



Flávia de Miranda Gonçalves

**Caracterização de biocarvões e suas
capacidades de retenção de nutrientes**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Francisco José Moura

Rio de Janeiro
Agosto de 2016



Flávia de Miranda Gonçalves

**Caracterização de biocarvões e suas capacidades de
retenção de nutrientes**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Francisco José Moura

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Prof. Roberto José de Carvalho

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Dr. David Vilas Boas de Campos

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Solos

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC- Rio

Rio de Janeiro, 24 de agosto de 2016.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Flávia de Miranda Gonçalves

Graduou-se em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro em 2014.

Ficha Catalográfica

Gonçalves, Flávia de Miranda

Caracterização de biocarvões e suas capacidades de retenção de nutrientes / Flávia de Miranda Gonçalves ; orientador: Francisco José Moura. – 2016.

86 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Biocarvão. 4. Pirólise. 5. Fertilidade. 6. Solos. I. Moura, Francisco José. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este projeto à minha mãe, Renata Garcia de Miranda, meus irmãos Gustavo de Miranda Gonçalves e Paula de Miranda Gonçalves, ao Renan Ferreira Fraga Wanderley e minhas crianças.

Agradecimentos

Ao meu orientador Francisco José Moura pela oportunidade, apoio, orientação e confiança depositados durante a realização deste trabalho.

À Marina Moura Morales pelo apoio, incentivo e ensinamentos.

Ao Laboratório de Tecnologia de Fertilizante da EMBRAPA Solos, por ceder o fertilizante empregado no trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido durante o curso de mestrado.

Aos amigos, professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Engenharia de Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio, pelos ensinamentos, sugestões e conversas durante a realização deste trabalho.

Resumo

Gonçalves, Flávia de Miranda; Moura, Francisco José. **Caracterização de biocarvões e suas capacidades de retenção de nutrientes**. Rio de Janeiro, 2016. 86p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O carvão vegetal é um dos produtos gerados a partir da decomposição térmica, comumente denominada pirólise, de uma determinada biomassa em ausência total ou quase total de um agente oxidante, como o oxigênio do ar. Estudos baseados na Terra Preta de Índio indicam que o carvão pode contribuir diretamente com a melhoria da qualidade do solo, e com isso, permite a recuperação de solos degradados, além da contribuição no crescimento de espécies vegetais. Outro benefício da adição do carvão no solo é a capacidade de reter os nutrientes, fornecidos na aplicação de fertilizantes, reduzindo assim a perda por lixiviação. Com o objetivo de condicionar solos, três carvões vegetais foram estudados. Primeiramente foi realizada a caracterização deles, a fim de determinar as diferenças físicas e químicas, posteriormente foram realizados ensaios de adsorção de fertilizante nos mesmos. Os carvões vegetais utilizados neste trabalho foram produzidos em três condições distintas, sendo dois de resíduos de diferentes espécies, denominados biocarvão de pirólise lenta e biocarvão de pirólise lenta ativado, e a matéria prima do terceiro é resíduo de eucálio, denominado biocarvão de pirólise rápida. O fertilizante empregado nos ensaios de adsorção foi um Organomineral à base de Dejetos de Suínos com SuperFosfato Triplo. Nos ensaios de caracterização identificou-se elevada porosidade em todos os carvões vegetais, sendo o biocarvão de pirólise rápida aquele com valor mais elevado. Dentre os carvões vegetais estudados, o biocarvão de pirólise rápida é o que possui maior teor de nutrientes totais, e não foram observadas diferenças significantes entre os biocarvões de pirólise lenta e o de pirólise lenta ativado. Foram identificados baixos teores de celulose, entretanto os teores de lignina foram elevados. A capacidade sortiva identificada nos biocarvões

é bastante elevada, tendo seu valor semelhante nas três amostras. Nas três amostras de solos, a utilização de biocarvões como adsorventes de fertilizantes é satisfatória e podem ser utilizados na melhoria de solos degradados. Quando aplicados em um solo não degradado, o biocarvão de pirólise lenta e o lenta ativado não tiveram grande influência na capacidade sortiva do solo, entretanto, influenciaram nos parâmetros cinéticos determinados no modelo de pseudo-segunda ordem.

Palavras - chave

Biocarvão; Pirólise; Fertilidade; Solos.

Abstract

Gonçalves, Flávia de Miranda; Moura, Francisco José (Advisor). **Biochar characterization and their nutrient retention capacity**. Rio de Janeiro. 86p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The biochar is one of the products generated from the thermal decomposition, also named pyrolysis, of a particular biomass under an atmosphere almost or completely absence of an oxidizing agent, like the oxygen present in the air. Studies based on “Terra Preta de Índio” indicate that the biochar can contribute directly with the improvement of the quality of the soil, allowing the recovery of degraded soils, besides contributing with the growth of plant species. Another benefit from the addition of the biochar in the soil is the capacity of retaining nutrients provided by fertilizers, reducing the lost by leaching. With the objective of conditioning soils, three biochars were studied. Firstly, the biochars were characterized to determine the chemical and physical differences among them. Posteriorly, experiments of fertilizers adsorption were carried out with the same biochars samples. The biochars used in this study were produced in three different conditions, being two of them from residue of different biomass species, denominated biochar of slow pyrolysis and biochar of slow pyrolysis activated, and the raw material of the third one is residue of eucalyptus, denominated biochar of fast pyrolysis. The fertilizer used in the experiments of adsorption was a biofertilizer produced from Swine’s residues and Triple SuperPhosphate, provided by EMBRAPA Solos, located in Rio de Janeiro/RJ. In the experiments of characterization, high porosities were identified in all biochars, being the fast pyrolysis biochar the one with higher value. Among the biochars studied, the fast pyrolysis biochar is the one with the highest total nutrients content and no significant differences were observed in the total nutrient content in others biochars. Low cellulose contents were identified in the biochars, however the lignin contents were high. The sorptive capacity evaluated was high and basically

the same value for the three biochars. In the three soil samples, the evaluation of the biochars as adsorbents of fertilizers were satisfactory and can be used for improving degraded soils. When applied in a non-degraded soil, the slow pyrolysis and slow pyrolysis activated biochar did not have great influence in the sorptive capacity of the soil, however they affects the kinetic parameters determined by the pseudo-second order model.

Keywords

Charcoal; Pyrolysis; Fertility; Soil.

Sumário

1. Introdução	16
2. Objetivo	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. Revisão Bibliográfica.....	18
3.1. Biomassa.....	18
3.1.1. Aproveitamento energético.....	18
3.1.2. Biomassa vegetal	20
3.1.2.1. Fibras lignocelulósicas	20
3.2. Fertilidade e manejo do solo	23
3.3. Pirólise.....	24
3.4. Adsorção	26
3.5. Cinética de adsorção.....	26
4. Materiais e métodos.....	29
4.1. Biocarvões.....	29
4.1.1. Biocarvão de pirólise lenta	29
4.1.2. Biocarvão de pirólise lenta ativado	30
4.1.3. Biocarvão de pirólise rápida	30
4.2. Fertilizante.....	31
4.3. Solo	31
4.4. Caracterização dos biocarvões	32
4.4.1. Análise Termogravimétrica.....	32
4.4.2. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
4.4.3. Difração de Raio-X	34
4.4.4. Espectroscopia no Infravermelho	34
4.4.5. Determinação do pH e condutividade	35
4.4.6. Determinação dos Nutrientes Totais	35
4.4.7. Densidades e porosidade percentual	36
4.4.8. Análise Imediata.....	38
4.4.9. Análise da Capacidade de Troca Iônica	39

