHANG, S. X. Biochar and soil properties affect remediation of Zn contamination by biochar: A global meta-analysis. **Chemosphere**, v. 349, p. 140983, 2024.

EL-NAGGAR, A., LEE, S. S., RINKLEBE, J., FAROOQ, M., SONG, H., SARMAH, A.K., ZIMMERMAN, A. R., AHMAD, M., SHAHEEN, S. M., OK, Y.S. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. **Geoderma**, v. 337, p. 536-554, 2019.

EMBRAPA. **Central de inteligência aves e suínos:** Estatística. Disponível em: <https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas>. Acesso em: 08 de out. de 2023.

EMBRAPA. **Publicações.** Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1145688/a-utilizacao-de-residuos-organicos-como-tecnologia-sustentavel-na-sorcao-de-metais-pesados-em-aguas-residuarias>. Acesso em: 5 de maio de 2024.

EMILIANO, P. C. **Fundamentos e aplicações dos Critérios de Informação:** Akaike e Bayesiano. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária). Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

EZUGWORIE, F. N., OKECHUKWU, V. C., ONWOSI, C. O. Biochar amendment aids in the reduction of antibiotic-resistant bacteria and heavy metals during composting of poultry litter. **Bioremediation Journal**, v. 27, n. 4, p. 382-399, 2023.

FAO. **Good agricultural practices (GAP)** – Green gram (*Vigna radiata* [L.] Wilczek). Nay Pyi Taw, 2024. <https://doi.org/10.4060/cc9281en>

FERNANDES, J. D., DANTAS, E. R. B., BARBOSA, J. N., BARBOSA, E. A. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v. 7, n. 1, 2011.

FERREIRA, F. J. P. **Uso do biocarvão na redução de solubilidade de metais pesados durante a compostagem da cama de frango**. 2023. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2023.

FIGUEIREDO, C. C. D., RESCK, D. V. S., CARNEIRO, M. A. C. Labile and stable fractions of soil organic matter under management systems and native Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 907-916, 2010.

FONTANEZI, V., PEREIRA, A. C. C., & DA CRUZ NOBRE, S. G. Proposta de gestão do resíduo-filme radiológico, oriundo de consultórios odontológicos da rede municipal de Volta Redonda-RJ. **Cadernos UniFOA**, v. 15, n. 43, 2020.

FÜLEKY, G.; BENEDEK, S. Composting to recycle biowaste. **Sociology, organic farming, climate change and soil science**, p. 319-346, 2010.

GADEPALLE, V. P., OUKI, S. K., VAN HERWIJNEN, R., HUTCHINGS, T. Effects of amended compost on mobility and uptake of arsenic by rye grass in contaminated soil. **Chemosphere**, v. 72, n. 7, p. 1056-1061, 2008.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, p. 649-661, 2007.

GAO, L. Y., DENG, J. H., HUANG, G. F., LI, K., CAI, K. Z., LIU, Y., HUANG, F. Relative distribution of Cd²⁺ adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 114-122, 2019.

GAO, Y., WU, P., JEYAKUMAR, P., BOLAN, N., WANG, H., GAO, B., WANG, S., WANG, B. Biochar as a potential strategy for remediation of contaminated mining soils: Mechanisms, applications, and future perspectives. **Journal of environmental management**, v. 313, p. 114973, 2022.

GARCÍA, A. C.; GARCÍA-MINA, J. M.; TAVARES, O. C. H.; SANTOS, L. A.; BERBARA, R. L. L. Substâncias húmicas e seus efeitos sobre a nutrição de plantas. **Nutrição Mineral de Plantas. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa**, p. 227-277, 2018.

GHOLIZADEH, M., HU, X., 2021. Removal of heavy metals from soil with biochar composite: A critical review of the mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105830, 2021.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. **Theoretical Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.

