

Resíduos orgânicos e biocarvões para fins de condicionante de solos

Organic waste and biochars for soil conditioner purposes

Residuos orgánicos y bio-carbón para fines de acondicionador de suelos

Recebido: 31/05/2021 | Revisado: 07/06/2021 | Aceito: 10/06/2021 | Publicado: 11/06/2021

Janardelly Gomes de Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8633-7779>
Universidade do Oeste Paulista, Brasil
E-mail: janardelly.jgs@gmail.com

Bruna Caroline Silva dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6695-2755>
Universidade do Oeste Paulista, Brasil
E-mail: brunaquimica.unoeste@gmail.com

Maria Eduarda da Silva Costa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7184-9712>
Universidade do Oeste Paulista, Brasil
E-mail: mariaeduardaagro2019@outlook.com

Marlon Kipson dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1294-9817>
Universidade do Oeste Paulista, Brasil
E-mail: marlon_kipson@hotmail.com

Carlos Henrique dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6589-4373>
Universidade do Oeste Paulista, Brasil
E-mail: chenrique@unoeste.br

Rita de Cássia Lima Mazzuchelli

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6299-9628>
Universidade do Oeste Paulista, Brasil
E-mail: rita@unoeste.br

Marcelo Rodrigo Alves

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6772-2831>
Universidade do Oeste Paulista, Brasil
E-mail: marceloalves@unoeste.br

Resumo

O objetivo do presente estudo foi caracterizar matérias-primas e biocarvões produzidos em condições de laboratório, além de fornecer informações referentes a viabilidade de uso do biocarvão no solo. Assim, numa primeira etapa o biocarvão foi produzido a partir da amostra seca de biossólido (BP) e de bagaço de cana-de-açúcar (BCP), por meio da pirólise lenta a temperatura de 350°C por 30 minutos. Numa segunda etapa foi realizado a caracterização das matérias-primas e seus respectivos biocarvões. Foi utilizado um delineamento com cinco repetições, sendo que os tratamentos foram constituídos por: biossólido puro; bagaço de cana-de-açúcar puro; biocarvão de biossólido (BB); biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar (BBC). Onde a avaliação dos resíduos foi por meio das análises de: rendimento de massas, imediatas, potencial hidrogeniônico, capacidade de troca catiônica, teor de nutrientes, espectrometria de fluorescência de raio x, bromatológica, densidade e tamanho de partículas. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo programa SISVAR. Para comparação de médias, foi utilizado o teste de Tukey a 5% de probabilidade ($p < 0,05$). Conclui-se que tanto as matérias-primas quanto os biocarvões, produzidos por pirólise lenta a 350°C, apresentaram características propícias para o uso agrícola, principalmente em termos de fertilidade.

Palavras-chave: Biossólido; Bagaço de cana-de-açúcar; Pirólise; Caracterização; Propriedades do solo.

Abstract

The objective of the present study was to characterize raw materials and biochars produced under laboratory conditions, in addition to providing information regarding the feasibility of using biochar in the soil. Thus, in first stage, the biochar was produced from the dry sample of biosolids (BP) and sugarcane bagasse (BCP), by means of slow pyrolysis at a temperature of 350°C for 30 minutes. In a second stage, the characterization of the raw materials and their respective biochars was carried out. A design with five replications was used, and the treatments consisted of: pure biosolid; pure sugarcane bagasse; biosolid biochar (BB); sugarcane bagasse biochar (BBC). Where the assessment of residues was through the analysis of: mass yield, immediate, hydrogen potential, cation exchange capacity, nutrient content, X-ray fluorescence spectrometry, bromatology, particle density and size. The data obtained were submitted to analysis of variance (ANOVA) by the SISVAR program. To compare means, the Tukey

testa t 5% probability ($p < 0,05$) was used. It is concluded that both the raw materials and the biochars, produced by slow pyrolysis at 350°C, presented characteristics favorable for agricultural use, mainly in terms of fertility.

Keywords: Biosolid; Sugarcane bagasse; Pyrolysis; Characterization; Soil properties.

Resumen

El objetivo del presente estudio fue caracterizar materias primas y bio-carbón producidos em condiciones de laboratorio, además de brindar información sobre la factibilidad de utilizar bio-carbón em el suelo. Así, em una primera etapa, el bio-carbón se produjo a partir de la muestra seca de biosólido (BP) y bagazo de caña-de-azúcar (BCP), mediante pirólisis lenta a una temperatura de 350°C durante 30 minutos. Em una segunda etapa se realizó la caracterización de las materias primas y sus respectivos bio-carbones. Se utilizo un diseño con cinco repeticiones y los tratamientos consistieron en: biosólido puro; bagazo de caña de azúcar puro; bio-carbón de biosólido (BB); bio-carbón de bagazo de caña de azúcar (BBC). Donde la evaluación de residuos fue a través del análisis de: rendimiento de massa, inmediato, potencial de hidrogeno, capacidad de intercambio catiónico, contenido de nutrientes, espectrometria de fluorescência de rayos X, bromatología, densidad y tamaño de partículas. Los datos obtenidos fueron sometidos a análisis de varianza (ANOVA) por el programa SISVAR. Para comparar medias se utilizo la prueba de Tukey al 5% de probabilidad ($p < 0,05$). Se concluye que tanto las materias primas como los bio-carbón, producidos por pirólisis lenta a 350°C, presentaron características aptas para uso agrícola, principalmente em términos de fertilidad.

Palabras clave: Biosólido; Bagazo de caña-de-azúcar; Pirólisis; Caracterización; Propiedades de suelo.

1. Introdução

Atualmente, observa-se o esgotamento dos recursos naturais que tem sido motivo de preocupação, pois são necessários para a sobrevivência humana. Entre esses recursos tem-se o solo, que é de suma importância, uma vez que através dele são realizadas diversas atividades, que vão desde a construção de obras de engenharia até a produção de alimentos para abastecimento da população mundial.

Preservar e aumentar a qualidade desse recurso é fundamental, pois em várias partes do planeta a capacidade dos solos de produzir alimentos vem diminuindo (Brady & Weil, 2013). Dessa forma torna-se necessário o uso de práticas de manejo e conservação do solo por meio de novos conhecimentos e tecnologias, de modo a proteger o ambiente e garantir a produção para suprir a demanda populacional.

É nesse contexto que introduz-se o estudo da aplicação de resíduos orgânicos ao solo como condicionadores, tais como o biosólido (BP). Resíduo este gerado do tratamento final das águas residuárias nas ETE's. A utilização desse resíduo orgânico no solo seria uma forma de reciclagem agrícola, visto que o mesmo é produzido em grandes quantidades e não tem uma utilização viável, pois na maioria das vezes é acondicionado em bag's ou em aterros sanitários dentro da própria estação de tratamento, inviabilizando grandes áreas.

O biosólido pode desempenhar um papel importante na produção agrícola e na manutenção do solo, por possuir em sua composição matéria orgânica, alguns nutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas, sendo em maior quantidade o N e P (Alamino et al., 2007).

Outro resíduo que pode ser estudado para possível inserção ao solo é o bagaço de cana-de-açúcar (BCP), resíduo lignocelulósico agroindustrial. A produção anual de cana-de-açúcar em todo o mundo foi estimada em aproximadamente 1,6 bilhão de toneladas. Considerando que para cada tonelada de cana-de-açúcar produzida, são geradas 0,28 toneladas de bagaço, 448 milhões de toneladas de bagaço são geradas anualmente em todo o mundo (Schmitt et al., 2020). Ainda segundo esses autores no Brasil são produzidos aproximadamente 178 milhões de toneladas de bagaço.

Segundo a Conab (2021) a região Centro-Sul representa o maior eixo produtivo do país, com estimativa de colheita de 574.800,5 mil toneladas de cana-de-açúcar, sendo que os principais estados produtores são: São Paulo, Goiás, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul. De acordo com Alokika et al.(2021) após o processamento industrial da cana-de-açúcar, o bagaço é gerado em grande quantidade. Santos et al. (2011) mencionam que por mais que seja utilizado como combustível dentro das próprias destilarias, o excedente desse resíduo é significativo.

A utilização de resíduos, urbanos e agroindustriais, seria uma forma de tentar aumentar ao máximo a reciclagem dando um destino sustentável a ambos. Pedroza et al. (2005) mencionam que a reciclagem agrícola tem se constituído em uma das formas mais utilizadas em diversos países desenvolvidos como: Bélgica, 29%; Dinamarca, 54%; França, 58%; Alemanha, 27%; Itália, 33%; Espanha, 50%; Reino Unido, 44% como condicionador e fertilizante do solo.

Sendo que os resíduos podem ainda ser transformados em biocarvão por meio da pirólise, técnica onde a matéria-prima passa por um processo de degradação térmica (Amonette & Joseph, 2009). A pirólise permite a eliminação de patógenos no caso do biossólido, evitando possíveis riscos de contaminação. O biocarvão vem a ser o resultado da pirólise, produzido em temperatura relativamente baixa, menor que 700°C (Lehmann & Joseph, 2009). Ele é um material constituído por elevado teor de carbono e, quando utilizado no solo pode trazer melhorias relacionada as propriedades químicas, físicas e microbiológicas (Conz et al., 2017).

A caracterização adequada de resíduos é importante, pois possibilita estimar a variabilidade de sua composição, auxiliando na definição do seu uso no solo. Sabe-se que uma caracterização química permite razoável aproximação dos efeitos que a aplicação de resíduos pode causar ao solo (Nobile, 2009). Dessa forma o presente estudo objetivou caracterizar matérias-primas e biocarvões produzidos em condições de laboratório, além de fornecer informações referentes a viabilidade de uso do biocarvão no solo.