4.4.10.Cinética de adsorção e de liberação de nutrientes.....	41
4.5.Ensaio de biodegradação.....	42
4.6.Análise nas amostras após biodegradação.....	45
5. Resultados e Discussões.....	46
5.1.Caracterização dos biocarvões.....	46
5.1.1.Análise Termogravimétrica.....	46
5.1.2.Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
5.1.3.Difração de Raios X.....	59
5.1.4.Espectroscopia no Infravermelho.....	62
5.1.5.Densidades e porosidade percentual.....	64
5.1.6.Análise Imediata.....	65
5.2.Acompanhamento da liberação de gases.....	66
5.3.Comparação antes e após a biodegradação.....	70
5.3.1.Determinação do pH e condutividade.....	70
5.3.2.Análise da capacidade de troca iônica.....	72
5.3.3.Nutrientes Totais.....	73
5.3.4.Cinética de adsorção e de liberação de nutrientes.....	74
6. Conclusões.....	82
7. Recomendações.....	83
8. Referência bibliográfica.....	84

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa (ANEEL, 2005).....	19
Figura 2 - Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa (ROCHA, J.D. et al., 2004).....	25
Figura 3 - Biocarvão de pirólise lenta.....	29
Figura 4 - Biocarvão de pirólise lenta ativado.....	30
Figura 5 - Biocarvão de pirólise rápida.....	30
Figura 6 - Fertilizante utilizado nos ensaios de adsorção.....	31
Figura 7 - Solo empregado no ensaio de biodegradação.....	31
Figura 8 - Esquema das amostras do ensaio de biodegradação.....	42
Figura 9 - Visão geral do biocarvão de pirólise lenta.....	51
Figura 10 - Visão geral do biocarvão de pirólise lenta ativado.....	52
Figura 11 - Visão geral do biocarvão de pirólise rápida.....	53
Figura 12 - Visão das paredes celulares do biocarvão de pirólise lenta.....	54
Figura 13 - Visão das paredes celulares do biocarvão de pirólise lenta ativado.....	54
Figura 14 - Visão das paredes celulares do biocarvão de pirólise rápida.....	54
Figura 15 - Visão das paredes celulares de Eucalipto (Imagem obtida de Siebeneichler, E. A., 2011).....	54
Figura 16 - Partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise lenta.....	55
Figura 17 - Partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise lenta ativado.....	56
Figura 18 - Partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise rápida.....	56
Figura 19 - Vista longitudinal do biocarvão de pirólise lenta.....	57
Figura 20 - Vista dos poros na superfície próxima à parede celular do biocarvão de pirólise lenta.....	57
Figura 21 - Vista dos poros na superfície do biocarvão de pirólise lenta.....	57
Figura 22 - Vista dos poros na superfície próxima à parede celular do biocarvão de pirólise lenta ativado.....	58
Figura 23 - Vista longitudinal do biocarvão de pirólise lenta ativado.....	58

Figura 24 - Vista dos poros na superfície do biocarvão de pirólise lenta ativado.....	58
Figura 25 - Vista longitudinal do biocarvão de pirólise rápida.	58
Figura 26 - Vista da superfície próxima à parede celular do biocarvão de pirólise rápida.	58
Figura 27 - Vista dos poros na superfície do biocarvão de pirólise rápida.	58

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Faixas de temperatura características da decomposição dos componentes dos materiais lignocelulósicos (CONNOR, M.A. e PISKORZ, J.,1994).....	26
Tabela 2 - Quantidade de biocarvão a ser aplicada ao solo.	43
Tabela 3 - Preparação das amostras para ensaio de biodegradação.	44
Tabela 4 - Período do ensaio de biodegradação.....	45
Tabela 5 - Resultados da Termogravimetria em atmosfera inerte.....	48
Tabela 6 - Resultados da Termogravimetria em atmosfera oxidante.	50
Tabela 7 - EDS da visão geral do biocarvão de pirólise lenta.	51
Tabela 8 - EDS da visão geral do biocarvão de pirólise lenta ativado.....	52
Tabela 9 - EDS da visão geral do biocarvão de pirólise rápida.	53
Tabela 10 - EDS da partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise lenta.	55
Tabela 11 - EDS da partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise lenta ativado.....	56
Tabela 12 - EDS da partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise rápida.	56
Tabela 13 - Principais bandas espectrais interpretadas no espectro de infravermelho.....	63
Tabela 14 - Densidades e porosidade percentual dos biocarvões.	64
Tabela 15 - Resultados da Análise Imediata.....	65
Tabela 16 - pH inicial dos biocarvões.....	70
Tabela 17 - Resultado da titulação de Boehm após biodegradação.	72
Tabela 18 - Nutrientes totais presentes nas amostras.	73
Tabela 19 - Resultados da aplicação do modelo cinético de adsorção... ..	77
Tabela 20 - Porcentagem de adsorção de fertilizante após duas horas de contato.....	78
Tabela 21 - Resultados da aplicação do modelo cinético de dessorção.	80

Lista de Gráficos

Gráfico 1 - Perda de massa e sua derivada em função da temperatura em atmosfera inerte.	47
Gráfico 2 - Perda de massa em função da temperatura em atmosfera oxidante.....	49
Gráfico 3 - Difrátogramas de raios x para as amostras dos biocarvões. .	59
Gráfico 4 - Difrátograma do biocarvão de pirólise lenta com os planos característicos da celulose I beta.	60
Gráfico 5 - Difrátograma do biocarvão de pirólise lenta ativado com os planos característicos da celulose I beta.....	60
Gráfico 6 - Difrátograma do biocarvão de pirólise rápida com os planos característicos da celulose I beta.	61
Gráfico 7 - Difrátograma do biocarvão de pirólise rápida com os planos característicos do SiO ₂	61
Gráfico 8 - Espectroscopia no Infravermelho dos biocarvões.	62
Gráfico 10 - Acúmulo da liberação de N ₂ O ao longo do tempo devido à atividade microbiana.	68
Gráfico 11 - Acúmulo da liberação de CH ₄ ao longo do tempo devido à atividade microbiana.	69
Gráfico 12 - Porcentagem de adsorção em diferentes valores de pH.	75
Gráfico 13 - Porcentagem de adsorção com diferentes massas de biocarvões.....	76
Gráfico 14 - Cinética de adsorção do fertilizantes nas amostras de solo e solos com biocarvões.....	76
Gráfico 15 - Cinética de adsorção do fertilizantes nas amostras de biocarvões.....	77
Gráfico 16 - Cinética de liberação de fósforo nas amostras de solo e solos com biocarvões.....	79
Gráfico 17 - Cinética de liberação de fósforo nas amostras de biocarvões.....	79

1. Introdução

Muitos trabalhos de pesquisa recentes, brasileiros e estrangeiros, têm avaliado o uso de carvão de origem vegetal como condicionador de solos, com o objetivo de aumentar os teores de matéria orgânica e a capacidade de troca de íons do solo, melhorar a eficiência no uso de fertilizantes, promover o crescimento de microrganismos, entre outras características agronomicamente desejáveis.

Estes trabalhos têm como base os estudos referentes à Terra Preta de Índio. Suas características químicas são notórias devido aos distintos solos adjacentes. Enquanto estes são deficientes em nutrientes, com baixa atividade biológica, entre outros fatores, a Terra Preta de Índio é rica em nutrientes, com elevado teor de matéria orgânica, alta atividade biológica, alta capacidade de troca iônica e valores mais altos de pH. Estes fatores permitem um melhor desenvolvimento da flora e conseqüentemente, da fauna. Estes estudos afirmam que essas grandes diferenças entre os solos são devido à presença da alta fração orgânica advinda da grande quantidade de carvão pirogênico, resultante das aldeias indígenas que existiam na região.

Portanto, a existência da Terra Preta de Índio sugere que solos de baixa fertilidade, podem ser transformados em solos férteis, não apenas pela adição de fertilizantes e corretivos, mas também pela adição de compostos orgânicos estáveis na forma de carvão.