- GOLCHIN, A., BALDOCK, J. A., OADES, J. M. A model linking organic matter decomposition, chemistry, and aggregate dynamics. In: **Soil processes and the carbon cycle**. CRC Press, 2018. p. 245-266.
- GOLDMAN, J. H., ROUNDS, S. A., NEEDOBA, J. A. Applications of fluorescence spectroscopy for predicting percent wastewater in an urban stream. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 8, p. 4374-4381, 2012.
- GUO, H. N., LIU, H. T., WU, S. Simulation, prediction and optimization of typical heavy metals immobilization in swine manure composting by using machine learning models and genetic algorithm. **Journal of Environmental Management**, v. 323, p. 116266, 2022.
- GUPTA, P. K., RAGHUNATH, S. S., PRASANNA, D. V., VENKAT, P., SHREE, V., CHITHANANTHAN, C., CHOUDHARY, S., SURENDER, K., GEETHA, K. An update on overview of cellulose, its structure and applications. **Cellulose**, v. 201, n. 9, p. 84727, 2019.
- HABIBUL, N., CHEN, W. Structural response of humic acid upon binding with lead: a spectroscopic insight. **Science of the total environment**, v. 643, p. 479-485, 2018.
- HADIN, Å., ERIKSSON, O., HILLMAN, K. A review of potential critical factors in horse keeping for anaerobic digestion of horse manure. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 432-442, 2016.
- HAHN, L. **Processamento da cama de aviário e suas implicações nos agroecossistemas**. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-graduação em Agroecossistemas, 2004. 130 p. (Dissertação Mestrado).
- HAIDER, F. U., COULTER, J. A., LIQUN, C. A. I., HUSSAIN, S., CHEEMA, S. A., JUN, W. U., ZHANG, R. An overview on biochar production, its implications, and mechanisms of biochar-induced amelioration of soil and plant characteristics. **Pedosphere**, v. 32, n. 1, p. 107-130, 2022.
- HAIDER, F. U., LIQUN, C., COULTER, J. A., CHEEMA, S. A., WU, J., ZHANG, R., WENJUN, M., FAROOQ, M. Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 211, p. 111887, 2021.
- HAMDI, F. M., GANBAT, N., ALTAEE, A., SAMAL, A. K., IBRAR, I., ZHOU, J. L., SHARIF, A. O. Hybrid and enhanced electrokinetic system for soil remediation from heavy metals and organic matter. **Journal of Environmental Sciences**, 2023.
- HASSAN, M. U., CHATTHA, M. U., KHAN, I., CHATTHA, M. B., AAMER, M., NAWAZ, M., ALI, A., KHAN, M. A. U., KHAN, T. A. Nickel toxicity in plants: reasons, toxic effects, tolerance mechanisms, and remediation possibilities - a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 12673-12688, 2019.
- HEJNA, M., GOTTARDO, D., BALDI, A., DELL'ORTO, V., CHELI, F., ZANINELLI, M., ROSSI, L. Nutritional ecology of heavy metals. **Animal**, v. 12, n. 10, p. 2156-2170, 2018.
- HENCHION, M., HAYES, M., MULLEN, A., FENELON, M., TIWARI, B., Future protein supply and demand: strategies and factors influencing a sustainable equilibrium. **Foods**, v. 6, n. 7, p. 53, 2017.
- HOQUE, M., AKASH, MONDAL, S., ADUSUMILLI, S., Way forward for sustainable livestock sector. In: **Emerging issues in climate smart livestock production**. Academic Press, 2022. p. 473-488.

HUSSAIN, A., MADAN, S., MADAN, R. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption. **Heavy metals - Their environmental impacts and mitigation**, 2021.

HUSSAIN, B., ASHRAF, M. N., ABBAS, A., LI, J., FAROOQ, M. Cadmium stress in paddy fields: effects of soil conditions and remediation strategies. **Science of The Total Environment**, v. 754, p. 142188, 2021.

IANNOTTI, D. A.; PANG, T.; TOTH, B. L.; ELWELL, D. L.; KEENER, H. M.; HOITINK, H. A. J. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. **Compost Sci. Util.**, v. 1, p. 52-65, 1993. 2001.

IARC, 2021. **Agents classified by IARC monographs**, volumes 1 – 129 – IARC Monographs on the identification of carcinogenic risks to humans. 2021.

INÁCIO, C. T.; MILLER, P. R. M. **Compostagem**: ciência e prática para a gestão de resíduos orgânicos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.

INYANG, M. I., GAO, B., YAO, Y., XUE, Y., ZIMMERMAN, A., MOSA, A., PULLAMMANAPPALLIL, P., OK, Y. S., CAO, X. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 406-433, 2016.

IRVING, H. M. N. H.; WILLIAMS, RJP. 637. The stability of transition-metal complexes. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3192-3210, 1953.

ISLAM, M. A., MORTON, D. W., JOHNSON, B. B., ANGOVE, M. J. Adsorption of humic and fulvic acids onto a range of adsorbents in aqueous systems, and their effect on the adsorption of other species: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 247, p. 116949, 2020.

IVANETS, A., PROZOROVICH, V., ROSHCHINA, M., KOUZNETSOVA, T., BUDEIKO, N., KULBITSKAYA, L., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., MASINDI, V., PANKOV, V. A comparative study on the synthesis of magnesium ferrite for the adsorption of metal ions: insights into the essential role of crystallite size and surface hydroxyl groups. **Chemical Engineering Journal**, v. 411, p. 128523, 2021.

JAIN, P., KAUR, M., KAUR, M., GREWAL, J. K. Comparative studies on spinal ferrite MFe_2O_4 (M=Mg/Co) nanoparticles as potential adsorbents for Pb (II) ions. **Bull. Mater. Sci.** 42, 1–9, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1743-2>.

JIA, Y., ZHAO, T., ZHAO, N., WEI, H., ZHANG, W., QIU, R. Effects of light irradiation on the complexes of cadmium and humic acids: The role of thiol groups. **Chemosphere**, v. 225, p. 174-181, 2019.

Jn-BAPTISTE, M., SISTANI, K. R., TEWOLDE, H., Poultry litter time and method of application effects on corn yield. **Soil science**, v. 178, n. 3, p. 109-119, 2013.

JOSHI, N. C., JOSHI, A., MITRA, D., GURURANI, P., KUMAR, N., JOSHI, H. K. Removal of heavy metals using cellulose-based materials: A mini-review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, p. 100942, 2024.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. Fourth edition. 505p, 2011.

KABIR, E., RAY, S., KIM, K., YOON, H., JEON, E., KIM, Y. S., CHO, Y., YUN, S., BROWN, R. J. Current Status of Trace Metal Pollution in Soils Affected by Industrial Activities. **The Scientific World Journal**, Volume 2012, Article ID 916705, 18 pages, 2012.