2. Material e Métodos

A pesquisa por natureza é de abordagem quantitativa, onde baseia-se na experimentação e na mensuração, envolvendo dados numéricos e estatísticos específicos (Carabetta Júnior & Brito, 2011). Foi utilizado procedimento bibliográfico e experimental.

2.1 Local e etapas de desenvolvimento do projeto

O experimento foi conduzido no Laboratório de Química no Campus II da Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE, situado no município de Presidente Prudente, estado de São Paulo. O presente estudo foi dividido em duas etapas de trabalho: Etapa I – Produção de biocarvões e, Etapa II – Caracterização das matérias-primas e seus respectivos biocarvões.

2.2 Etapa 1 – Produção de biocarvões

2.2.1 Matérias-primas

Para a seleção das matérias-primas levou-se em consideração a quantidade produzida de resíduos provenientes no setor de saneamento básico e no setor agroindustrial.

No setor de saneamento básico estão as ETE's que são de suma importância, pois tratam as águas residuárias de forma a minimizar o impacto ambiental causado na qualidade das águas superficiais. De acordo com a SABESP a ETE de Presidente Prudente apresenta uma eficiência de remoção: 95% de carga orgânica, 95% dos sólidos sedimentáveis, 100% dos coliformes fecais e 100% dos estreptococos fecais. Porém após o tratamento é gerado o biossólido, sendo que a proporção de geração deste resíduo acompanha o crescimento populacional.

Com isso tem-se a problemática da disposição final do biossólido, pois esse resíduo normalmente é disposto em grandes áreas na própria ETE ou em aterros sanitários demandando custos e inutilização de áreas.

Já em relação ao setor agroindustrial brasileiro, o bagaço de cana-de-açúcar é um dos maiores resíduos gerados. As usinas utilizam cerca de 60 a 90% do bagaço como fonte energética, porém existem usos não energéticos para esse material inclusive já viabilizados comercialmente, mas mesmo assim há um excedente, podendo chegar a 10% em usinas com destilaria

anexa ou a 30% em destilaria autônoma, que não é utilizado, o que causa problemas de estocagem e possível poluição ambiental (Alterthum, 1998).

Com intuito de buscar um destino sustentável tanto para o biossólido como para o bagaço de cana-de-açúcar ambos foram incluídos como matérias-primas no presente estudo.

O biossólido foi proveniente da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP, unidade de Presidente Prudente. Já o bagaço de cana-de-açúcar foi fornecido por uma Usina instalada no Pontal do Paranapanema. Inicialmente o biossólido, foi seco ao ar livre em local coberto. Posteriormente deu-se início ao processo de destorroamento, onde foi necessário utilizar equipamentos como: almofariz de porcelana e mão de gral para destorroar o material.

Já quanto ao bagaço de cana-de-açúcar veio acondicionado em sacos plásticos. Devido ao material se encontrar um pouco úmido foi necessário separá-los em saquinhos de papel para serem enviados a estufa de circulação forçada a 65°C, onde permaneceram por 72h. Após a secagem do material, foi realizado a moagem do bagaço para posteriormente iniciar o processo de pirólise no Laboratório de Química da UNOESTE.

2.2.2 Produção de biocarvões

Os biocarvões foram produzidos a partir da amostra seca de biossólido e de bagaço de cana-de-açúcar, por meio da pirólise lenta em reator de laboratório do tipo leito fixo. O reator de formato cilíndrico, fabricado com aço inoxidável, apresenta um volume útil de 2 L e opera em regime de batelada, sendo que uma vez inserido o material dentro do reator, o mesmo é fechado hermeticamente e posicionado no interior de uma mufla com controle de temperatura. Assim, para cada batelada de produção de biocarvão, cerca de 1 kg do biossólido e 300 g do bagaço de cana-de-açúcar, foram submetidos à temperatura inicial de 50°C, passando por uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até atingir a temperatura de 350°C de pirólise, onde permaneceu nesta temperatura por 30 minutos. Sendo que a definição da temperatura para realização do experimento foi com base em valores achados na literatura pertinente.

A tomada de decisão quanto a temperatura de 350°C para a pirólise deve-se ao fato de que para se obter um rendimento de biocarvão aproximado de 20 a 40%, o mais indicado é adotar a pirólise lenta que atua com uma faixa de temperatura mais baixa variando de 300 a 600°C (Novotny et al., 2015).

A temperatura é um parâmetro importante no processo de pirólise, pois influencia na qualidade do biocarvão. De acordo com Matheri et al. (2020) e Agrafioti et al. (2013) o biocarvão obtido a baixa temperatura é apropriado para aplicações agrícolas, ao mesmo tempo que o material produzido em altas temperaturas, devido sua estrutura porosa é mais adequado para remoção de poluentes. Alguns autores mencionam que o aumento da temperatura reduz a quantidade de nitrogênio, a capacidade de sorção da água e a capacidade de troca de cátions, enquanto aumenta o teor de carbono (Arshadi, Amiri & Mousavi, 2014; Matheri et al., 2020).

Sendo que quando o biocarvão é produzido em baixa temperatura da origem a um produto menos recalcitrante e capaz de ser mineralizado mais rápido pela microbiota do solo, além de garantir que a quantidade de compostos disponíveis que permanecem na biomassa seja mais elevada (Yuan et al., 2015).

Alguns estudos que analisaram o biossólido em diferentes temperaturas de pirólise apontam um maior rendimento em 300°C por 30 minutos, ou seja, as reações de pirólise com lodo são concluídas dentro de 30 minutos, devido a isso não há necessidade de permanência por longos períodos (Lehmann & Stephen, 2009; Sohi, 2012; Hossain, Strezov & Nelson, 2009; Hossain et al., 2011; Agrafioti et al., 2013; Yuan et al., 2013; Masek et al., 2013).

Já em relação ao bagaço da cana-de-açúcar, durante o processo de pirólise, ao atingir 120°C, a matéria orgânica começa a sofrer decomposição térmica com perda de umidade e rompimento de ligações químicas. Posteriormente, ocorre a

degradação da hemicelulose (200 a 260°C), celulose (240 a 350°C) e lignina (280 a 500°C), sendo que este último é de grande importância no rendimento do biocarvão (Rehrah et al., 2014).

2.3 Etapa 2 – Caracterização das matérias-primas e seus respectivos biocarvões

Para realização da caracterização físico-química dos materiais foi utilizado o delineamento com cinco repetições, sendo que os tratamentos foram constituídos por : biossólido puro (BP); bagaço de cana-de-açúcar puro (BCP); biocarvão de biossólido (BB); biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar (BBC), perfazendo um total de 20 amostras.

2.3.1 Rendimento

Os materiais utilizados no experimento foram pesados antes e após o processo de pirólise em balança Balmak Economic ELC 6/15/30 para obtenção da massa seca. O rendimento gravimétrico (RG) foi expresso pela relação entre a massa do biocarvão e a massa de biomassa seca (Eq. 1).

$$RG = \left(\frac{MC}{MMS} \right) * 100 \quad (1)$$

O rendimento gravimétrico em licor pirolenhoso (RGLP), foi o resultado da relação entre a massa do líquido condensado e a massa de biomassa (Eq. 2).

$$RGLP = \left(\frac{MGC}{MMS} \right) * 100 \quad (2)$$

Já o rendimento gravimétrico em gases não condensáveis foi obtido pela subtração dos rendimentos em massa do biocarvão e gás condensado, de um total de 100% (Eq.3).

$$RGNC = 100 - (RG + RGLP) \quad (3)$$

Onde RG é o rendimento gravimétrico de biocarvão com relação à base seca (%); MC é a massa de biocarvão com relação à base seca (g); MMS é a massa de biomassa seca (g); RGLP é o rendimento gravimétrico em licor pirolenhoso com relação à base seca (%); MGC é a massa do gás condensável (licor) com relação à base seca (g) e o RGNC é o rendimento gravimétrico em gases não condensáveis (%).

2.3.2 Análise imediatas

As análises imediatas foram realizadas de acordo a Norma 8112 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (Brasil, 1986). Por meio desta análise foram determinados os teores de umidade, materiais voláteis e de cinzas e, por diferença, o teor de carbono fixo do material. As mesmas foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade do Oeste Paulista.

▪ Teor de umidade

Primeiramente foi realizado a limpeza dos cadinhos de cerâmica em solução ácida – HCl a 9,5% (Figura 10). Após isso a mufla foi pré-aquecida a 750°C e, os cadinhos foram inseridos e permaneceram lá por 10 min. Com o término do procedimento os cadinhos foram retirados da mufla, com o auxílio de uma pinça de cadinho de aço inox, e levados ao dessecador para esfriar até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento utilizou-se uma balança analítica (Modelo AUY220 – SHIMADZU) para determinar a massa dos cadinhos.

Para a determinação da umidade foi inserido 1g das amostras nos cadinhos secos e aplicado o método de secagem em estufa regulada a 105°C, as amostras foram inseridas na estufa e permaneceram nesta temperatura por 2h. Logo após foram retirados e colocados em um dessecador para esfriar até atingir a temperatura ambiente. Finalizando esta parte deu-se início a

pesagem da massa das amostras em balança analítica mencionada anteriormente, para assim proceder com a determinação da umidade das amostras através da Eq.4 (Enders et al., 2012):

$$U(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (4)$$

Onde U refere-se à umidade em %; m1 é a massa da amostra antes da secagem em estufa (g); m2 é a massa da amostra após estufa a 105°C (g).