Materiais orgânicos usualmente aplicados como condicionadores de solo possuem um problema inevitável, sua decomposição razoavelmente rápida. Este problema pode ser resolvido com a reaplicação periódica do material condicionante, reduzindo a perda dos efeitos benéficos alcançados com a decomposição, ou com a aplicação de material naturalmente resistente à decomposição, ou seja, um material naturalmente recalcitrante.

Embora o carvão possua recalcitrância bastante variada de acordo com seu material de origem, quando incorporado ao solo, geralmente demonstra notável resistência à decomposição. Este fato é devido às características intrínsecas, como a presença de grupos funcionais fenólicos, que permitem sua permanência no solo por períodos relativamente longos de tempo.

2. Objetivo

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a capacidade do biocarvão de reter nutrientes quando aplicado ao solo, visando sua futura utilização no manejo ambiental de solos degradados.

2.2. Objetivos Específicos

Analisar o comportamento de biocarvões, quando aplicado ao solo através das seguintes etapas:

- Caracterizar os biocarvões, identificando suas características físicas e químicas;
- Verificar o crescimento microbiano no solo e quando é adicionado biocarvões neste;
- Determinar as alterações nas propriedades dos biocarvões e na fertilidade do solo em presença dos mesmos;
- Estudar a cinética da adsorção e liberação de nutrientes.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biomassa

A biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de microrganismos, suscetível a ser transformada em energia. É o único recurso orgânico renovável disponível em todos os lugares, que pode ser produzido de maneira sustentável, especialmente pela menor emissão de gases de efeito estufa em comparação a outras fontes de energia. Apresenta grande potencial econômico, devido à diversidade e quantidade de matérias primas que podem ser exploradas, considerando que o preço dos combustíveis fósseis tende a aumentar ainda mais no futuro.

3.1.1. Aproveitamento energético

O aproveitamento energético da biomassa pode ser feito de diferentes maneiras, por exemplo: por meio da combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, corte/quebra etc.), de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise e liquefação e transesterificação) ou de processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação) (ANEEL, 2005). A Figura 1 apresenta os principais processos de conversão da biomassa em energéticos.

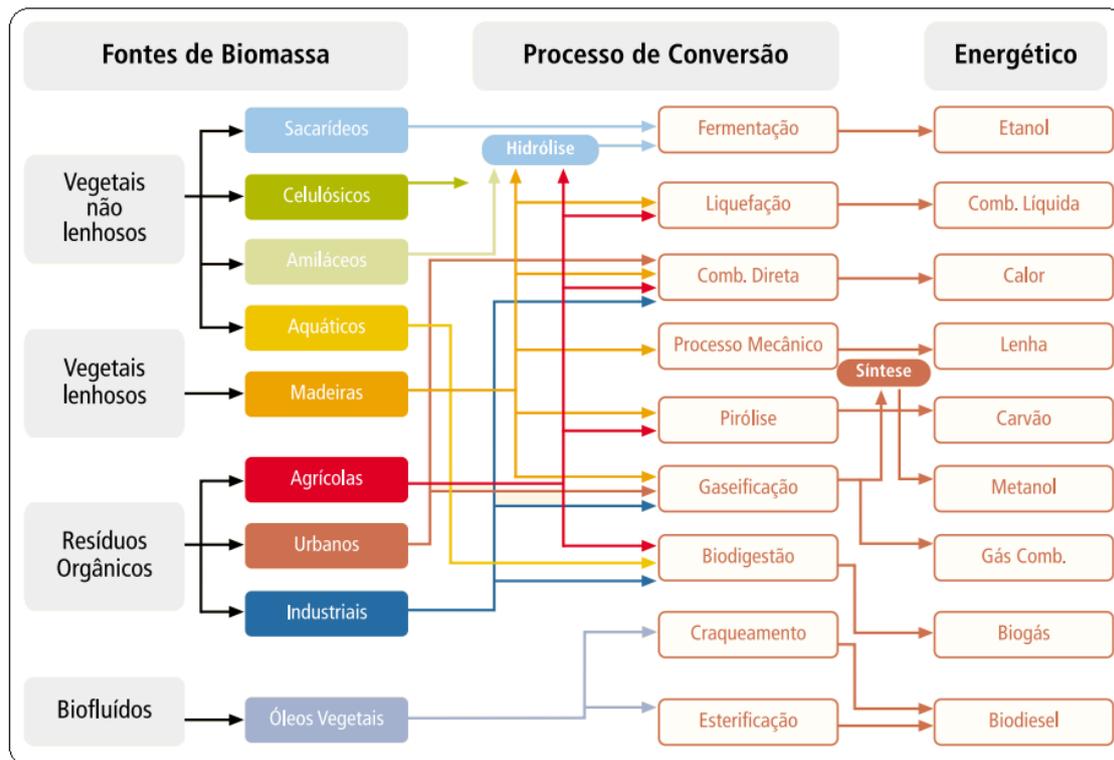


Figura 1 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa (ANEEL, 2005).

A aplicação do produto energético gerado não está restrita apenas à geração de energia. No caso do carvão, produzido a partir da pirólise, é destinada ao atendimento da demanda em diversos segmentos da indústria, bem como para utilização residencial urbana e rural. Entre seus usos pode-se destacar (Froehlinch & Moura, 2014):

- Tratamento de água;
- Tratamento de ar;
- Tratamento de efluentes;
- Indústria farmacêutica;
- Indústria química;
- Indústria alimentícia.

3.1.2. Biomassa vegetal

A matéria prima empregada para a fabricação do carvão vegetal pode ser dividida entre vegetais lenhosos e não lenhosos, como observado na Figura 1. Froehlinch & Moura (2014) afirmam que a principal matéria-prima para a fabricação é a madeira. Pode ser dividida em dois grupos principais:

- Madeira nativa - provém do desmatamento das florestas, sendo suas espécies variadas de acordo com a região;
- Madeira de reflorestamento - oriunda do plantio de espécies para esse fim.

O eucalipto é a espécie mais utilizada no reflorestamento, por causa das suas propriedades químicas, físicas e econômicas.

A biomassa vegetal é composta por diferentes tipos de células, cuja estrutura e composição variam com a espécie ou partes das plantas. As paredes celulares desta biomassa são formadas de fibras lignocelulósicas (Vieira et al., 2014).

A madeira, em base seca, é constituída de 88% a 99,9% de componentes orgânicos, às vezes denominados carbono fixo e voláteis. Celulose, hemicelulose e lignina formam essa parte orgânica (Salazar e Connor, 1984).

3.1.2.1. Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas são constituídas majoritariamente de fibras de celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n, revestidas em uma matriz amorfa de hemicelulose, também conhecida como poliose, ($C_5H_8O_4$)_m e lignina [$C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0,9-1,7}$]_n. (Balat et al., 2008; Santos, 2012).

Compostos orgânicos, também conhecidos como extrativos (ésteres, álcoois, esteróides e outros) e inorgânicos (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente) (Santos, 2012) estão presentes em menores quantidades.

As proporções desses componentes e a forma que estão arranjados dependem diretamente do material estudado, sendo que os percentuais de hemicelulose, celulose e lignina estão em torno de 20-40%, 40-60% e 10-25%, respectivamente (Ferreira, 2014).

Celulose

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o principal componente da parede celular da fibra vegetal e é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose) e por isso classificado como homopolissacarídeo (Yang et al., 2007). É o constituinte básico da madeira, contribuindo com cerca de 40 a 45% da matéria seca na maioria das espécies (Navarro, 2011).

As cadeias de celulose são agregadas, e se ordenam para formar as paredes celulares, que são altamente resistentes à tração e insolúvel na maioria dos solventes. Como resultado das ligações de hidrogênio existentes, as moléculas de celulose podem formar regiões cristalinas, alternadas com regiões menos ordenadas, denominadas amorfas (Navarro, 2011).