- KAH, M., TUFENKJI, N., WHITE, J. C. Nano-enabled strategies to enhance crop nutrition and protection. **Nature nanotechnology**, v. 14, n. 6, p. 532-540, 2019.
- KAMALI, M., SWEYGERS, N., AL-SALEM, S., APPELS, L., AMINABHAVI, T. M., DEWIL, R. Biochar for soil applications-sustainability aspects, challenges and future prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131189, 2022.
- KARAMI, N., DAVAR, F., HASANI, S. Effect of annealing temperature and chelating agent concentration on the phase evolution, morphology and heavy metal removal efficiency of nanosized spinel. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, p. 095092, 2019.
- KELLEHER, B. P., LEAHY, J. J., HENIHAN, A. M., O'DWYER, T. F., SUTTON, D., LEAHY, M. J. Advances in poultry litter disposal technology—a review. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 27-36, 2002.
- KHAN, A. Z., DING, X., KHAN, S., AYAZ, T., FIDEL, R., KHAN, M. A. Biochar efficacy for reducing heavy metals uptake by Cilantro (*Coriandrum sativum*) and spinach (*Spinacia oleracea*) to minimize human health risk. **Chemosphere**, v. 244, p. 125543, 2020.
- KHOSO, W. A., HALEEM, N., BAIG, M. A., JAMAL, Y. Synthesis, characterization and heavy metal removal efficiency of nickel ferrite nanoparticles (NFN's). **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 3790, 2021.
- KOPECKÝ, M., PETERKA, J., KOLÁŘ, L., KONVALINA, P., MAROUŠEK, J., VÁCHALOVÁ, R., HEROUT, M., STRUNECKÝ, O., BATT, J., TRAN, D. K. Influence of selected maize cultivation technologies on changes in the labile fraction of soil organic matter sandy-loam cambisol soil structure. **Soil and Tillage Research**, v. 207, p. 104865, 2021.
- KPOMBLEKOU, A. K., MORTLEY, D. Organic Fertilizers in Alabama: Composition, Transformations, and Crop Response in Selected Soils of the Southeast United States. **Organic Fertilizers**, p. 25, 2016.
- KUMAR, A., KUMAR, A., CABRAL-PINTO, M. M. S., CHATURVEDI, A. K., SHABNAM, A. A., SUBRAHMANYAM, G., MONDAL, R., GUPTA, D. K., MALYAN, S. K., KUMAR, S. S., KHAN, S. A., YADAV, K. K. Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. **International journal of environmental research and public health**, v. 17, n. 7, p. 2179, 2020.
- KYAKUWAIRE, M.; OLUPOT, G.; AMODING, A.; NKEDI-KIZZA, P.; BASAMBA, T. A. How Safe is Chicken Litter for Land Application as an Organic Fertilizer?: A Review. **Environmental Research and Public Health**, v. 16, p. 1-23, 2019.
- LANDES, F. C., CALCIO, M., SOBOLEWSKI, J. M., WALLENS-LOGAN, K., LEDECZI, A., KIRO, Y., BOLGE, L., ROSS, J., CHILLRUD, S. N., MAILLOUX, B. J., VAN GEEN, A. Widespread Pb contamination in urban backyard soils for > 100 years identified in soil cores constrained by ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs. **Science of the Total Environment**, v. 899, p. 165407, 2023.
- LARI, E., BURKET, S. R., STEINKEY, D., BROOKS, B. W., PYLE, G. G. Interaction of the olfactory system of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) with diltiazem. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 544-550, 2022.
- LE ROUX, G., DE VLEESCHOUWER, F., WEISS, D., MASSON, O., PINELLI, E., SHOTYK, W., 2019. Learning from the past: fires, architecture, and environmental lead emissions. 2019.

- LEE, Y.; EUM, P. R. B.; RYU, C.; PARK, Y. K.; JUNG, J. H.; HYUN, S. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 345-350, 2013.
- LEHMANN, J., JOSEPH, S., Biochar for environmental management: an introduction. In: **Biochar for environmental management**. Routledge, 2015. p. 1-13.
- LEHMANN, 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**, v. 43, n. 9, p. 1812-1836, 2011.
- LI, H., DONG, X., DA SILVA, E. B., DE OLIVEIRA, L. M., CHEN, Y., MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, 2017.
- LI, J., LI, X., MA, S., ZHAO, W., XIE, W., MA, J., YAO, Y., WEI, W. Comparing the influence of humic/fulvic acid and tannic acid on Cr (VI) adsorption onto polystyrene microplastics: Evidence for the formation of Cr (OH) 3 colloids. **Chemosphere**, v. 307, p. 135697, 2022.
- LI, M., HE, Z., ZHONG, H., SUN, W., YE, M., TANG, Y. Highly efficient persulfate catalyst prepared from modified electrolytic manganese residues coupled with biochar for the roxarsone removal. **Journal of Environmental Management**, v. 328, p. 116945, 2023.
- LI, Y., YU, H., LIU, L., YU, H. Application of co-pyrolysis biochar for the adsorption and immobilization of heavy metals in contaminated environmental substrates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, p. 126655, 2021.
- LIN, J.; YIN, M.; WANG, J.; LIU, J.; TSANG, D.C.W.; WANG, Y.; LIN, M.; LI, H.; ZHOU, Y.; SONG, G.; CHEN, Y. Geochemical fractionation of thallium in contaminated soils near a large-scale Hg-Tl mineralised area. **Chemosphere**, v. 239, p. 123475, 2020.
- LINHARES, L. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, Vol. 17, pp. 49-60, 2008.
- LIU, W., ZENG, D., SHE, L., SU, W., HE, D., WU, G., MA, X., JIANG, S., JIANG, C., YING, G. Comparisons of pollution characteristics, emission situations, and mass loads for heavy metals in the manures of different livestock and poultry in China. **Science of the Total Environment**, v. 734, p. 139023, 2020.
- LIU, Y., MA, R., TANG, R., KONG, Y., WANG, J., LI, G., YUAN, J. Effects of phosphate-containing additives and zeolite on maturity and heavy metal passivation during pig manure composting. **Science of the Total Environment**, v. 836, p. 155727, 2022.
- LU, H., LI, Z., FU, S., MENDEZ, A., GASCO, G., PAZ-FERREIRO, J. Can biochar and phytoextractors be jointly used for cadmium remediation?. **PLoS One**, v. 9, n. 4, p. e95218, 2014.
- LUO, Q., WANG, H., LU, X., WANG, C., CHEN, R., CHENG, J., HE, T., FU, T. Potential of combined reactor and static composting applications for the removal of heavy metals and antibiotic resistance genes from chicken manure. **Journal of Environmental Management**, v. 356, p. 120592, 2024.
- LUZ, L. G. **Investigação sobre o Carbono Negro em Sedimentos da Baía de Guanabara e Manguezais**: Distribuição e Influência na Sorção de HPAs. 2007. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