▪ Teor de materiais voláteis

A determinação de materiais voláteis foi realizada utilizando a amostra submetida ao teste de umidade. Tem-se três etapas para a obtenção do teor de voláteis: (1) Inicialmente com a porta da mufla aberta os cadinhos foram colocados na parte mais externa, até a mesma atingir temperatura de 300°C. Posteriormente os cadinhos permaneceram ali durante 2 minutos; (2) Em seguida, os mesmos foram posicionados na entrada da mufla, ainda com a porta aberta, até a mesma atingir 500°C, permanecendo durante 3 minutos nesta temperatura e; (3) Por fim, os cadinhos foram inseridos no interior da mufla, com a porta fechada, até atingir a temperatura de 950°C, onde permaneceram por 6 min (Figura 14).

Concluindo este procedimento, os cadinhos com as amostras foram retirados da mufla e colocados no dessecador até atingir temperatura ambiente, para posterior pesagem em balança analítica procedendo assim com a determinação do teor de materiais voláteis das amostras através da Eq.5 (Enders et al., 2012):

$$MV = \frac{m_2 - m_3}{m_2} * 100 \quad (5)$$

Onde, MV refere-se aos teores de materiais voláteis em %; m2 é a massa da amostra após estufa a 105°C (g); m3 é a massa da amostra após aquecimento em mufla a 950°C(g).

▪ Teor de cinzas

Após completadas as etapas anteriores, deu-se início a determinação do teor de cinzas. Nesta etapa os inseriu-se os cadinhos no interior da mufla, até atingir a temperatura de 750°C, onde permaneceram durante 6h. Terminado o procedimento, os cadinhos foram retirados e colocados em um dessecador até atingir temperatura ambiente. O teor de cinzas foi determinado pelo Eq. 6 (Enders et al., 2012):

$$TC(\%) = \frac{m_4}{m_2} * 100 \quad (6)$$

Onde, TC refere-se ao teor de cinzas em %; m4 é a massa após aquecimento em mufla a 750°C (g); m2 é a massa da amostra após estufa a 105°C (g).

▪ Teor de carbono fixo

A determinação do teor de carbono fixo é uma medida indireta, obtida através da Eq.7 (Pradhan et al., 2020) utilizando os parâmetros previamente determinados.

$$CF(\%) = 100 - (MV + TC)\% \quad (7)$$

Onde, CF refere-se ao teor de carbono fixo em %; MV a porcentagem de materiais voláteis; e TC a porcentagem de cinzas.

2.3.3 Análise de pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica e teor de nutrientes

▪ pH e condutividade elétrica

As análises de potencial hidrogeniônico (pH) e de condutividade elétrica (C.E.) foram determinadas, segundo a metodologia proposta por Rajkovich et al. (2012), em que 1g de amostra foi pesado em erlenmeyers e adicionados 20mL de água deionizada. A mistura foi agitada em mesa agitadora orbital por 1,5h. Após agitação, foi utilizado um pHmetro previamente calibrado, com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0, para determinar os valores de pH das amostras.

As amostras foram deixadas em repouso e, após 12h determinou-se a condutividade elétrica com o auxílio de um condutivímetro previamente calibrado com solução padrão de C.E. igual a 1,4 mS/cm. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Química da UNOESTE.

▪ Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca de cátions (CTC) é uma análise muito importante do ponto de vista agrônomo, pois, a realização desta análise se torna fundamental, principalmente em estudos de possíveis materiais que apresentam viabilidade agrônoma e ambiental para serem empregados como condicionadores de solo.

A CTC das amostras foram determinadas seguindo a metodologia do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para fertilizantes orgânicos (Brasil, 2007), sendo realizada no Laboratório de Química da Universidade do Oeste Paulista. Onde pesou-se 5g de amostra e 2g de carvão ativado em erlenmeyer com capacidade para 250mL, no qual foram adicionados 100mL de HCl 0,5 M.

A mistura foi agitada por 30 min no agitador de Wagner e, em seguida, filtrada em sistema de vácuo (papel filtro de 2 micras) e lavada com água destilada por 10 vezes até completar o volume de 300 ml, sendo descartado posteriormente. Sobre o material retido no filtro foram adicionados 100 ml de solução de acetato de cálcio (CaOAc, 0,5 mol L⁻¹, pH igual a 7) em porções de 10 ml.

Novamente foram realizadas sucessivas lavagens do material retido com água destilada até completar o volume de 300 ml. A solução final foi titulada com NaOH (0,1 M) padronizado, incluindo o tratamento branco, em que não será adicionada amostra, somente as 2g de carvão ativado. A CTC foi calculada por meio da Eq.8:

$$CTC \left(\frac{\text{mmole}}{\text{kg}} \right) = \frac{(V_a - V_b) \cdot 0,1 \cdot 1000}{m(g)} \quad (8)$$

Onde, V_a refere-se ao volume de NaOH utilizado para neutralizar a amostra (mL); V_b volume de NaOH utilizado para neutralizar o branco (mL); m a massa de amostra (g).

▪ Teor de macro e micronutrientes

Para realização da análise de teor de nutrientes, as amostras foram enviadas ao Laboratório de Tecidos Vegetais da Universidade do Oeste Paulista. Onde os teores de nutrientes foram determinados, conforme métodos descritos por Malavolta, Vitti & Oliveira (1997), por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica, espectrômetro de UV- visível a 420 nm e fotômetro de chama. Os teores de macronutrientes foram expressos em g kg⁻¹ e os de micronutrientes em mg kg⁻¹.

2.3.4 Espectrometria de fluorescência de raio x

As amostras foram enviadas ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos – LCGRS/Laboratório de Materiais Cerâmicos – LaMaC da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Presidente Prudente para ser realizada a análise de Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX).

A FRX destaca-se por ser uma técnica não destrutiva que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra utilizando intensidades de raios X. Isto é, de modo instrumental sem nenhum pré-tratamento químico e podendo atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm. Ela possibilita a determinação simultânea ou sequencial da concentração de elementos enquadrados entre o sódio e urânio – Na e U (Wastowski et al., 2010).

A composição química das amostras, ou seja, a quantificação da proporção entre os elementos presentes nas amostras, comparativamente, foi realizada pelo método semi-quantitativo de FRX. Utilizou o equipamento FRX, modelo EDX 7000, marca Shimadzu, onde os valores aproximados das porcentagens dos óxidos mais estáveis de cada elemento foram obtidas utilizando uma fonte de Rh para as excitações. As varreduras foram realizadas no intervalo de energia dos óxidos do Na até o U em condições normais de temperatura e pressão. Foi utilizado um porta amostra de poliéster biaxialmente-orientado de politereftalato de etileno (boPET, Mylar®) e uma área de aproximadamente 80 mm² foi analisada.

2.3.5 Análise bromatológica

A análise bromatológica foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal da Universidade do Oeste Paulista com finalidade de observar se houve alterações nos teores de hemicelulose, celulose e lignina no biossólido, bagaço de cana-de-açúcar e seus respectivos biocarvões. A metodologia utilizada foi a de Silva & Queiroz (2006) que é baseada na solubilidade em solução de detergente: Fibra de Detergente Ácido (FDA) e Fibra de Detergente Neutro (FDN).

Foi realizado o método de solução em FDN, onde utilizou-se cadinhos de vidro com placa porosa, onde primeiramente foram pesados e identificados para posterior uso. Pesou-se 0,35g de amostra em tubos de ensaio de 100mL, logo após adicionou-se 35mL de solução de detergente neutro em cada amostra. Os tubos foram levados para o bloco digestor onde permaneceram por 1h a 125°C.

Concluído esta parte deu-se início ao processo de filtragem, em cadinhos com auxílio de uma bomba a vácuo, sendo realizada com água numa temperatura de 100°C e, finalizada com acetona. Posteriormente as amostras foram levadas a estufa por um período de 6h. Finalizado este processo os cadinhos foram acondicionados em dessecador até que as amostras esfriassem e posteriormente pesados em balança analítica, Modelo Scientech VER210.

O FDA foi realizado para obtenção dos teores de lignina e celulose, sendo que é o mesmo procedimento do FDN, só muda a solução que é detergente ácido e, após a pesagem dos cadinhos que ficaram durante 6h na estufa adicionou-se ácido sulfúrico a 72% e as amostras ficam em repouso durante 3h. Em seguida, fez-se a lavagem filtrando e foram inseridas em estufa a 105°C por 6h. As mesmas foram pesadas novamente e, enviadas a mufla a 600°C durante 6h, ao dessecador e por fim pesou-se. Tanto o FDN quanto o FDA podem ser obtidos pela Eq. 9:

$$\%FDN \text{ ou } \%FDA = \frac{[(\text{Peso do cadinho} + \text{Amostra}) - (\text{Peso do cadinho vazio})] \cdot 100}{\text{Peso da amostra (g)}} \quad (9)$$

No FDN os componentes hemicelulose, celulose e lignina estão insolúveis. Já na FDA solubiliza-se a hemicelulose e o resíduo é tratado com ácido sulfúrico para extração da lignina. Sendo que a diferença entre as frações é que determina os teores de hemicelulose, celulose e lignina (Conz et al., 2017)

2.3.6 Determinação da densidade e tamanho de partículas ou agregados

▪ Densidade de partículas ou agregados

Para a determinação da densidade de partículas (Dp), foi utilizado 20 g das amostras (seco a 105°C). O material foi adicionado em um balão volumétrico de 50mL que, posteriormente, foi completado com álcool etílico P.A até atingir seu volume total (Embrapa, 1997). Sendo que para medir o volume de álcool gasto, para completar o balão, utilizou-se uma bureta.