Para a queima direta da madeira, a celulose contribui bastante para a geração de energia, uma vez que é o seu componente mais abundante. Entretanto, para a produção de carvão vegetal, a celulose apresenta baixo rendimento, pois é pouco estável termicamente, e se degrada a baixas temperaturas (Castro, 2011).

Hemicelulose

As hemiceluloses juntamente com a celulose formam a fração da madeira denominada holocelulose. De maneira geral, a quantidade de hemiceluloses presente na matéria seca varia de 20% a 30%. São polissacarídeos amorfos, formados por vários tipos de açúcares, que apresentam estrutura ramificada e baixo grau de polimerização envolvendo fibras de celulose.

Assim como a celulose, a hemicelulose contribui diretamente para a queima direta da madeira, pois durante a sua degradação térmica liberam materiais voláteis que formam a chama do processo. Entretanto, para a produção de carvão vegetal, as hemiceluloses apresentam baixo rendimento, uma vez que são menos estáveis termicamente do que a celulose, e se degradam a temperaturas ainda mais baixas (Castro, 2011).

Lignina

Outro componente estrutural da madeira é a lignina, sendo essa, um dos principais componentes das plantas vasculares. Essa macromolécula está presente em cerca de um quarto dos tecidos vasculares, em combinação com a celulose e hemicelulose, constitui o material orgânico mais abundante na

superfície da terra. A hemicelulose e a lignina formam uma matriz que é encontrada nas paredes primárias e secundárias das células e, nesse caso, conferem maior resistência à parede celular.

A lignina pode ser definida como um material heterogêneo, ramificado, amorfo e polifenólico.

A lignina apresenta um conteúdo de carbono cerca de 50% maior do que o encontrado nos polissacarídeos, conseqüentemente é o componente de maior peso molecular, apresentando maior estabilidade térmica, sendo assim um componente mais favorável à produção de carvão vegetal (Castro, 2011).

Extrativos

Os extrativos são componentes da madeira não pertencentes à parede celular das fibras, ou seja, não estruturais, e são compostos extracelulares de baixo peso molecular. Os extrativos influenciam nas propriedades físicas da madeira, como o cheiro, cor, resistência a microrganismos, entre outras. Os extrativos são substâncias solúveis em solventes orgânicos neutros e em água.

Os principais tipos de extrativos são: terpenoides e esteroides, gorduras, ceras e substâncias fenólicas incluindo estilbenos, lignanas, taninos e flavonoides.

Os extrativos agem como intermediário no metabolismo das árvores, como reserva de energia e como mecanismo de defesa.

Em grande parte são formados por substâncias voláteis, sendo, portanto, de grande importância para a queima direta da madeira, pois se degradam mais rápido e ajudam a manter a chama do processo. Considerando-se a produção de carvão vegetal, o teor elevado de extrativos da madeira é um fator prejudicial, uma vez que proporciona menor rendimento gravimétrico em carvão, devido a degradação dessas substâncias a baixas temperaturas (Castro, 2011).

Inorgânicos

A madeira possui pequenas quantidades de compostos minerais, comumente conhecidos como cinzas. Em geral, o conteúdo dos componentes inorgânicos não passa de 1% da massa seca. Normalmente estão associados aos compostos orgânicos, onde tem função fisiológica. Os mais comuns são o cálcio, magnésio, potássio, sódio, fósforo, silício, ferro, cobre e manganês na forma de carbonatos, cloretos, oxalatos, fosfatos e silicatos (Castro, 2011).

3.2. Fertilidade e manejo do solo

A fertilidade define a capacidade do solo fornecer nutrientes às plantas, em quantidades e proporções adequadas, para a obtenção de grandes produtividades. Pode ser modificada pelo homem, a fim de se adequar às exigências da planta cultivada (Luz et al., 2002).

Os nutrientes do solo são perdidos naturalmente por retirada e exportação pela colheita das plantas, pela lavagem do perfil do solo através da água da chuva (lixiviação), pelo arraste das partículas, através da erosão, entre outros. Por estes motivos, após sucessivos cultivos, ocorre a modificação da fertilidade do solo, acarretando na diminuição do rendimento das culturas. Entretanto, como dito anteriormente, a fertilidade é uma capacidade do solo que pode ser modificada e então conduzida em condições ideais, através da calagem e da adubação. Por este motivo e pelo fato de exercerem grande efeito no aumento da produtividade das plantas, os corretivos e fertilizantes são insumos indispensáveis na agricultura (Luz et al., 2002).

O manejo do solo consiste num conjunto de operações realizadas, com objetivo de propiciar condições favoráveis à sementeira, ao desenvolvimento e à produção das plantas cultivadas, por tempo ilimitado. Para que esses objetivos sejam atingidos, é imprescindível a adoção de diversas práticas agrícolas. Portanto, o manejo adequado do solo é essencial para a produtividade, de tal forma que permita um rendimento econômico satisfatório, e a manutenção do potencial produtivo do solo. O uso adequado do solo permite a atividade agrícola de forma sustentável, atendendo assim às demandas da sociedade por alimentos, preservando o ambiente e minimizando a degradação física, química e biológica e a contaminação do solo e das águas (EMBRAPA, 2011).

A primeira etapa para o manejo do solo é a realização da análise deste. A análise do solo é uma medida físico-química, sendo seu objetivo determinar a habilidade do solo em fornecer nutriente às plantas, e também determinar as necessidades de calcário (calagem) e fertilizantes, além de diagnosticar problemas de toxidez de alguns elementos, excesso de sais e outros (EMBRAPA, 2011).

A adubação é a prática agrícola que consiste em adicionar ao solo a quantidade de nutrientes que preenchem a lacuna entre o que a planta exige e o que o solo pode fornecer, acrescentando, ainda, a quantidade perdida (Malavolta, 1989).

Assim, a quantificação dos nutrientes existentes no solo é essencial para um uso eficiente, racional, e econômico do adubo. A adubação começa com a análise do solo, continua com a correção da acidez, e termina com a aplicação correta do adubo (Malavolta, 1992).

As plantas necessitam de elementos minerais essenciais, os quais foram classificados em macronutrientes e micronutrientes. Eles são retirados do solo, na forma iônica, sendo levados pelo xilema até a parte aérea da planta, onde são utilizados ou redistribuídos.

Os macronutrientes são: Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S). Os micronutrientes são: Boro(B), Cloro (Cl), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Cobre (Cu) e Zinco (Zn).

A separação de macro e micronutrientes baseia-se exclusivamente em razões quantitativas. Os macronutrientes são exigidos em quantidades maiores, aparecendo na matéria seca do tecido vegetal em teores maiores. Os micronutrientes são necessários em pequenas quantidades, partes por milhão. São igualmente importantes, e a falta de qualquer um deles pode limitar o crescimento e desenvolvimento das plantas.

3.3. Pirólise

A pirólise é um processo de conversão térmica, implica na ruptura de ligações carbono-carbono, e na formação de ligações carbono-oxigênio. Mais apropriadamente, a pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte, é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para dar origem à moléculas mais complexas, tais como: ésteres, produtos poliméricos etc. (Rocha et al., 2004).