- MA, J., HUA, Z., NOREEN, S., MALIK, Z., RIAZ, M., KAMRAN, M., ALI, S., ELSHIKH, M., CHEN, F. Chemical and mechanical coating of sulfur on baby corn biochar and their role in soil Pb availability, uptake, and growth of tomato under Pb contamination. **Environmental Pollution**, v. 338, p. 122654, 2023.
- MACDONALD, J. M. M. The economic organization of US broiler production. 2008.
- MARKIEWICZ, M., HULISZ, P., CHARZYŃSKI, P., PIERNIK, A. Characteristics of soil organic matter of edisols—An example of techno humus system. **Applied Soil Ecology**, v. 123, p. 509-512, 2018.
- MARTINS, C. A. S.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. O. A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 17, p. 383-391, 2011.
- MASOOM, H., COURTIER-MURIAS, D., FAROOQ, H., SOONG, R., KELLEHER, B. P., ZHANG, C., MAAS, W. E.; FEY, M., KUMAR, R., MONETTE, M., STRONKS, H. J., SIMPSON, M. J., SIMPSON, A. J. Soil organic matter in its native state: unravelling the most complex biomaterial on earth. **Environmental science & technology**, v. 50, n. 4, p. 1670-1680, 2016.
- MATTOT, L. S.; RABIDEAU, A. J. ISOFIT - A program for fitting sorption isotherms to experimental data. **Environmental Modelling & Software**, v. 23, p.670-676, 2008.
- MCBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford Press,1994.406p.
- MEURER, E. J. (ed.). Fundamentos de química do solo. Porto Alegre: Evangraf, 2010, p. 108-148.
- MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In:
- MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 50, n. 3, p. 598, 1986.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health**, v.15, n.2, 2004.
- NASCENTE, A. S., LI, Y. C., CRUSCIOL, C. A. C. Cover crops and no-till effects on physical fractions of soil organic matter. **Soil and Tillage Research**, v. 130, p. 52-57, 2013.
- NGUYEN, T. B., SHERPA, K., BUI, X. T., NGUYEN, V. T., CHEN, C. W., DONG, C. D. Biochar for soil remediation: A comprehensive review of current research on pollutant removal. **Environmental Pollution**, p. 122571, 2023.
- NGUYEN, X. P., JHO, H., JEONG, Y. J., JO, Y. T., ISLAM, M. N., PARK, J. H. Characterization of composted chicken manures discharged from farms in South Korea. **Environmental Engineering Research**, v. 20, n. 3, p. 254-259, 2015.
- ONWOSI, C. O.; IGBOKWE, V. C.; ODIMBA, J. N.; EKE, I. E.; NWANKWOALA, M. O.; IROH, I. N.; EZEUGU, N. I. Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects. **Journal of Environmental Management**, United States, v.190, p. 140-157, apr. 2017.
- PAN, C., YANG, H., GAO, W., WEI, Z., SONG, C., MI, J. Optimization of organic solid waste composting process through iron-related additives: A systematic review. **Journal of Environmental Management**, v. 351, p. 119952, 2024.