Faz-se aqui uma pequena observação em relação ao tamanho do balão, pois para o bagaço de cana-de-açúcar e seu respectivo biocarvão foi necessário utilizar balão volumétrico de 200mL, devido a serem materiais muito leves. E, antes de iniciar a análise os balões foram aferidos com água deionizada. O cálculo final da Dp se deu pela Eq.10.

$$Dp \text{ (g/cm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{massa da amostra seca a } 105^{\circ}\text{C (g)}}{\text{Volume do balão aferido (mL)} - \text{Volume de álcool gasto (mL)}} \quad (10)$$

▪ Tamanho de partículas ou agregados

Para determinação das frações granulométricas dos materiais foi utilizado, em cada procedimento, 100 gramas de amostra foram colocados na parte superior de um jogo contendo 5 peneiras com as seguintes malhas: 2; 1,19; 0,59; 0,25 e 0,149 mm. As peneiras foram submetidas a um agitador de peneiras a 10 rpm por 15 minutos.

Em seguida o material retido em cada peneira foi transferido para um recipiente numerado e de peso conhecido e levado para estufa para determinação do peso a 105°C. Uma outra amostra de 100 gramas também foi levada para estufa para a determinação do seu peso a 105°C para utilização no cálculo das frações granulométricas segundo a Eq.11 (Adaptada ASTM, 2010).

$$\text{Teor de Agregados} = 100 * \left(\frac{A}{B}\right) \quad (11)$$

Onde, A refere-se ao peso dos agregados secos a 105°C retidos respectivamente em cada uma das peneiras e B ao peso da amostra seca a 105°C.

2.3.7 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo programa estatístico SISVAR. Para comparação de médias, foi utilizado o teste Tukey a 5% de probabilidade ($p < 0,05$). E, para correlação de Pearson foi utilizado o teste t a 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

3. Resultados e Discussão

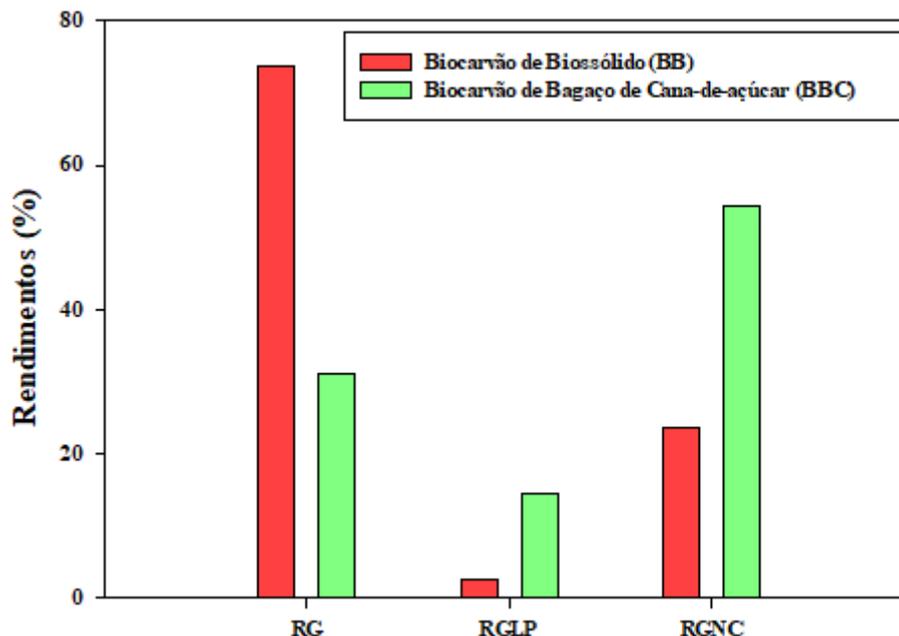
3.1 Rendimento

Observa-se que o BB apresentou um rendimento gravimétrico (RG) de 73,8% quando comparado ao BBC, 31,1 %, (Figura 1). Essa maior perda de massa no BBC pode estar relacionada ao alto teor de celulose na biomassa, que é facilmente degradada, na faixa de 250°C a 300°C, durante a pirólise (Domingues et al., 2017).

Xue et al. (2019) trabalhando com temperaturas e tempos variados encontrou um valor de RG de 89,70% a 300°C durante 30 min para biocarvão produzido através de lodo de esgoto. Já Domingues et al. (2017) em seu estudo sobre diferentes biomassas, trabalhou com bagaço de cana-de-açúcar pirolisado a 350°C, onde obteve um rendimento gravimétrico de 37,5%. Corroborando desta forma com os valores encontrados no presente estudo.

O gráfico evidencia ainda maiores valores de rendimento gravimétrico de licor pirolenhoso (RGLP) e em gases não condensáveis (RGNC) para o biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar – 14,4% e 54,5%, enquanto o BB apresentou apenas 2,5% de RGLP e 23,7% de RGNC.

Figura 1 – Rendimento dos biocarvões produzidos em temperatura de 350°C por 30 minutos.



Fonte: Autores (2021).

3.2 Análise imediata

Em relação a umidade nota-se que o BB e BBC apresentaram menores valores (Tabela 1), não ultrapassando 2% quando comparados ao BP e BCP. O que já era esperado, pois a partir de 120°C a matéria-prima começa a sofrer modificações perdendo umidade durante o processo de pirólise (Downie, Crsocky & Munroe, 2009; Conz et al., 2017).

Para o material volátil (MV) os maiores valores foram obtidos no BCP e BBC, 95,49% e 89,68%, comparado aos demais. Pereira & Seye (2014) em seu estudo sobre características e reais potencialidades energéticas de algumas biomassas residuais, encontraram valor de 80,42% de material volátil no bagaço de cana-de-açúcar. Ainda em relação ao MV, Kameyama et al. (2016) estudando o BCP em diferentes temperaturas de pirólise obteve um valor de 51% a 400°C, enquanto Zhang et al. (2017) encontraram 60% de MV no bagaço pirolisado a 350°C.

Conz et al. (2017) encontraram valores, próximos ao do presente estudo, de 90,61%, 93,56% para a palha de cana-de-açúcar e serragem materiais esses que podem ser comparados ao bagaço de cana-de-açúcar. E, trabalhando com a temperatura de 350°C, o teor de material volátil foi de 50,15% e 54,02% dos materiais anteriormente citados. Os autores ainda trabalham com dejetos de galinha, resíduo este que tem proximidade com o biossólido, onde obtém valor de 69,70% para biomassa e 60,80% de MV para o biocarvão.

Quanto ao teor de cinzas (TC) notou-se um aumento dos valores nos materiais pirolisados em comparação com as biomassas. Onde o BB obteve um valor de 53,20%, já o BBC foi de 10,23%.

Alguns estudos com resíduos orgânicos, como o de Conz et al. (2017) que trabalhando com dejetos de galinha, palha de cana-de-açúcar e serragem encontraram os seguintes valores de teor de cinzas a 350°C: 38,21%, 24,22% e 1,24%. Já para as biomassas obteve valores de 29,71%, 8,48% e 1,17%.

Ainda em relação ao teor de cinzas Kameyama et al. (2016) encontraram um valor de 6% no biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar produzido a 400°C, enquanto Lee et al. (2013) obtiveram resultado de 2,1% do bagaço e 8,57% do seu respectivo biochar a 500°C. Toscan et al. (2017) evidenciaram um valor de 4,5% de cinzas para o bagaço de cana-de-açúcar. Bleuler et al. (2020) encontram um valor de 8,2% para o lodo e 42% no biocarvão em temperaturas de 500 e 650°C.

Cao & Harris (2010) estudando as propriedades do biocarvão de estrume observaram um valor de 96% no teor de cinzas e, associaram esse maior valor a presença de minerais como a calcita e quartzo no estrume. Zhao et al. (2013) evidenciaram em seu trabalho maior teor de cinzas em biocarvão de lodo e biocarvão de estrume de vaca e, relacionaram isso à alta concentração de constituintes minerais na matéria-prima. Porém também a composição da matéria-prima pode influenciar, pois quanto maior a quantidade de nutrientes mais elevado será o teor de cinzas.

O carbono fixo (CF) vem a ser a parte do material mais resistente que permanece no biocarvão após a pirólise (Amonette & Joseph, 2009; Conz et al., 2017). O BB obteve maior valor apresentando significância em relação aos demais. Os valores encontrados no presente trabalho, corroboram com estudo de Agrafioti et al. (2013) encontraram um valor de 0,4% de carbono fixo no biossólido pirolisado a 300°C.

Já Conz et al. (2017) trabalhando há uma temperatura de 350°C com dejetos de galinha, palha de cana-de-açúcar e serragem encontrou valor de 0% para ambas as biomassas e, de 0%, 21,86% e 41,45% para os *biochars*. Valores estes que se aproximaram dos achados no presente estudo, principalmente para o BP, mas diferiram dos BB e BBC. Esses baixos valores de CF podem estar relacionados ao alto teor de voláteis e cinzas.

Tabela 1 – Proporção relativa dos componentes nas matérias-primas e seus respectivos biocarvões.

Tratamentos	Umidade	Material Volátil	Teor de Cinzas	Carbono Fixo
	------(%)-----			
BP	7,87 a	57,46 c	42,31 b	0,23 b
BCP	5,75 b	95,49 a	4,46 d	0,05 c
BB	1,60 c	46,12 d	53,20 a	0,68 a
BBC	1,99 c	89,68 b	10,23 c	0,09 bc

BP: Biossólido; BCP: Bagaço de cana-de-açúcar; BB: Biocarvão de Biossólido; BBC: Biocarvão de Bagaço de cana-de-açúcar. Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tuckey a 5%. Fonte: Autores (2021).

3.3 Determinação do pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica e teor de nutrientes

De forma geral, quando se comparou matérias-primas e seus respectivos biocarvões observou-se que ambos apresentaram uma faixa de pH mais neutro/alcalino, sendo que o BP obteve um valor mais elevado (Tabela 2). O que era esperado, pois na maioria das ETE's esse resíduo normalmente passa por um tratamento com cal virgem dolomítico com óxido de cálcio, com finalidade de eliminar ou reduzir os patógenos (Barros, *et al.*, 2011).