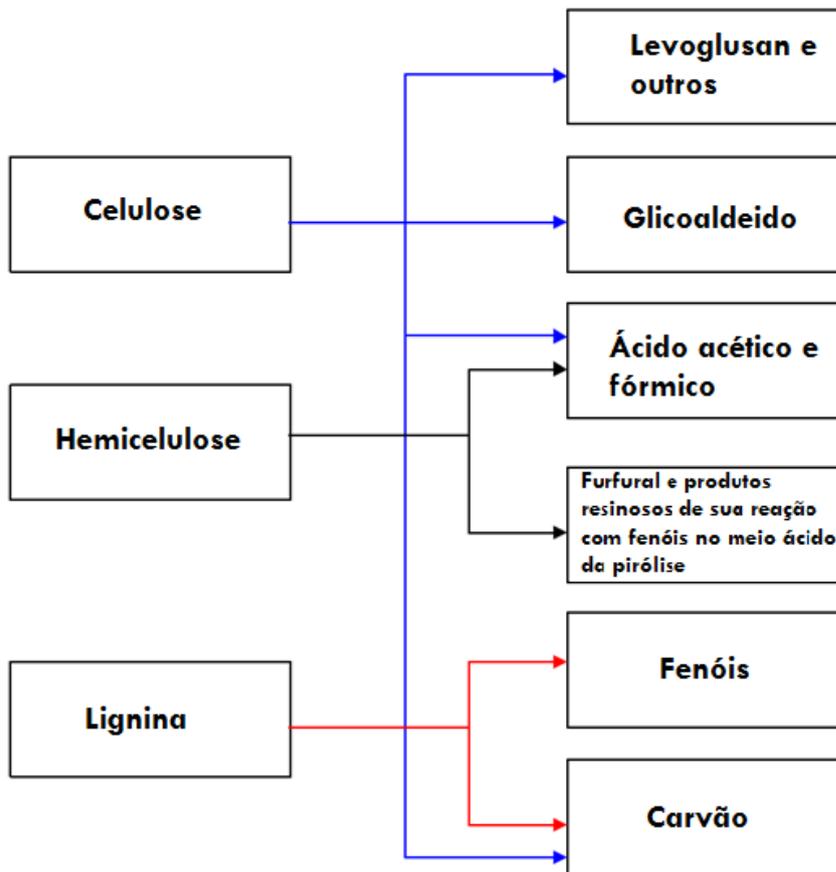


Figura 2 - Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa (Rocha et al., 2004).

Os produtos da pirólise são denominados como carvão vegetal (resíduo não volátil com um elevado teor de carbono), alcatrão (mistura de um grande número de compostos de elevado peso molecular, os quais são voláteis à temperatura de pirólise, porém condensam na temperatura ambiente), e gases (produtos de baixo peso molecular os quais têm uma pressão de vapor moderada à temperatura ambiente) (Rocha et al., 2004).

Do ponto de vista cinético, a pirólise de materiais lignocelulósicos é uma reação complexa, cujos mecanismos não têm sido totalmente esclarecidos. Como característica mais geral pode-se dizer que é uma reação não elementar e irreversível, que se verifica com a participação de várias fases (fases múltiplas).

Partindo da mesma matéria prima, o processo de conversão, pode conduzir a proporções diferentes nos produtos da reação, segundo o tipo de reator e as condições de trabalho, na qual ocorrem estas reações (Rocha et al., 2004).

Um fenômeno que caracteriza essas reações é a distribuição dos produtos, ou seja, a proporção específica que é obtida nos produtos da reação para uma dada conversão do reativo limitante. O aspecto anterior, junto à questão do tamanho do reator, é um dos elementos necessários para estabelecer o tipo

adequado de reator e as condições de operação, visando obter os produtos desejados, diminuindo a produção dos indesejáveis (Rocha et al., 2004).

Tabela 1 - Faixas de temperatura características da decomposição dos componentes dos materiais lignocelulósicos (Connor & Piskorz, 1994).

Zonas	Faixas de temperatura (°C)	Característica de decomposição
I	<100	Evolução, principalmente, de umidade
II	100-250	Início da decomposição dos extrativos
III	250-350	Predomínio da decomposição da hemicelulose
IV	350-500	Decomposição, principalmente, da celulose e parte da lignina
V	>500	Decomposição, fundamentalmente, da lignina

3.4. Adsorção

A adsorção é um processo onde moléculas da fase gasosa ou de solução são atraídas e retidas na interface entre superfície de um sólido ou líquido, e a própria molécula. As moléculas que se ligam a superfície são chamadas de adsorvato, enquanto que a substância que segura o adsorvato é chamada adsorvente. O processo quando as moléculas se ligam é chamado de adsorção e a remoção das partículas da superfície é chamada dessorção (Masel, 1996).

Portanto, a adsorção pode ser observada quando se mistura um sólido a uma solução diluída de um corante, e observa-se que a intensidade da coloração decresce. Nesta situação o sólido é o adsorvente, o corante é o adsorvato, o qual fica adsorvido na superfície do sólido (Castellan, 1986).

3.5. Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção é dependente das seguintes etapas:

- Transporte do adsorvato na solução até a camada limite do adsorvente;
- Transporte do adsorvato, por difusão, através da camada limite do adsorvente;
- Transporte, através dos poros do adsorvente, do adsorvato;

- Adsorção do adsorvato em um sítio disponível presente no adsorvente.

Esta última etapa envolve vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica e precipitação.

A cinética de adsorção é importante, devido ao fato de controlar a eficiência do processo. Existem diferentes modelos, nos quais se podem ajustar os dados obtidos durante o estudo de adsorção, realizados em diferentes tempos de contato. Estes modelos permitem a identificação da etapa controladora do processo de adsorção. Entretanto, o uso de um único modelo não fornece todas as informações necessárias para elucidar o mecanismo. Ambos os modelos a seguir assumem que a etapa controladora não é a difusão intrapartícula do adsorvato.

Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

A equação de Lagergren, também conhecida como Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem, é representada na seguinte equação (Ho, 2004):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_t}{2,303} t$$

Onde:

q_e : Captação das espécies no equilíbrio (mg de pesticidas.kg⁻¹ de adsorvente).

q_t : Captação das espécies no tempo t (mg de pesticidas.kg⁻¹ de adsorvente).

k_t : Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (1.min⁻¹).

Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem poder ser expresso da seguinte forma (Ho & McKay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Onde:

q_e : Captação das espécies no equilíbrio (mg de pesticidas.kg⁻¹ de adsorvente).

q_t : Captação das espécies no tempo t (mg de pesticidas.kg⁻¹ de adsorvente).

k : Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

t : Tempo de contato (min).

A velocidade inicial da adsorção é obtida quando q_i/t é aproximadamente zero:

$$h_0 = k \cdot q_s^2$$

Onde:

h_0 é a velocidade inicial ($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

4. Materiais e métodos

4.1. Biocarvões

Neste trabalho foi empregada como fonte de biomassa os vegetais lenhosos, mais especificamente serragem de madeira, aplicando a pirólise como processo de conversão e obtendo como energético o carvão.

Os três tipos de carvão vegetal foram cedidos pela empresa SuzanoPapel e Celulose, localizada em São Paulo.

4.1.1. Biocarvão de pirólise lenta

Processaram-se resíduos de serralherias localizadas em Mogi Mirim -SP, ou seja, resíduos de diferentes espécies advindas de manejo florestal, em reator de pirólise lenta (forno vertical), com 25 minutos de residência no forno a 450°C (Figura 3).



Figura 3 - Biocarvão de pirólise lenta.

4.1.2. Biocarvão de pirólise lenta ativado

Processaram-se resíduos de serralherias localizadas em Mogi Mirim - SP, ou seja, resíduos de diferentes espécies advindas de manejo florestal, em forno tubular horizontal, com 25 minutos de residência no forno a 650°C e foi injetado vapor de água durante todo o processo (Figura 4).



Figura 4 - Biocarvão de pirólise lenta ativado.

4.1.3. Biocarvão de pirólise rápida

Este carvão vegetal foi produzido a partir de resíduo de serralheria de Eucalípto, localizada em Limeira-SP, em um reator de leito fluidizado, com areia como material inerte do leito, foi empregado para a produção do material. A temperatura média empregada na pirólise foi entre 480° e 500°C (Figura 5).