- PAZ-FERREIRO, J.; LU, H.; FU1, S.; MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. **Solid Earth**, v.5, p.65-75, 2014.
- PENDIAS, H.; KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. CRC press, 2000.
- PEREIRA NETO, J. T. Manual de Compostagem. Belo Horizonte: UNICEF, 1996. p. 56.
- PRATUSH, A., KUMAR, A. E HU, Z. Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review. **International Microbiology**, v. 21, p. 97-106, 2018.
- PUGA, A., P., MELO L. C. A., DE ABREU, C. A., COSCIONE, A. R., PAZ-FERREIRO, J. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. **Soil and Tillage Research**, v. 164, p. 25-33, 2016.
- PUGAZHENDHI, A., THEIVARAJ, S. D., BOOVARAGAMOORTHY, G. M., VEERAMANI, V., BRINDHADEVI, K., AL-DHABI, N. A., ARASU, M. V., KALIANNAN, T. Impact on degradation of antibiotics from poultry litter using Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion (ATAD). **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, n. 1, p. 988-992, 2021.
- PUNAMIYA, P.; DATTA, R.; SARKAR, D.; BARBEIRO, S.; PATEL, M.; DAS, P. Symbiotic role of *Glomus mosseae* in phytoextraction of lead in vetiver grass [*Chrysopogon zizanioides* (L.)]. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1-3, p. 465-474, 2010.
- QIAN, Y., SONG, K., HU, T., YING, T. Environmental status of livestock and poultry sectors in China under current transformation stage. **Science of the Total Environment**, v. 622, p. 702-709, 2018.
- QIU, X., ZHOU, G., WANG, H. Nanoscale zero-valent iron inhibits the horizontal gene transfer of antibiotic resistance genes in chicken manure compost. **Journal of Hazardous Materials**, v. 422, p. 126883, 2022.
- QU, F., WU, D., LI, D., ZHAO, Y., ZHANG, R., QI, H., CHEN, X. Effect of Fenton pretreatment combined with bacterial inoculation on humification characteristics of dissolved organic matter during rice straw composting. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126198, 2022.
- QU, J., SHI, J., WANG, Y., TONG, H., ZHU, Y., XU, L., WANG, Y., ZHANG, B., TAO, Y., DAI, X., ZHANG, H., ZHANG, Y. Applications of functionalized magnetic biochar in environmental remediation: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 434, p. 128841, 2022.
- RAVINDRAN, B., MUPAMBWA, H.A., SILWANA, S., MNKENI, P.N.S. Assessment of nutrient quality, heavy metals and phytotoxic properties of chicken manure on selected commercial vegetable crops. **Heliyon**, v. 3, n. 12, 2017.
- RIZVI, A., ZAIDI, A., AMEEN, F., AHMED, B., ALKAHTANI, M. D., KHAN, MS. Heavy metal induced stress on wheat: phytotoxicity and microbiological management. **RSC advances**, v. 10, n. 63, p. 38379-38403, 2020.
- RODRIGUES, A. C. D. **Avaliação do potencial da alface-d'água (*Pistia stratiotes*) na descontaminação de soluções contaminadas por metais pesados**. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016. 156p.

- RODRIGUES, A. P.H. **Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando compósito magnético Mn₃O₄/Fe₃O₄**. Belo Horizonte – MG, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. 2014. 130 p. (Dissertação de Mestrado).
- ROGERI, D. A.; ERNANI, P. R.; MANTOVANI, A.; LOURENÇO, K. S. Composition of Poultry Litter in Southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1-7, 2016.
- ROSSI, L., PINOTTI, L., AGAZZI, A., DELL'ORTO, V., BALDI, A. Plant bioreactors for the antigenic hook-associated flgK protein expression. **Italian Journal of animal science**, v. 13, n. 1, p. 2939, 2014.
- ROZMAN, U., KALČÍKOVÁ, G., MAROLT, G., SKALAR, T., GOTVAJN, A. Ž. Potential of waste fungal biomass for lead and cadmium removal: characterization, biosorption kinetic and isotherm studies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100742, 2020.
- RUŽIČIĆ, S. **Sorption of metal ions on soils, batch experiments**. Encyclopedia Water, 2019.
- SACHDEVA, S., KUMAR, R., SAHOO, PK, NADDA, AK. Recent advances in biochar amendments for immobilization of heavy metals in an agricultural ecosystem: A systematic review. **Environmental Pollution**, v. 319, p. 120937, 2023.
- SANCHUKI, C.E., SOCCOL, C.R., DE CARVALHO, J.C., SOCCOL, V.T., DO NASCIMENTO, C., WOICIECHOWSKI, A.L. Evaluation of poultry litter traditional composting process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, p. 1053-1058, 2011.
- SANTOS, F. S. MAGALHÃES, M. O. L., MAZUR, N., AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Chemical amendment and phytostabilization of an industrial residue contaminated with Zn and Cd. **Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)**, Vol .64(5), pp. 506-512, September/October, 2007.
- SANTOS, T. J., PAGGIARO, J., PIMENTEL, H. D. C. S., DOS SANTOS PEREIRA, A. K., CAVALLINI, G. S., PEREIRA, D. H. Computational study of the interaction of heavy metal ions, Cd (II), Hg (II), and Pb (II) on lignin matrices. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 111, p. 108080, 2022.
- SCHMIDT, M. W., TORN, M. S., ABIVEN, S., DITTMAR, T., GUGGENBERGER, G., JANSSENS, I. A., KLEBER, M., KÖGEL-KNABNER, I., LEHMMAN, J., MANNING, D. A. C., NANNIPIERI, P., RASSE, D. P., WEINER, S., TRUMBORE, S. E. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Nature**, v. 478, n. 7367, p. 49-56, 2011.
- SCHNEIDER, I. A. **“Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos”**. 1995.
- SCHNITZER, M. Humic Substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (orgs.). **Soil Organic Matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. p. 1-64.
- SCOLMEISTER, D. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 1999.
- SHARMA, V.; CANDITELLI, M.; FORTUNA, F.; CORNACCHIA, G. Processing of urban and agro-industrial residues by aerobic composting. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. 453-478, 1997.
- SHARPLEY, A. N., MCDOWELL, R. W., KLEINMAN, P. J. A. Amounts, forms, and solubility of phosphorus in soils receiving manure. **Soil science society of America journal**, v. 68, n. 6, p. 2048-2057, 2004.