O biocarvão de biossólido apresentou um valor mais elevado em comparação ao BBC. Zhao et al. (2013) em seu estudo sobre propriedades de biocarvão com lodo de águas residuárias, encontrou valor de pH de 8,82. Lehmann *et al.* (2011) mencionam que biocarvões produzidos a partir de produtos não madeireiros possuem um pH mais elevado, isso pode ocorrer devido a presença de espécies químicas, carbonatos e outros sais.

O pH do solo é um importante parâmetro, pois desempenha um papel crucial no ciclo de nutrientes e na translocação de elementos potencialmente tóxicos (Chen et al., 2021). Além disso, afeta também os microrganismos presentes no solo e os vegetais (Brady & Weil, 2013), por serem sensíveis ao seu ambiente químico.

Sabe-se que os solos na região do Oeste Paulista, possuem um pH mais ácido que varia de 4,5 a 5,5. Nessas condições a calagem se torna necessária no solo, pois um pH ácido contribui para a presença de alumínio que é um elemento tóxico para as plantas, sendo que uma faixa de pH ideal para disponibilidade de nutrientes para as plantas e, para atividade dos microrganismos situa-se entre 6,0 a 6,5. Então, nesse caso os tratamentos mais indicados para a inserção no solo seriam o BP, BB e BBC, por apresentarem um pH alcalino poderiam agir como um corretor deste parâmetro.

Os valores mais elevados de condutividade elétrica foram encontrados no BP e BB. E eles estão relacionados ao conteúdo de nutrientes presentes na matéria-prima, sendo que biocarvões provenientes de resíduos animais contêm maiores valores (Conz et al., 2017; Joseph et al., 2010; Singh, Singh & Cowie, 2010).

Já para a matéria orgânica, carbono orgânico e relação C/N o bagaço de cana-de-açúcar obteve maiores valores, pois é um resíduo lignocelulósico rico em carbono. Porém, para o nitrogênio (N) apresentou menores valores, devido a isso evidenciou uma relação C/N alta. Caires (2000) menciona que uma relação C/N elevada vem a ser superior a 30/1. E, normalmente isso pode indicar uma deficiência de N o que poderá afetar todo metabolismo vegetal, visto que a planta utiliza o N para fabricar aminoácidos e, a partir desses, proteínas, enzimas e diversos compostos secundários (Tomé Jr, 1997).

O biossólido e seu respectivo biocarvão evidenciaram valores mais elevados de N-total, corroborando com os achados da literatura e, uma relação C/N menor que 10/1. Essa baixa relação C/N pode indicar um equilíbrio entre os elementos de carbono e nitrogênio (Moreira & Siqueira, 2006). Os valores encontrados no presente trabalho corroboram com Hossain et al. (2011), que achou valores de 3,27% para o biossólido e 3,32% de N após a pirólise a 300°C e valores aproximados para o C (32,3% e 25,5%). Já Pituello et al. (2015) encontraram valores de 3,6% de N no lodo de esgoto pirolisado a 350°C.

A redução do C após o processo de pirólise pode estar relacionado a perda por volatilização dos elementos como CO, CO₂, H₂O e hidrocarboneto. Quanto ao N pode ocorrer a perda por volatilização do NH₄-N ou NO₃-N (Souza et al., 2021).

Conz et al. (2017) encontraram valores de C de aproximadamente 50% na serragem e, após a pirólise a 350°C obtiveram valores de 70% desse elemento. Já para o dejetos de galinha estudado pelos autores, os valores foram de 30% e, a 350°C, 40% de C. Para o N, o dejetos de galinha apresentou valor de 3% e após a pirólise, aproximadamente 2,5%. E, a serragem 0,1% e seu biocarvão 0,3% de N. Valores estes que se aproximaram dos obtidos no presente trabalho.

A CTC também apresentou maiores valores para o BP e BB. Ela é de suma importância, principalmente em relação a fertilidade do solo, pois indica a capacidade total de reter cátions, que posteriormente tornar-se-ão disponíveis as plantas (Souza, Lima & Teixeira, 2009). Por mais que a matéria-prima apresentou maior valor que o biocarvão em ambos, deve-se levar em conta que a matéria-prima vai degradar mais rápido que o biocarvão, pois o mesmo tem maior persistência no solo podendo contribuir por mais tempo (Petter & Madari, 2012).

Dentre os parâmetros apresentados na Tabela 2 nota-se ainda que apenas o pH, nitrogênio total e a condutividade elétrica obtiveram aumento após a pirólise a 350°C do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 2 – Valores de potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica, matéria orgânica, carbono orgânico, nitrogênio total, relação carbono/nitrogênio e capacidade de troca de cátions nas matérias-primas e seus respectivos biocarvões.

Tratamentos	pH	CE	MO	C.Org	N-Total	C/N	CTC
		μS	-----g kg ⁻¹ -----				mmolc kg ⁻¹
BP	12,02 a	1498,60 a	460,54 c	255,86 c	36,62 a	7,00 c	865,93 a
BCP	6,10 d	266,48 d	925,92 a	514,40 a	2,32 c	221,72 a	112,39 c
BB	9,64 b	1036,00 b	327,52 d	181,96 d	27,52 b	6,61 c	725,14 b
BBC	8,11 c	291,40 c	864,75 b	480,40 b	4,92 c	97,64 b	52,00 d
CV (%)	1,00	2,09	3,29	3,29	5,45	5,88	2,44
DMS	0,15	22,24	39,73	22,09	2,88	14,75	23,04

BP: Biossólido; BCP: Bagaço de cana-de-açúcar; BB: Biocarvão de Biossólido; BBC: Biocarvão de Bagaço de cana-de-açúcar. Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tuckey a 5%. Fonte: Autores (2021).

Os elementos presentes na Tabela 3, são classificados como macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn). Esses nutrientes são essenciais as plantas, pois estão ligados em processos metabólicos que ocorrem no citoplasma das células das plantas (Tomé Jr, 1997).

De modo geral notou-se um aumento no teor dos macronutrientes após o processo de pirólise, com exceção do enxofre (BB). Cantrell et al. (2012) trabalhando com cinco tipos de biomassas (esterco de animais) em três temperaturas de pirólise (0°C, 350°C e 700°C) evidenciaram que a elevação da temperatura, no processo de conversão da matéria-prima em biocarvão, ocasionou um aumento no teor de nutrientes. Esses autores observaram ainda aumentos no teor de cinzas e carbono fixo e, redução de materiais voláteis comparando as biomassas aos biocarvões produzidos, corroborando com o presente estudo.

Já em relação aos micronutrientes, o Fe foi o único elemento que evidenciou uma redução após a pirólise a 350°C do biossólido, o mesmo não foi observado para os valores do BBC.

O BB apresentou maiores valores em relação ao P, Ca, Mg, Cu, Mn e Zn. Resultados esses que corroboram com Conz et al. (2017), que encontrou incremento dos valores desses elementos trabalhando com dejetos de galinha a 350°C, material este que se assemelha com o biossólido.

Já o bagaço de cana-de-açúcar pirolisado obteve maior teor apenas para o K. Zhao et al. (2013) evidenciaram em seu trabalho, onde estudaram doze tipos de matéria-prima para transformação em biocarvão, que resíduos de culturas agrícolas como a palha de trigo, tiveram maior concentração de K. Enquanto o lodo de esgoto obteve um valor de Fe e Ca mais elevados.

Zelaya et al. (2019) em seu estudo com biocarvão produzido a partir de lodo de esgoto e bagaço de cana-de-açúcar, encontrou valores de K (BP = 1,8; BB= 3,1 e BCP=3,0 g kg⁻¹) e Mg (BP= 2,9; BB= 4,5 e BCP= 1,8 g kg⁻¹) próximos aos do presente estudo para ambos os materiais. Para os demais elementos os autores evidenciaram valores mais elevados, não corroborando com os resultados aqui encontrados. Já Hossain et al. (2011) constaram em seu trabalho com biossólido e biocarvão produzido a 300°C, valores próximos para o Ca (BP= 3,02% e BB=3,47%) e Mg (BP=0,33% e BB=0,35%) aos observados no presente trabalho.

Tabela 3 – Valores de macronutrientes e micronutrientes presentes nas matérias-primas e seus respectivos biocarvões

Tratamentos	P	K	Ca	Mg	S	Cu	Fe	Mn	Zn
	------(g kg ⁻¹)-----					------(mg kg ⁻¹)-----			
BP	5,16 a	1,78 b	13,94 a	6,52 a	3,66 a	129,66 b	5.775,47 a	85,94 b	370,22 a
BCP	0,38 b	2,24 b	0,50 b	0,46 c	0,50 b	10,38 d	878,12 d	36,84 c	31,06 b
BB	5,69 a	1,90 b	14,58 a	6,82 a	3,50 a	157,16 a	5.315,18 b	108,10 a	386,10 a
BBC	0,62 b	5,46 a	0,64 b	1,60 b	0,70 b	17,44 c	1.478,24 c	87,03 b	51,44 b
CV(%)	11,97	9,56	24,26	11,63	21,02	5,01	2,40	4,77	14,04
DMS	0,89	0,54	4,57	0,93	1,16	6,19	165,14	6,61	60,80