Figura 5 - Biocarvão de pirólise rápida.

4.2. Fertilizante

Empregou-se o Fertilizante Organomineral à base de Dejetos Suínos com Superfosfato Triplo para os ensaios de adsorção de nutrientes (Figura 6).

O fertilizante empregado neste trabalho foi cedido pelo Laboratório de Tecnologia de Fertilizante da Embrapa Solos, localizada no Rio de Janeiro.



Figura 6 - Fertilizante utilizado nos ensaios de adsorção.

4.3. Solo

O solo utilizado nos ensaios de biodegradação, apresentado na Figura 7, possui como características:

- Coletado no horizonte A (0-10cm de profundidade);
- Fração granulométrica majoritariamente argilosa - seu diâmetro equivalente é menor que 0,002 mm segundo a ABNT NBR 6502/95;
- Densidade igual a 1,24 g.cm⁻³;
- Não degradado.



Figura 7 - Solo empregado no ensaio de biodegradação.

4.4. Caracterização dos biocarvões

4.4.1. Análise Termogravimétrica

Esta análise permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a medida que é aquecida ou resfriada.

As curvas de variação de massa em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre: a estabilidade térmica da amostra, a composição, a estabilidade dos compostos intermediários e a composição de resíduo.

Os seguintes ensaios foram realizados com as amostras com sua granulometria original, no aparelho Setaram setsys evolution.

Atmosfera inerte

Para observar os processos envolvidos na pirólise, realizou-se a análise termogravimétrica em atmosfera inerte dos três biocarvões. Esse ensaio foi realizado em atmosfera de N₂ ultrapuro, com uma vazão do gás de 10 ml.min⁻¹, em duplicatas, com taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹, até a temperatura de 1500°C.

Optou-se por realizar o processo a baixas taxas de aquecimento, de maneira a definir bem as etapas através das quais transcorre o processo, além do que, com baixas taxas de aquecimento minimiza-se a diferença entre a temperatura do sólido e a temperatura medida pelo sistema termogravimétrico, garantindo assim uma maior homogeneidade entre a temperatura da amostra e a temperatura no ambiente da termobalança (Seye et al., 2003).

Atmosfera oxidante

A determinação de recalcitrância da matéria orgânica do solo por termogravimetria, em geral, identificada através da perda de massa associada aos eventos térmicos que ocorrem em temperaturas abaixo de, aproximadamente, 400°C, são atribuídas a compostos orgânicos menos recalcitrantes, e a perda acima dessa temperatura, a compostos mais recalcitrantes. A razão entre a quantidade de compostos mais recalcitrantes e menos recalcitrantes, tem sido utilizado como um índice para caracterizar a estabilidade térmica da matéria orgânica do solo (Plante et al., 2009).

A análise termogravimétrica em atmosfera oxidante determina a recalcitrância dos três carvões. Este ensaio foi realizado em atmosfera composta por 12% de Oxigênio, 48% de Nitrogênio e 40% de Argônio, com uma vazão do gás de 10 ml.min⁻¹, em duplicatas, com taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹, até a temperatura de 1000°C.

4.4.2.

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta análise produz imagens tridimensionais de alta resolução da superfície da amostra, permitindo assim observar suas características morfológicas. O sistema EDS (Energy Dispersive System) acoplado foi utilizado como uma técnica analítica qualitativa dos elementos em fração mássica ou percentual e caracterização química pontual, fornecendo uma estimativa da composição da amostra.

4.4.3.

Difração de Raio-X

A difratometria de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Sua principal aplicação é a identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Na difração, os planos cristalinos e suas respectivas distâncias interplanares, assim como as densidades de átomos ao longo de cada plano, são características específicas e únicas de cada material cristalino. De acordo com estes parâmetros será então gerado um padrão difratométrico, permitindo a identificação do material através das posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados (Kahn, 2009; Antoniassi, 2010).

O índice de cristalinidade indica a quantidade de celulose que se encontra em estado cristalino, e é um dos fatores importantes para determinar as propriedades mecânicas dos materiais ligno-celulósicos (Martin et al., 2009).

Essa análise foi feita com a amostra em forma de pó, no equipamento PANalytical X'Pert PRO XD, no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raio-X, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As condições de ensaio utilizadas foram:

- 2θ : de 5 a 80° ;
- Tensão: 40kV;
- Corrente: 100s;
- Tempo: 100s;
- Passo: $0,02^\circ$.

4.4.4.

Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos biocarvões foram realizadas para identificar os grupos funcionais presentes. Para cada amostra, 1mg de biocarvão, seco e macerado, foi homogeneizado com 100 mg de brometo de potássio (KBr) e prensado a fim de preparar uma amostra de pastilhas translúcidas.

O espectro obtido no infravermelho fornece um agregado muito rico de bandas de absorção. A análise das bandas características de determinados grupos funcionais de uma molécula fornece, através de um simples exame do espectro e consulta a tabelas de dados, um conjunto valioso de informações sobre a estrutura da molécula. Comprimento e número de onda (cm^{-1}) são usados para medir a posição de uma determinada absorção no infravermelho. A radiação infravermelha corresponde à parte situada entre as regiões do visível e das microondas. A região do infravermelho, normalmente, utilizada para análise é chamada infravermelho médio e consiste do intervalo de 500 a 4000cm^{-1} . Assim, o equipamento empregado na análise é um Espectrum da PerkinElmer, permite investigar a composição de uma amostra e identificar os grupos funcionais presentes nos biocarvões.

4.4.5.

Determinação do pH e condutividade

Este ensaio realizado para a determinação do pH e condutividade das amostras foi realizado da seguinte forma:

- Triturou-se 0,2 g de biocarvão;
- Adicionou-se água deionizada suficiente para cobrir a amostra, aproximadamente 20 mL;
- Determinou-se o pH do biocarvão, com o auxílio de um peagâmetro;
- Determinou-se a condutividade com o auxílio de um condutivímetro.

4.4.6.

Determinação dos Nutrientes Totais

A fim de se determinar a quantidade de macro e micronutrientes total presentes nos biocarvões estudados, realizou-se o seguinte experimento:

- Triturou-se 0,2 g de cada biocarvão, e colocadas em tubos tipo falcon;
- Em seguida adicionou-se 5mL de ácido nítrico concentrado a cada amostra, a fim de se realizar um ataque ácido nas mesmas;

- Deixou-se o tubo tipo falcon contendo o biocarvão e ácido em “banho maria” por uma hora;
- Posteriormente, completou-se o tubo tipo falcon com água deionizada até 50mL e centrifugou-se.

O sobrenadante foi lido no equipamento de ICP OES – Perkin Elmer Optical Emission Spectromer Otima 7300DV.

4.4.7.

Densidades e porosidade percentual

Sabe-se que, o maior desafio de se determinar a densidade real é a certeza que todos os poros foram ocupados pelo solvente. Portanto, os ensaios a seguir foram realizados a fim de determinar as densidades real e aparente com o objetivo de calcular, aproximadamente, o volume de poros presente nas amostras. A porosidade permite a acessibilidade de gases e líquidos na superfície dos materiais, sendo de grande importância em processos de adsorção (Ciola, 1981).

Densidade aparente

A densidade aparente nada mais é do que a razão da massa do material pelo volume ocupado por este mais o volume dos poros presentes.

A densidade aparente foi determinada, em duplicatas, da seguinte forma:

- Pesou-se uma proveta com capacidade máxima de 10mL;
- Adicionou-se o biocarvão, em sua granulometria original, na proveta;
- Bateu-se 10 vezes em uma superfície dura com intervalo de 2 segundos entre cada batida;
- Leu-se o volume obtido após as batidas;
- Pesou-se a proveta com o carvão dentro.