- SHI, J., WU, Q., ZHENG, C., YANG, J. The interaction between particulate organic matter and copper, zinc in paddy soil. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1394-1402, 2018.
- SIDHAARTH, K.A., JEYANTHI, J. Adsorption of lead from aqueous solution by manganese ferrite nanoparticles. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 17, p. 9920-9926, 2013.
- SIMS, J. T.; WOLF, D. C. Poultry waste management: Agricultural and environmental issues. **Advances in Agronomy**, v. 52, p. 1-82, 1994.
- SISTANI, K. R., MIKHA, M. M., WARREN, J. G., GILFILLIN, B., ACOSTA-MARTINEZ, V., WILLIAN, T. Nutrient source and tillage impact on corn grain yield and soil properties. **Soil Science**, v. 175, n. 12, p. 593-600, 2010.
- SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. Tese (Doutorado em Agronomia – Solos e Nutrição Mineral de Plantas). Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2004.
- SOHI, S. P., MAHIEU, N., ARAH, J. R., POWLSON, D. S., MADARI, B., & GAUNT, J. L. A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p. 1121-1128, 2001.
- SOMYANONTHANAKUN, W., AHMED, R., KRONGTONG, V., THONGMEE, S. Studies on the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using sugarcane bagasse-based modified activated carbon with nitric acid: kinetic, isotherm and desorption. **Chemical Physics Impact**, v. 6, p. 100181, 2023.
- SONG, B., MANU, M. K., LI, D., WANG, C., VARJANI, S., LADUMOR, N., MICHAEL, L., XU, Y., WONG, J. W. C. Food waste digestate composting: Feedstock optimization with sawdust and mature compost. **Bioresource Technology**, v. 341, p. 125759, 2021.
- SOOBHANY, N., MOHEE, R., GARG, V. K. Comparative assessment of heavy metals content during the composting and vermicomposting of municipal solid waste employing *Eudrilus eugeniae*. **Waste Management**, v. 39, p. 130-145, 2015.
- SOUZA, C. C. B. de. **Alterações químicas, estruturais e na capacidade de adsorção de metais pesados da cama de frango durante a compostagem**. 2021. 162 p. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2021.
- SOUZA, C. C. B.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LIMA, E. S. A.; LIMA, J. O.; CARMO, M. G. F.; GARCÍA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals-nutrients solubility during composting. **Journal of Environmental Management**, v. 247, p. 291-298, 2019.
- SOUZA, C. C. B.; BREDAS, F. A. F.; LIMA, E. S. A.; GARCÍA, A. C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. **Substâncias húmicas no processo de compostagem**. Seropédica: Edur, 2022. 190p.
- SOUZA, C. D. C. B., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., LIMA, E. S. A., DE OLIVEIRA LIMA, J., DO CARMO, M. G. F., GARCÍA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting. **Journal of environmental management**, v. 247, p. 291-298, 2019.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008.
- STEVENSON, F. J. **Humics Chemistry: gênese, composição, reações**. New York: John Wiley, 1994. P. 153-158.

STRAUS, E. L.; MENEZES L. V. T. Minimização de Resíduos, Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 17, Natal, 1993, **Anais...** Rio de Janeiro, ABES. 1993, v.2: p.212 - 225, 1993.

SUN, Q., ZHANG, Q., LI, H., MING, C., GAO, J., LI, Y., ZHANG, Y. Regulatory effects of different anionic surfactants on the transformation of heavy metal fractions and reduction of heavy metal resistance genes in chicken manure compost. **Environmental Pollution**, v. 335, p. 122297, 2023.

SYEDA, H. I.; SULTAN, I.; RAZAVI, K. S.; YAP, P. S. Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically modified agricultural wastes: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, p. 102446, 2022.

TRAN, C. V., QUANG, D. V., NGUYEN THI, H. P., TRUONG, T. N., LA, D. D. Effective removal of Pb (II) from aqueous media by a new design of Cu–Mg binary ferrite. **Acs Omega**, v. 5, n. 13, p. 7298-7306, 2020.

TRAN, H. N., YOU, S. J., CHAO, H. P. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 2, p. 129-138, 2016.

UCHIMIYA, M., BANNON, D., NAKANISHI, H., MCBRIDE, M. B., WILLIAMS, M. A., YOSHIHARA, T. Chemical speciation, plant uptake, and toxicity of heavy metals in agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 46, p. 12856-12869, 2020.

VARDHAN, K. H., KUMAR, P. S., PANDA, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111197, 2019.

VAREDA, J. P., VALENTE, A. J., DURÃES, L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. **Journal of environmental management**, v. 246, p. 101-118, 2019.

VASQUES ANDRESSA REGINA. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. p. 153, 2008.

VICENTIN, R., MASÍN, C. E., LESCANO, M. R., ZALAZAR, C. S. Poultry litter stabilization by two-stage composting-vermicomposting process: Environmental, energetic and economic performance. **Chemosphere**, v. 281, p. 130872, 2021.

VINHAL-FREITAS, I. C.; MALDONADO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficiente de isotermas de Freundlich e Langmuir. **Revista Agropecuária Técnica, Areia**, v. 31, n. 2, p. 153-163, 2010.

VOLESKY, B. **Biosorption and me**. Water Research, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

WANG, C., LU, H., DONG, D., DENG, H., STRONG, PJ, WANG, H., WU, W. Insight into the effects of biochar on manure composting: evidence supporting the relationship between N₂O emission and denitrifying community. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 13, p. 7341-7349, 2013.

WANG, J.; ZHOU, Y.; DONG, X.; YIN, M.; TSANG, D.C.W.; SUN, J.; LIU, J.; SONG, G.; LIU, Y. Temporal sedimentary record of thallium pollution in an urban lake: Na emerging thallium pollution source from copper metallurgy. **Chemosphere**, v. 242, p. 125172, 2020.