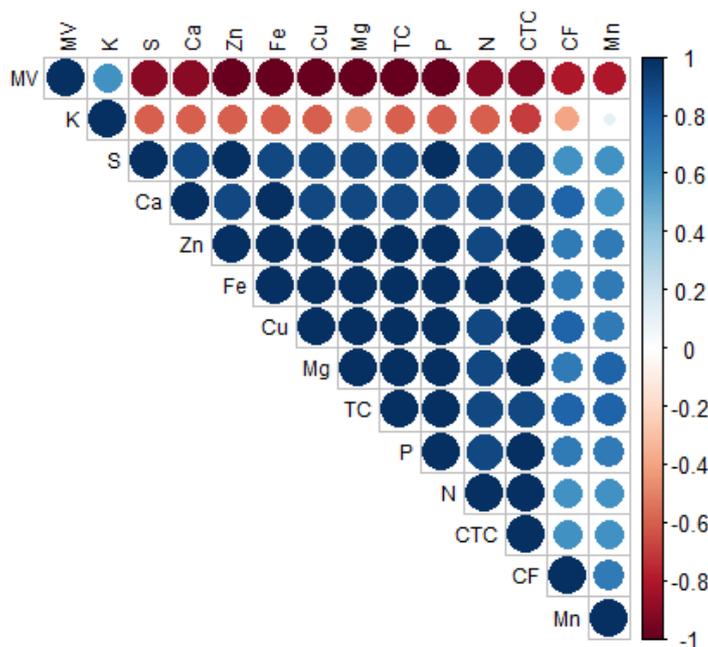
BP: Biossólido; BCP: Bagaço de cana-de-açúcar; BB: Biocarvão de Biossólido; BBC: Biocarvão de Bagaço de cana-de-açúcar. P: Fósforo; K: Potássio; Ca: Cálcio; Mg: Magnésio; S: Enxofre; Cu: Cobre; Fe: Ferro; Mn: Manganês; Zn: Zinco. Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tuckey a 5%. Fonte: Autores (2021).

Analisando a matriz de correlação de Pearson (Figura 2), notou-se que o teor cinzas apresentou uma correlação positiva forte, variando de 0,8 a 1, com a maioria dos nutrientes presentes nos materiais estudados, exceto para o K (-0,6). Ou seja, à medida que eleva o teor de cinzas, há um aumento dos nutrientes.

O teor de cinzas ainda evidenciou correlação negativa forte com voláteis (-1). Indicando que materiais com alto teor de MV vão ter uma quantidade reduzida de TC, o que pode influenciar diretamente na quantidade de nutrientes.

Curiosamente, observa-se que voláteis apresentou correlação negativa para maioria dos nutrientes, exceto para o K (0,6). O K evidenciou ainda uma correlação positiva fraca de 0,1 com o Mn.

Figura 2 – Matriz de correlação de Pearson entre o teor de nutrientes, materiais voláteis, cinzas, carbono fixo e capacidade de troca de cátions nas matérias-primas e seus respectivos biocarvões.



N: Nitrogênio total; P: Fósforo; K: Potássio; Ca: Cálcio; Mg: Magnésio; S: Enxofre; Cu: Cobre; Fe: Ferro; Mn: Manganês; Zn: Zinco. Cores azuis e vermelhas indicam correlações positivas e negativas, respectivamente.

Espaços vazios indicam que as correlações não são estatisticamente significativas a $p < 0,05$, teste t. Fonte: Autores (2021).

3.4 Espectrometria de fluorescência de raio X

Observou-se que no biossólido os elementos mais representativos foram C, Ca, Si, Fe, S, Al, P, Ti, e K. Sendo que a soma das concentrações atingiram 99,81%. Enquanto Zn, Sr, Cu, Cr, Mn, Zr e Nb apresentaram valores de 0,19% (Tabela 4). Sendo que após a pirólise do biossólido houve um decréscimo de 0,21% (C, Ca, Si, Fe, S, Al, P, Ti e K) e 0,11% (Zn, Sr, Cu, Cr, Mn, Zr).

Notou-se ainda que o carbono foi o único elemento que teve um incremento de aproximadamente 10% no biocarvão. No BB foi identificado ainda o Br e, a ausência do Nb.

Já para o bagaço de cana-de-açúcar verificou-se valores consideráveis de C, Si, K, Mg, S, Ca, Al, P e Fe com concentração de 99,97%. Já para Ti, Cu, Zn, Mn e Cr foi de 0,03%. No biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar observou-se uma redução de aproximadamente 3,57% no teor de carbono e, um aumento nos demais elementos, com exceção do Cr que se mostrou ausente, enquanto foi identificado baixas concentrações de Sr. Constatou-se um incremento de 1,4% de Si e 0,9% de K no BBC.

Tabela 4 – Valores de elementos químicos presentes nos materiais (%)

Elementos	BP	BCP	BB	BBC
C	76,194	98,323	86,196	94,748
Mg	-	0,232	-	0,386
Al	0,585	0,086	0,467	0,396
Si	1,864	0,715	1,144	2,122
P	0,439	0,085	0,230	0,240
S	0,666	0,127	0,363	0,247
K	0,173	0,227	0,109	1,124
Ca	18,923	0,101	11,001	0,475
Ti	0,199	0,013	0,085	0,037
Cr	0,013	0,002	0,004	-
Mn	0,011	0,004	0,005	0,018
Fe	0,767	0,077	0,325	0,194
Cu	0,025	0,006	0,011	0,008
Zn	0,065	0,003	0,028	0,005
Br	-	-	0,001	-
Sr	0,063	-	0,029	0,002
Zr	0,008	-	0,003	-
Nb	0,004	-	-	-

BP: Biossólido; BCP: Bagaço de cana-de-açúcar; BB: Biocarvão de Biossólido; BBC: Biocarvão de Bagaço de cana-de-açúcar. C: Carbono; Mg: Magnésio; Al: Alumínio; Si: Sílica; P: Fósforo; S: Enxofre; K: Potássio; Ca: Cálcio; Ti: Titânio; Cr: Cromo; Mn: Manganês; Fe: Ferro; Cu: Cobre; Zn: Zinco; Br: Bromo; Sr: Estrôncio; Zr: Zircônio; Nb: Nióbio. Fonte: Autores (2021).

3.5 Análise bromatológica

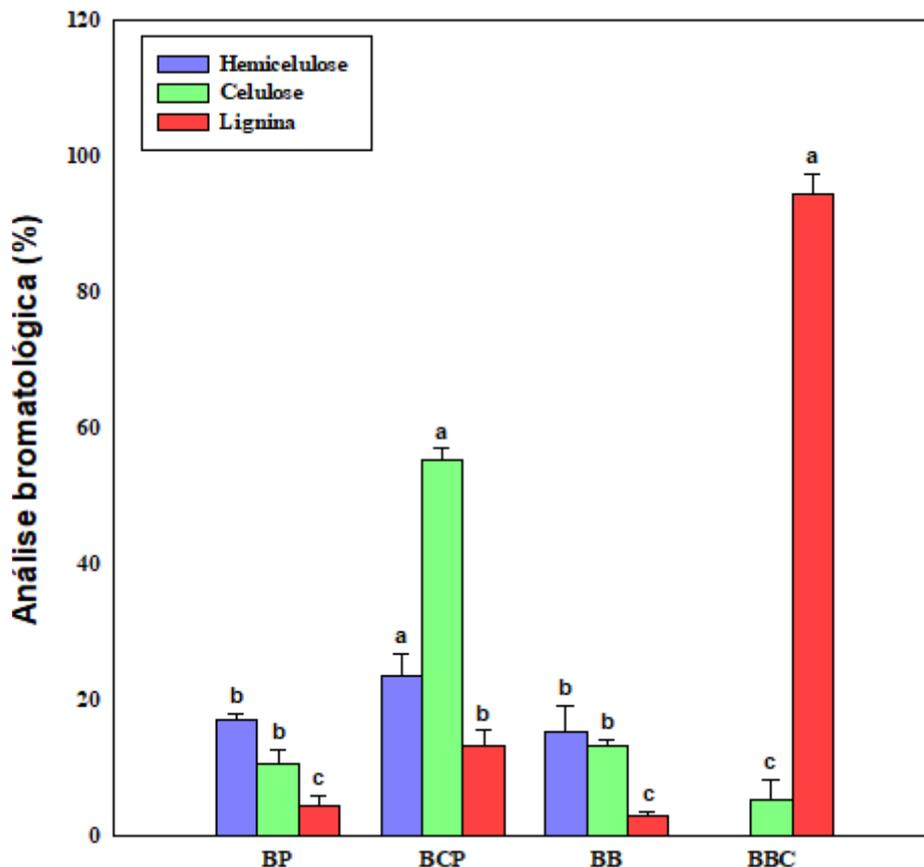
O bagaço de cana-de-açúcar evidenciou maiores teores de hemicelulose (23,65%) e celulose (55,51%) diferindo dos demais tratamentos. Observou-se também que após o processo de pirólise lenta, o BBC obteve um alto teor de lignina, 94,44% (Figura 3) podendo estar relacionado a uma maior recalcitrância do material, pois a lignina é muito mais recalcitrante do que a celulose e hemicelulose durante o processo de carbonização (Rutherford et al., 2012).

Pandey et al. (2000) mencionam que o bagaço é um material composto, principalmente, por 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina. Conz et al. (2017) encontraram elevados valores de lignina nos biocarvões de serragem e palha de cana-de-açúcar a 350°C. Valores estes próximos aos do presente estudo.

Toscan et al. (2017) em seu estudo sobre a composição de biomassas lignocelulósicas obteve valores de 40,1% de celulose e, 32,3% de hemicelulose para o bagaço de cana-de-açúcar. Já Velmurugan & Muthukumar (2012) encontram valores de lignina, no bagaço, de 17,1%.

Li & Jiang (2017) e Xing, Xu & Li (2021) mencionam que a matéria-prima é composta basicamente por polímeros aromáticos, lignina. E, polímeros de carboidratos, celulose e hemicelulose.