Para a determinação da densidade, utilizou-se a seguinte equação:

$$\rho_{aparente} = \frac{Massa_{proveta+biocarvão} - Massa_{proveta}}{Volume_{ocupado\ pelo\ carvão}}$$

Densidade real

A densidade real é calculada pela razão entre a massa do material e o volume ocupado por este. Para a realização deste ensaio, os poros presentes no elemento devem ser totalmente ocupados pelo solvente utilizado.

A densidade real foi determinada, em duplicatas, com o auxílio de um picnômetro de vidro de Gay-Lussac, com capacidade de 25mL, lembrando que o picnômetro deve ser manuseado com o auxílio de um papel ou com o uso de luvas, da seguinte forma:

Primeiramente, realizou-se a calibração do picnômetro, a fim de determinar a densidade da água nas condições de ensaio empregadas:

- Lavou-se o picnômetro com acetona;
- Determinou-se a massa do picnômetro vazio com tampa, após seca-lo;
- Completou-se o picnômetro com água destilada até formar um menisco invertido;
- Colocou-se a tampa de maneira que o excesso de água escorresse pelo capilar;
- Com um pano ou papel poroso, enxugou-se o líquido presente na parte de fora do picnômetro;
- Determinou-se a massa do picnômetro com tampa e água.

A densidade da água é calculada da seguinte forma:

$$\rho_{\text{água}} = \frac{\text{Massa}_{\text{picnômetro+tampa+água}} - \text{Massa}_{\text{picnômetro+tampa}}}{\text{Volume}_{\text{picnômetro}}}$$

Em seguida, realizou-se o ensaio para determinar as densidades do biocarvão da seguinte forma:

- Lavou-se o picnômetro com acetona;
- Determinou-se a massa do picnômetro vazio com tampa, após seca-lo;
- Adicionou-se aproximadamente 1,5g de biocarvão no picnômetro;
- Determinar a massa do picnômetro, com tampa, com o biocarvão;
- Adicionou-se água destilada até aproximadamente metade do volume do picnômetro e agitou-se levemente o picnômetro;
- Aguardou-se 24h para a decantação do biocarvão;
- Completou-se o picnômetro com água destilada até formar um menisco invertido;

- Colocou-se a tampa de maneira que o excesso de água escorresse pelo capilar;
- Com um pano ou papel poroso, enxugou-se o líquido presente na parte de fora do picnômetro;
- Determinou-se a massa do picnômetro com tampa, biocarvão e água.

Para a determinação da densidade, utiliza-se as seguintes equações:

$$V_{\text{água}} = \frac{\text{Massa}_{\text{picnômetro+tampa+carvão+água}} - \text{Massa}_{\text{picnômetro+tampa+carvão}}}{\rho_{\text{água}}}$$

$$\rho_{\text{real}} = \frac{\text{Massa}_{\text{picnômetro+tampa+biocarvão}} - \text{Massa}_{\text{picnômetro+tampa}}}{\text{Volume}_{\text{picnômetro}} - \text{Volume}_{\text{água}}}$$

Porosidade percentual

A porosidade influencia a capacidade de adsorção do biocarvão. Quanto maior sua porosidade, maior é a sua capacidade de adsorção. A porosidade percentual pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\epsilon = \frac{\rho_{\text{real}} - \rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{real}}}$$

4.4.8.

Análise Imediata

Este método determina a porcentagem de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo em carvão vegetal feito a partir de madeira. Este ensaio foi realizado utilizando como base a norma ASTM D1762-84 (2013).

Umidade

Determinou-se a umidade da seguinte forma:

- Pesou-se 1g de amostra triturada;
- Colocou-se a amostra em uma estufa a 105°C por 2h;
- Determinou-se a massa da amostra seca.

O cálculo é realizado como se mostra a seguir:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{\text{Massa}_{\text{amostra}} - \text{Massa}_{\text{amostra seca}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}} \times 100$$

Material volátil

A matéria volátil foi determinada como se especifica abaixo.

- Colocou-se a amostra seca em um cadinho com tampa;
- Colocou-se a amostra seca tampada em um forno tipo mufla a 950°C por 7min;
- Determinou-se a nova massa.

O cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\text{Material volátil (\%)} = \frac{\text{Massa}_{\text{amostra seca}} - \text{Massa}_{\text{amostra após forno}}}{\text{Massa}_{\text{amostra seca}}} \times 100$$

Cinzas

Obteu-se o conteúdo de cinzas presente nos biocarvões segundo especificado abaixo:

- Colocou-se a amostra utilizada para determinar a matéria volátil em um forno tipo mufla a 750°C por 2h;
- Determinou-se a massa de resíduo.

O cálculo é realizado a partir da seguinte equação:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{\text{Massa}_{\text{resíduo}}}{\text{Massa}_{\text{amostra seca}}} \times 100$$

Carbono fixo

O carbono fixo contido nos biocarvões é determinado da seguinte forma:

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - \text{Material volátil (\%)} - \text{Cinzas (\%)}$$

4.4.9.

Análise da Capacidade de Troca Iônica

A caracterização dos sítios ácidos e bases, denominados grupos funcionais, pode ser realizada a partir da técnica titulométrica de Boehm. Os grupos básicos

são neutralizados por HCl e os grupos ácidos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos, são neutralizados por diferentes bases.

Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio (NaHCO_3). A utilização de carbonato de sódio (Na_2CO_3) é capaz de neutralizar os grupos carboxílicos e lactônicos e o hidróxido de sódio (NaOH), por sua vez, neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos.

Para a obtenção dos grupos ácidos e básicos, foi realizado o seguinte experimento:

- Amostras dos três biocarvões foram pesadas (0,50 g) e acondicionadas em erlenmeyers de 250 mL;
- Para cada amostra foram adicionados 50 mL da solução padronizada de HCl (0,1 mol.L⁻¹), NaOH (0,1 mol.L⁻¹), Na_2CO_3 (0,1 mol.L⁻¹) e NaHCO_3 (0,1 mol.L⁻¹);
- Os erlenmeyers foram hermeticamente fechados e agitados em uma incubadora shaker de bancada, com rotação de 125 rpm, durante 24 horas;
- Posteriormente, as amostras foram filtradas e retiradas alíquotas;
- Para a alíquota de 10 mL de amostra com HCl, adicionou-se o indicador fenolftaleína e titulou-se com a solução de NaOH;
- Para a alíquota de 10 mL de amostra com NaOH, adicionou-se 15 mL da solução de HCl (0,1 mol.L⁻¹) e o indicador fenolftaleína, titulando-as por retorno com a solução de NaOH;
- Para as alíquotas de 5 mL de amostra com Na_2CO_3 e 10 mL de amostra com NaHCO_3 , adicionou-se 15 mL de HCl. Ambas foram submetidas ao aquecimento, até o início da ebulição. Depois de resfriadas, as alíquotas foram tituladas com a solução padrão de NaOH e o indicador fenolftaleína.

A determinação dos grupos ácidos é determinada da seguinte forma:

$$GA = \frac{V_t \times N_b \times (V_{am} - V_b)}{V_{al} \times m_{carvão}}$$

Onde:

GA = Grupos ácidos (m_{eq} . g⁻¹);

V_t = Volume total da solução de HCl, NaOH, Na_2CO_3 ou NaHCO_3 (mL);

N_b = Concentração da solução de NaOH (mol . L⁻¹);

V_{am} = Volume da solução padrão de NaOH gasto na titulação da amostra (mL);

V_b = Volume da solução padrão de NaOH gasto na titulação do branco (mL);

V_{al} = Volume da alíquota do filtrado (mL);

$m_{carvão}$ = Massa do carvão (g).

Para a determinação dos grupos básicos deve-se aplicar:

$$GB = \frac{V_t \times N_b \times (V_b - V_{am})}{V_{al} \times m_{carvão}}$$

4.4.10.