- WANG, M., LIU, Y., YAO, Y., HAN, L., LIU, X. Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: Physicochemical properties and copper sorption behavior. **Science of the Total Environment**, v. 700, p. 134470, 2020.
- WANG, Y., LIU, R. H. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 55-63, 2017.
- WANG, Y., WANG, J., YI, G., WU, X., ZHANG, X., YANG, X., HO DANIEL TANG, K., XIAO, R., ZHANG, Z., QU, G., LI, R. Sulfur-aided aerobic biostabilization of swine manure and sawdust mixture: Humification and carbon loss. **Bioresource Technology**, v. 387, p. 129602, 2023.
- WANG, Z., ZHANG, M., LI, J., WANG, J., SUN, G., YANG, G., LI, J. Effect of biochar with various pore characteristics on heavy metal passivation and microbiota development during pig manure composting. **Journal of Environmental Management**, 352, 120048, 2024.
- WAQAS, M., NIZAMI, A. S., ABURIAZAIZA, A. S., BARAKAT, M. A., ISMAIL, I. M. I., RASHID, M. I. Optimization of food waste compost with the use of biochar. **Journal of environmental management**, v. 216, p. 70-81, 2018.
- WEI, Z., MOHAMED, T. A., ZHAO, L., ZHU, Z., ZHAO, Y., WU, J. Microhabitat drive microbial anabolism to promote carbon sequestration during composting. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126577, 2022.
- WIELINSKI, J., GOGOS, A., VOEGELIN, A., MÜLLER, C., MORGENROTH, E., KAEGI, R. Transformation of nanoscale and ionic Cu and Zn during the incineration of digested sewage sludge (biosolids). **Environmental science & technology**, v. 53, n. 20, p. 11704-11713, 2019.
- WOHDE, M., BERKNER, S., JUNKER, T., KONRADI, S., SCHWARZ, L., DÜRING, R. A., Occurrence and transformation of veterinary pharmaceuticals and biocides in manure: a literature review. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, p. 1-25, 2016.
- WON, S., AHMED, N., YOU, B.G., SHIM, S., KIM, S. S., RA, C. Nutrient production from Korean poultry and loading estimations for cropland. **Journal of animal science and technology**, v. 60, p. 1-9, 2018.
- WU, D., GAO, W., ZHAO, Y., WEI, Z., SONG, C., QU, F., & WANG, F. Elaborating the microbial mechanism of humic substance formation during lignocellulosic biomass composting by inoculation with different functional microbes. **Industrial Crops and Products**, v. 208, p. 117838, 2024.
- WU, J., CHEN, W., ZHAO, Z., ZHANG, K., ZHAN, Y., WU, J., DING, G., WEI, Y., LI, J. Give priority to abiotic factor of phosphate additives for pig manure composting to reduce heavy metal risk rather than bacterial contribution. **Bioresource Technology**, v. 341, p. 125894, 2021.
- WU, J.; ZHAO, Y.; ZHAO, W.; YANG, T.; ZHANG, X.; XIE, X.; CUI, H.; WEI, Z. Effect of precursors combined with bacteria communities on the formation of humic substances during different materials composting. **Bioresource Technology**, New York, v. 226, p. 191–199, feb. 2017.
- WU, R., LONG, M., TAI, X., WANG, J., LU, Y., SUN, X., TANG, D., SUN, L. Microbiological inoculation with and without biochar reduces the bioavailability of heavy metals by microbial correlation in pig manure composting. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 248, p. 114294, 2022.

- WU, Y., YAN, Y., WANG, Z., TAN, Z., ZHOU, T. Biochar application for the remediation of soil contaminated with potentially toxic elements: Current situation and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 351, p. 119775, 2024.
- XIAO, R., AWASTHI, KM, LI, RL, PARK, J., PENSKY, SM, WANG, Q., WANG, JJ, ZHANG, Z. Q. Recent developments in biochar utilization as an additive in organic solid waste composting: A review. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 203-213, 2017.
- XIE, J., GU, J., WANG, X., HU, T., SUN, W., LEI, L., ZHANG, R., GUO, H. Insights into the beneficial effects of woody peat for reducing abundances of antibiotic resistance genes during composting. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 125903, 2021.
- XING, W., LIU, H., BANET, T., WANG, H., IPPOLITO, J. A., LI, L. Cadmium, copper, lead and zinc accumulation in wild plant species near a lead smelter. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 198, p. 110683, 2020.
- XU, Y., DENG, G., GUO, H., YANG, M., YANG, Q., 2021. XU, Y., DENG, G., GUO, H., YANG, M., YANG, Q. Accumulation and sub cellular distribution of lead (Pb) in industrial hemp grown in Pb contaminated soil. **Industrial Crops and Products**, v. 161, p. 113220, 2021.
- XU, Y.; SESHADRI, B.; SARKAR, B.; WANG, H.; RUMPEL, C.; SPARKS, D.; FARREAL, M.; HALL, T.; YANG, X.; BOLAN, N. Biochar modulates heavy metal toxicity and improves microbial carbon use efficiency in soil. **Science of the total environment**, v. 621, p. 148-159, 2018.
- YANG, F., DU, Q., SUI, L., CHENG, K. One-step fabrication of artificial humic acid-functionalized colloid-like magnetic biochar for rapid heavy metal removal. **Bioresource Technology**, v. 328, p. 124825, 2021.
- YANG, H., JOO, J., HONG, E., PARK, S. J., LEE, J., LEE, C. G. Chicken litter-derived catalyst for persulfate activation to remove acetaminophen: An organic-waste-to-wealth strategy. **Chemical Engineering Journal**, v. 471, p. 144368, 2023.
- YANG, JUNXING, LIU, Z., WAN, X., ZHENG, G., YANG, JUN, ZHANG, H., GUO, L., WANG, X., ZHOU, X., GUO, Q., Interaction between sulfur and lead in toxicity, iron plaque formation and lead accumulation in rice plant. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 128, p. 206-212, 2016.
- YANG, Y., ZHONG, Z., JIN, B., ZHANG, B., DU, H., LI, Q., ZHENG, X., QI, R., REN, P. Stabilization of heavy metals in solid waste and sludge pyrolysis by intercalation-exfoliation modified vermiculite. **Journal of Environmental Management**, v. 356, p. 120747, 2024.
- YOUNGQUIST, C. P., MITCHELL, S. M., COGGER, C. G. Fate of antibiotics and antibiotic resistance during digestion and composting: a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 45, n. 2, p. 537-545, 2016.
- YUAN, X., XUE, N., HAN, Z. A meta-analysis of heavy metals pollution in farmland and urban soils in China over the past 20 years. **Journal of Environmental Sciences**, v. 101, p. 217-226, 2021.
- YUSUF, H. A., REDHAA, Z. M., ZIAA, S., SOHAILA, Z., KOMBAIAHB, K., BOUOUDINAC, M., VIJAYAB, J. J. **An efficient miniaturized flow cell loaded with magnetic nanoparticles for continuous removal of heavy metal ions.** 2020.