Figura 3 – Análise bromatológica das matérias-primas e seus respectivos biocarvões



BP: Bio sólido; BCP: Bagaço de cana-de-açúcar; BB: Biocarvão de Bio sólido; BBC: Biocarvão de Bagaço de cana-de-açúcar. Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tuckey a 5%. Fonte: Autores (2021).

3.6 Densidade e tamanho de partículas ou agregados

Para a densidade de partículas (Figura 4), observou-se que o bio sólido e seu respectivo biocarvão apresentaram maiores valores quando comparados ao bagaço de cana-de-açúcar e ao BBC. Sendo que após a pirólise a 350°C notou-se uma redução da densidade no bagaço pirolizado ($1,06 - 0,61 \text{ g cm}^{-3}$).

A densidade do biocarvão, assim como outras características, depende tanto da matéria-prima quanto das condições de pirólise (Pandolfo, Amini-Amoli & Killingley, 1994; Lehmann & Stephen, 2015).

Downie, Croscky & Munroe (2009) mencionam que o aumento da temperatura de pirólise pode causar uma diminuição da densidade, isso até aproximadamente 900°C, pois a partir dessa temperatura há uma transformação térmica que pode provocar uma ruptura na estrutura do material (biocarvão), fazendo com que a densidade aumente.

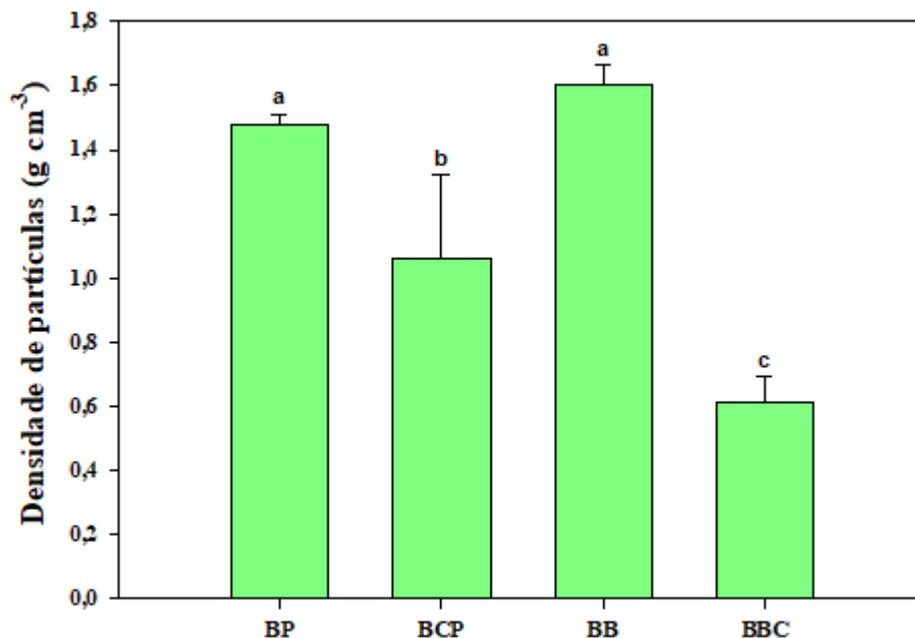
Os autores ainda pressupõem que, como a porosidade é o inverso da densidade, há um aumento da porosidade até aproximadamente 900°C, porém a partir dessa temperatura ocorre uma perda da porosidade ocasionando um aumento na densidade dos materiais.

De acordo com a Figura 4, o bagaço de cana-de-açúcar possui mais espaços porosos que o bio sólido ($1,48 - 1,80 \text{ g cm}^{-3}$). Isso pode estar relacionado a perda de líquido pirolenhoso e gases ter sido maior (68,9%), quando comparado ao bio sólido. Pois durante a degradação térmica as estruturas mais rígidas vão sendo preservadas, enquanto outras são transformadas em líquido ou volatilizadas, o que faz com que fique mais espaços porosos.

Yuan et al. (2013) mencionam que o aumento da temperatura de pirólise aumenta a aromaticidade e, conseqüentemente a geração de macroporos e microporos, que estão relacionados a maiores áreas específicas no biocarvão.

Canqui (2017) evidenciou que a aplicação de biocarvão pode aumentar a porosidade do solo em 2 a 41%. Omondi et al. (2016) constataram que a adição de biocarvão aumentou a porosidade do solo em 8,4%.

Figura 4 – Densidade de partículas ou agregados das matérias-primas e seus respectivos biocarvões



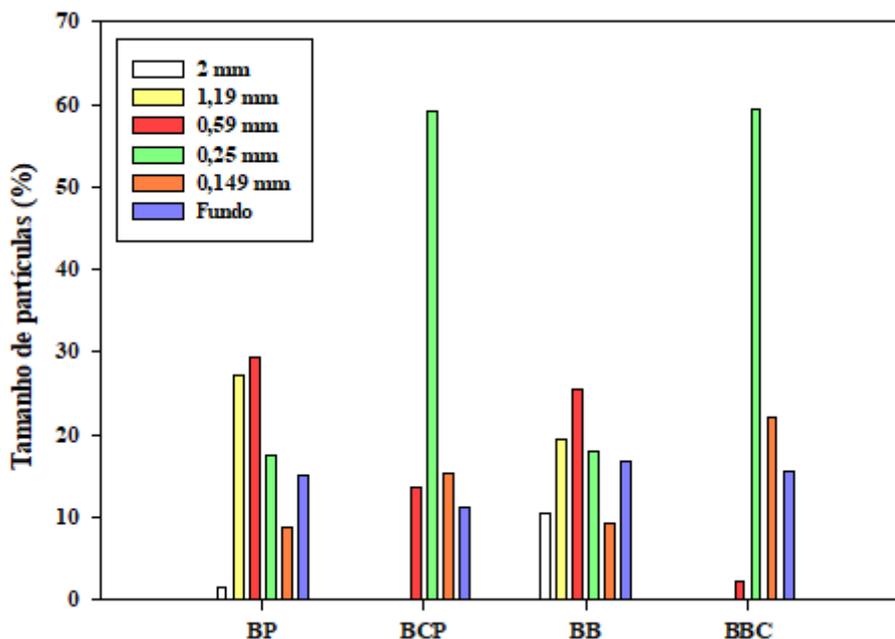
BP: Biossólido; BCP: Bagaço de cana-de-açúcar; BB: Biocarvão de Biossólido; BBC: Biocarvão de Bagaço de cana-de-açúcar. Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tuckey a 5%. Fonte: Autores (2021).

Observando os valores na Figura 5, notou-se que o biossólido apresentou em sua maioria partículas e/ou agregados de 0,59mm (29,3%) e, 1,19mm (27,1%). Já para o BB houve um acréscimo nas partículas de 2mm, onde foi de 1,6% para 10,4%.

Quanto ao BCP e o BBC, não apresentaram partículas de 2mm e 1,19mm de acordo com a análise de teor de partículas. Porém, evidenciou-se uma diferença em relação ao valor das partículas a 0,59mm, onde na matéria-prima se encontrava com 13,7% e após a pirólise esse valor decaiu para 2,4%. Houve também um aumento no valor das partículas de 0,149mm (15,3% - 22,1%).

Para Lorenz & Lal (2014) as partículas de menor dimensão apresentam uma maior superfície de contato com o solo, o que torna mais fácil as reações de degradação, podendo ainda afetar a persistência do material no sistema solo. Kim et al. (2012) dizem que se aumenta a quantidade de partículas de dimensão menores, quando se eleva a temperatura de pirólise, pois esse aumento da temperatura pode enfraquecer a estrutura molecular do material.

Figura 5 – Distribuição do tamanho de partículas ou agregados das matérias-primas e biocarvões



BP: Biossólido; BCP: Bagaço de cana-de-açúcar; BB: Biocarvão de Biossólido; BBC: Biocarvão de Bagaço de cana-de-açúcar. Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tuckey a 5%. Fonte: Autores (2021).

4. Conclusão

De maneira geral, pode-se concluir que tanto a matéria-prima quanto os biocarvões, produzidos por pirólise lenta a 350°C, ao serem caracterizados apresentaram características propícias para o uso agrícola, principalmente em termos de fertilidade.

O biocarvão de biossólido evidenciou maiores valores de nutrientes quando comparado ao biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar. Apresentando uma CTC alta de 725,14 mmol_c kg⁻¹, parâmetro este de suma importância em relação a fertilidade do solo.

Quanto ao pH notou-se que o BB apresentou um pH alcalino (9,64) podendo estar relacionado a quantidade de Ca presente no material, 14,58 g.kg⁻¹. De modo que o material pode vir a ser utilizado como corretivo de solos, visto que, a calagem com calcário normalmente é realizada com intuito de diminuir a acidez do solo, fornecer Ca e Mg e aumentar a disponibilidade e eficiência na utilização de nutrientes. O biocarvão de biossólido apresentou ainda um alto teor de Mg (6,82 g kg⁻¹).

Enquanto, o BBC apresentou maiores valores para a matéria orgânica, carbono orgânico e relação C/N. E, um alto teor de lignina, quando comparado ao BB.

O biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar evidenciou menor valor para a densidade de partículas (0,61 g cm⁻³), fator este que pode indicar que o uso do BBC no solo traria um benefício maior na parte estrutural e, podendo ainda proporcionar mais *habitats* para a microbiota presentes no solo, devido à alta porosidade do material.

Sugere-se ainda novos estudos que venham aplicar o procedimento experimental a campo utilizando resíduos orgânicos e biocarvões no solo de forma monitorada, para que assim seja avaliado sua eficiência em relação aos parâmetros químicos, físicos e biológicos do solo.

Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Referências

- Agrafioti, E. et al. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101:72-78.
- Alamino, R. C. J. et al. (2007). Biodisponibilidade de Cd em Latossolo Acrescido de Lodo de Esgoto. *Anuário do Instituto de Geociências*, 30.
- Alokika, et al. (2021). Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 169, pp 564-582.
- Alterthum, F. (1998). Produção de etanol utilizando bactéria recombinante. *Revista Pesquisa Fapesp*.
- ASTM. (2010). ASTM D2862-10: Particle size distribution of granular activated carbono. West Conshohocken: ASTM International. American Society for Testing and Materials – ASTM. 6 p. Disponível em: <http://www.astm.org>
- Amonette, J. E. & Joseph, S. (2009) Characteristics of biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann, J. & Joseph, S., Eds. Biochar for Environmental Management: Science and Technology, Earthscan, London, 33-52.
- Arshadi, M., Amiri, M. J. & Mousavi, S. (2014) Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigation of Ni (II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. *Water Resour. Indus.*, 6, pp.1-17.
- Barros, I. T. et al. (2011). Avaliação agrônômica de bio-sólido tratados por diferentes métodos químicos para aplicação na cultura do milho. *Rev. Bras. Engenharia Agrícola e Ambiental*, pp. 630-638.
- Brady, N. C. & Weil, R. R. (2013) Elementos da natureza e propriedades dos solos. Tradução técnica: Iago Fernando Lepsch. 3 ed. Porto Alegre: Bookman.
- Brasil. (1986). NBR 8112 – Carvão Vegetal: Análise Imediata: Método de Ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.
- Brasil. (2007). Instrução Normativa SDA Nº 17, De 21 de Maio. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA.
- Bleuler, M. et al. (2020). Pyrolysis of dry toilet substrate as a means of nutrient recycling in agricultural systems: Potential risks and benefits. *Waste and Biomass Valorization*.
- Caires, E. F. (2000). Manejo da fertilidade do solo no sistema plantio direto: Experiências no estado do Paraná. In: Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas. Fertbio, Santa Maria.
- Cantrell, K. B. et al. (2012). Impacto of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, v. 107, pp. 419-428.
- Canqui, H. B. (2017). Biochar and soil physical properties. *Soil Science Society of America Journal*, v. 81, pp. 687-711.
- Cao, X. & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinente to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, v. 101, pp. 5222-5228.
- Carabetta Júnior, V. & Brito, C. A. F. (2011). Bases introdutórias de iniciação científica em saúde na escolha do método de pesquisa. *Revista Brasileira de Ciências da Saúde*, nº 29.
- Chen, X. et al. (2021). Biochar as tool to reduce environmental impacts of nitrogen loss in water-saving irrigation paddy field. *Journal of Cleaner Production*, v. 290.
- CONAB. (2021). Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar safra 2021/2022 1º levantamento. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>.
- Conz, R. F. et al. (2017). Effect of pyrolysis temperature and feedstock type on agricultural properties and stability of biochar. *Agricultural Sciences*, 8, 914-933.
- Domingues, R. R. et al. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *Plos One*, 12(5).
- Downie, A., Croscky, A. & Munroe, P. (2009). Physical properties of biochar. In: Lehmann, J. & Joseph, S., Ed. Biochar for environmental management: Science and Technology. London: Earthscan, pp.13-29.
- EMBRAPA. (1997). Manual de métodos de análise de solo/Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. rev. atual. 212p. Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
- Enders, A. et al. (2012). Characterization of biochar to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, v. 114, pp. 644-653.
- Joseph, S. D. et al. (2010). Na investigation into the reactions of biochar in soil. *Australian Journal of Soil Research*, Victoria, v. 48, pp. 501-515.
- Hossain, M. K. et al. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92: 223-228.
- Hossain, M. K., Strezov, V. & Nelson, P. F. (2009). Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 442-446.
- Kameyama, K. et al. (2016). Effects of biochar produced from sugarcane bagasse at different pyrolysis temperatures on water retention of a calcareous dark red soil. *Soil Science*, 181(1), 20–28.

- Kim, K. H. et al. (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, v. 118, pp. 158-162.
- Lee, Y. et al. (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresource Technology*, v.148, pp.196-201.
- Lehmann, J. et al. (2011). Biochar effects on soil biota-a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 1812-1836.
- Lehmann, J. & Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management: An introduction. In: Lehmann, J. & Joseph, S. (Eds.) *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London, pp. 1-12.
- Lehmann, J. & Joseph, S. (2015). *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation*. Earthscan.
- Lehmann, J. & Stephen, J. M. (2009). Biochar for environmental management: Science and technology. *Forest Policy and Economics*, Earthscan, 1-12.
- Li, D. C. & Jiang, H. (2017). The thermochemical conversion of non-lignocellulosic biomass to form biochar: a review on characterizations and mechanism elucidation. *Bioresour. Technol.*, 246, pp. 57-68.
- Lorenz, K. & Lal, R. (2014). Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 177, n.5, pp. 651-670.
- Malavolta, E., Vitti, G. C. & Oliveira, S. A. (1997) de. Avaliação do estado nutricional das plantas: Princípios e aplicações. Piracicaba: Potafos, 308p.
- Masek, O. et al. (2013). Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel*, 103: 151-155.
- Matheri, A. N. et al. (2020). Influence of Pyrolyzed sludge use as na adsorbent in removal of selected trace metals from wastewater treatment. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 2, 100018.
- Moreira, F. M. S. & Siqueira, J. O. (2006). *Microbiologia e bioquímica do solo*. 2. Ed. Lavras: Universidade Federal de Lavras.
- Nobile, F. O. (2009). Uso de resíduos na agricultura. *Rev. Uniara*, v.12, n.2.
- Novotny, E. H. et al. (2015). Biochar: Pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, n. 2, pp. 321-344.
- Omondi, M. O. et al. (2016). Quantification of biochar effects on soil hydrological properties using meta-analysis of literature data. *Geoderma* 274: 28– 34.
- Pandey, A. et al. (2000). Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 74, pp. 69-80.
- Pandolfo, A. G., Amini-Amoli, M. & Killingley, J. S. (1994). Activated carbons prepared from shells of different coconut varieties. *Carbon*, vol 32, pp.1015–1019.
- Pedroza, J. P. et al. (2005). Doses crescentes de biossólido e seus efeitos na produção e componentes do algodoeiro herbáceo. *Rev.de Biologia e Ciências da Terra*, vol. 5, n. 2.
- Pereira, T. V. & Seye, O. (2014). Caracterização física de biomassa local. *Enepep*, Dourados: UFGD.
- Petter, F. A. & Madari, B. E. (2012). Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.16, n. 7, p. 761-768.
- Pituello, C. et al. (2015). Characterization of chemical-physical, structural and morphological properties of biochars from biowastes produced at different temperatures. *J. Soil. Sediment* 15(4), 792-804.
- Pradhan, S. et al. (2020). Biochar from vegetable wastes: agro-environmental characterization. *Biochar* (2), pp. 439-453.
- Rajkovich, S. et al. (2012). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, pp. 271-284.
- Rehrah, D. et al. (2014). Production and characterization of biochars from agricultural by-products for use in soil quality enhancement. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n. 108, p. 301–309.
- Rutherford, D. W. et al. (2012). Effect of formation conditions on biochar: composition and structural properties of cellulose, lignina and pine biochars. *Biomass and Bioenergy*, v. 46, pp. 693-701.
- Santos, M. L. et al. (2011). Estudos das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. *Rev. Química Nova*, vol. 34, n.3, 507-511.
- Silva, D. J. & Queiroz, A. C. (2006). Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos. Viçosa: UFV, 235p.
- Singh, B., Singh, B. P. & Cowie, A. L. (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, Victoria, v. 48, pp. 516-525.
- Schmitt, C. C. et al. (2020). From agriculture residue to upgraded product: The thermochemical conversion of sugarcane bagasse for fuel and chemical products. *Fuel Processing Technology*, v.197.
- Sohi, S. P. (2012). Carbon storage with benefits. *Science*, v. 338, p. 1034-1035.

- Souza, C. De S. et al. (2021). Induced changes of pyrolysis temperature on the physicochemical traits of sewage sludge and on the potential ecological risks. *Scientific Reports*, 11.
- Souza, T. T., Lima, A. B. & Teixeira, W. G. (2009). O aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo através da aplicação de carvão vegetal em um latossolo amarelo na Amazônia Central. 61^o Reunião Anual da SBPC.
- Tomé Jr, J. B. (1997). Manual para interpretação de análise de solo. Guaíba: Agropecuária.
- Toscan, A. et al. (2017). High-pressure carbon dioxidedwater pre-treatment of sugarcane bagasse and elephant grass: assessment of the effect of biomass composition on process efficiency. *Bioresource Technology*, v.224, pp.639-647.
- Wastowski, A. D. et al. (2010). Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva. *Rev. Química Nova*, v. 33, n.7, 1449-1452.
- Xing, J., Xu, G. & Li, G. (2021). Comparison of pyrolysis process, various fractions and potential soil applications between sewage sludge-based biochars and lignocellulose-based biochars. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.208.
- Xue, Y. et al. (2019). Pyrolysis of sewage sludge by electromagnetic induction: Biochar properties and application in adsorption removal of Pb(II), Cd(II) from aqueous solution. *Waste Manag.*, 89, pp. 48-56.
- Yuan, H. et al. (2015). Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, pp. 284-289.
- Yuan, H. et al. (2013). Influence of temperature on product distribution and biochar properties by municipal sludge pyrolysis. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15, 357-361.
- Zelaya, K. P. S. et al. (2019). Biochar in sugar beet production and nutrition. *Ciência Rural*, v. 49.
- Zhang, H. et al. (2017). Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. *Biomass Bioenerg*, 105:136–146.
- Zhao, L. et al. (2013). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v.256-257, pp. 1-9.