- ZAPATA, R. D. El compostaje y los índices para evaluar su estabilidad. In: MARÍN, M.; ARCILA, P. J. (orgs.). **Materia Orgánica, Biología del Suelo y Productividad Agrícola**. Armenia: Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, 2009. p. 33-42.
- ZENG, F., ALI, S., ZHANG, H., OUYANG, Y., QIU, B., WU, F., ZHANG, G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. **Environmental pollution**, v. 159, n. 1, p. 84-91, 2011.
- ZHANG, B., TIAN, H., LU, C., DANGAL, S. R. S., YANG, J., PAN, S. Global manure nitrogen production and application in cropland during 1860–2014: a 5 arcmin gridded global dataset for Earth system modeling. **Earth System Science Data**, v. 9, n. 2, p. 667-678, 2017.
- ZHANG, H., TIAN, S., ZHU, Y., ZHONG, W., QIU, R., HAN, L. Insight into the adsorption isotherms and kinetics of Pb (II) on pellet biochar via in-situ non-destructive 3D visualization using micro-computed tomography. **Bioresource Technology**, v. 358, p. 127406, 2022.
- ZHANG, L., HU, J., LI, C., CHEN, Y., ZHENG, L., DING, D., SHAN, S. Synergistic mechanism of iron manganese supported biochar for arsenic remediation and enzyme activity in contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, v. 347, p. 119127, 2023.
- ZHANG, P., XUE, B., JIAO, L., MENG, X., ZHANG, L., LI, B., SUN, H. Amelioration effects of coastal saline-alkali soil by ball-milled red phosphorus-loaded biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133904, 2022.
- ZHANG, P. Z., ZHANG, X. X., YUAN, X. R., XIE, R. Y., HAN, L. J. Characteristics, adsorption behaviors, Cu (II) adsorption mechanisms by cow manure biochar derived at various pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 331, p. 125013, 2021.
- ZHANG, X. Y., CHEN, S. U., LIU, Y., FENG, T. Z., CHAO, L. E. Research progress in biochar aging and its effect on the adsorption and fixation of heavy metals. **Journal of Agriculture Resources and Environment**, v. 40, n. 4, p. 852, 2023.
- ZHANG, Y., SUN, Q., WANG, J., MA, Y., CAO, B. Responses of heavy metals mobility and resistant bacteria to adding time of activated carbon during chicken manure composting. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118070, 2021.
- ZHANG, Y.; YUE, D.; MA, H. Darkening mechanism and kinetics of humification process in catechol-Maillard system. **Chemosphere**, v. 130, p. 40-45, 2015.
- ZHAO, J.; SHEN, X. J.; DOMENE, X.; ALCANIZ, J. M.; LIAO, X.; PALET, C. Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 9869, 2019.
- ZHAO, P., HUANG, Z., MA, Q., ZHANG, B., WANG, P. Artificial humic acid synthesized from food wastes: An efficient and recyclable adsorbent of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, p. 102399, 2022.
- ZHOU, Y.; WANG, L.; XIAO, T.; CHEN, Y.; BEIYUAN, J.; SHE, J.; ZHOU, Y.; YIN, M.; LIU, J.; LIU, Y.; WANG, Y.; WANG, J. Legacy of multiple heavy metal(loid)s contamination and ecological risks in farmland soils from a historical artisanal zinc smelting area. **Science of The Total Environment**, p. 137541, 2020,
- ZHU, Y., JIN, Y., LIU, X., MIAO, T., GUAN, Q., YANG, R., QU, J. Insight into interactions of heavy metals with livestock manure compost-derived dissolved organic matter using EEM-PARAFAC and 2D-FTIR-COS analyses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, p. 126532, 2021.

ZONG, Y. T., XIAO, Q., LU, S. G. Biochar derived from cadmium-contaminated rice straw at various pyrolysis temperatures: Cadmium immobilization mechanisms and environmental implication. **Bioresource Technology**, v. 321, p. 124459, 2021.

ZULFIQAR, U., FAROOQ, M., HUSSAIN, S., MAQSOOD, M., HUSSAIN, M., ISHFAQ, M., ANJUM, M. Z. Lead toxicity in plants: Impacts and remediation. *Journal of environmental management*, v. 250, p. 109557, 2019.