Cinética de adsorção e de liberação de nutrientes

Foram realizados ensaios de adsorção e de liberação de todos os biocarvões em suas granulometrias originais, para determinar o modelo cinético que se ajusta melhor a estes sistemas.

Os tempos empregados em todos os ensaios de adsorção foram de: 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos. Para os ensaios de liberação também utilizou-se o tempo de 180 minutos.

Leu-se o material filtrado das amostras no equipamento de ICP OES – Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Otima 7300DV, a fim de se determinar a adsorção e liberação dos nutrientes.

Adsorção de nutrientes

Foi realizado um estudo para identificação do pH ideal para a adsorção. Empregou-se três valores de pH (5, 6, e 7) em um volume de 100ml de fertilizante, com uma concentração de 150mg.L^{-1} , adicionou-se 0,5g de biocarvão. O pH da solução foi ajustado empregando-se soluções de NaOH 0,1M e HCl 0,1M. A agitação foi feita com o uso de agitadores magnéticos, suficiente para que o material se mantivesse suspenso na solução.

Adicionalmente, avaliou-se a variação da adsorção com a alteração da massa de biocarvão empregada. As condições empregadas foram semelhantes ao ensaio anterior, entretanto, o pH empregado foi 6, sendo este o natural da mistura, e as massas empregadas foram de: 0,3, 0,5, 1, 2, 5 e 7g de biocarvão.

Por fim, avaliou-se a adsorção de fertilizante ao longo do tempo. Em um volume de 100 ml de solução de fertilizante, com uma concentração de 150mg.L^{-1} , adicionou-se 0,3g de biocarvão, levou-se a agitação magnética em diferentes tempos, em temperatura ambiente. A agitação foi a uma rotação suficiente para que o material se mantivesse suspenso na solução.

Liberação de nutrientes

O ensaio de liberação de nutrientes, também pode ser denominado dessorção dos nutrientes, presentes nos biocarvões. Em um volume de 100 mL de água destilada e deionizada, adicionou-se 0,3g de biocarvão, levou-se a agitação magnética em diferentes tempos, em temperatura ambiente. A agitação foi a uma rotação suficiente para que o material se mantivesse suspenso.

4.5. Ensaio de biodegradação

Realizou-se o ensaio de biodegradação, com o objetivo de acompanhar o desenvolvimento microbiano ao longo do tempo. Este ensaio demonstra as diferenças das atividades microbianas entre o solo, e quando adicionado biocarvão ao solo.

Para identificar essas alterações no crescimento dos microrganismos, utilizou-se o esquema de amostras representado na Figura 8. Sendo o Branco apenas o frasco com a água.

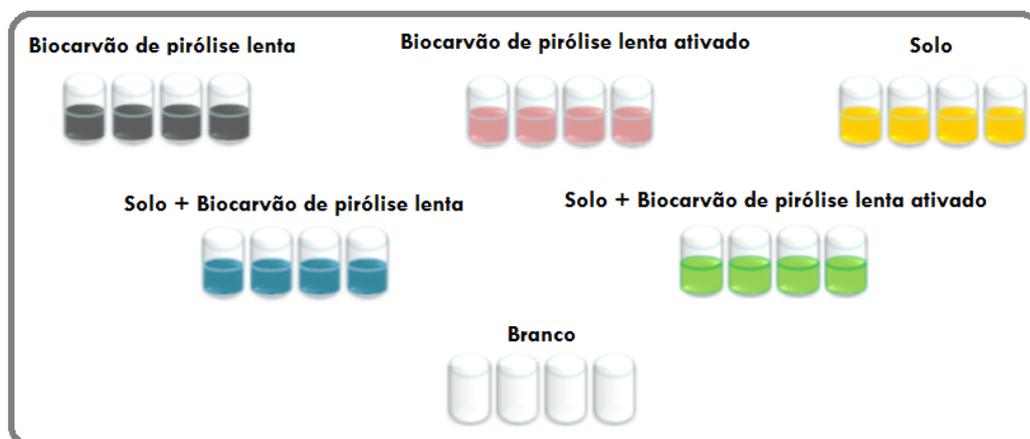


Figura 8 - Esquema das amostras do ensaio de biodegradação.

Os valores calculados das doses dos biocarvões a serem aplicadas ao solo, durante o ensaio de biodegradação, estão apresentados na Tabela 2. Estes cálculos foram baseados nas doses recomendadas na literatura. O biocarvão de pirólise lenta ativado possui custo de produção mais elevado, e características mais favoráveis para o crescimento microbiano, em comparação ao biocarvão de pirólise lenta. Por estes motivos, a dose do biocarvão de pirólise lenta ativado é inferior ao outro.

Tabela 2 - Quantidade de biocarvão a ser aplicada ao solo.

Carvão vegetal	Dose (g.cm⁻³)	Dose em 5 g de solo (g)
Biocarvão de pirólise lenta	0,0327	0,132
Biocarvão de pirólise lenta ativado	0,008	0,03

Para a umidade presente nos frascos, decidiu-se utilizar 60% da capacidade de campo. Considerando os dados referentes a 5g de solo, determinou-se que a capacidade de campo total seria aproximadamente de 1,9 mL, sendo assim, 60% desta capacidade de campo é 1,16mL.

Portanto, as amostras dos ensaios realizados foram preparadas da seguinte forma:

Tabela 3 - Preparação das amostras para ensaio de biodegradação.

Amostra	Massa de solo (g)	Massa de Biocarvão de pirólise lenta (g)	Massa de biocarvão de pirólise lenta ativado (g)	Volume de água (mL)
Solo	5	-	-	1,16
Solo com biocarvão de pirólise lenta	5	0,132	-	1,16
Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado	5	-	0.03	1,16
Biocarvão de pirólise lenta	-	2	-	0,8
Biocarvão de pirólise lenta ativado	-	-	2	0,8
Branco	-	-	-	1,16

Acompanhando a emissão de gases de amostras de solo, solo com biocarvão de pirólise lenta, solo com biocarvão de pirólise lenta ativado e dos biocarvões isolados, foi possível identificar a atividade microbiana nas amostras. Esta atividade microbiana é responsável pela mineralização das amostras.

Este acompanhamento foi realizado através da quantificação de dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O) e metano (CH₄) identificados ao longo do tempo, apresentado na tabela abaixo, com o uso do equipamento Shimadzu Gas Chromatography System (GC-2014). Esta etapa do trabalho foi denominada incubação das amostras.

Tabela 4 - Período do ensaio de biodegradação.

Período de incubação (dias)	Data da análise
1	23 / Outubro / 2015
4	26 / Outubro / 2015
8	30 / Outubro / 2015
12	03 / Novembro / 2015
15	06 / Novembro / 2015
20	11 / Novembro / 2015
29	20 / Novembro / 2015
40	01 / Dezembro / 2015
60	21 / Dezembro / 2015
81	11 / Janeiro / 2016
120	19 / Fevereiro / 2016
160	30 / Março / 2016
210	19 / Maio / 2016
260	08 / Julho / 2016

4.6. Análise nas amostras após biodegradação

Nas amostras que sofreram mineralização, foram realizados ensaios com intuito de identificar as alterações resultantes deste processo. Em todas as amostras contendo solo foram realizados a cinética de adsorção de fertilizante, a cinética de liberação de nutrientes, assim como a determinação de nutrientes totais e a identificação dos grupos funcionais. Para as amostras contendo biocarvões, foram realizados apenas ensaios de determinação de nutrientes totais e a identificação dos grupos funcionais.

Todas as metodologias e condições empregadas nestes ensaios são as mesmas empregadas anteriormente nos ensaios dos biocarvões. Em todos os ensaios realizados, as amostras estão em seus respectivos estados naturais.

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterização dos biocarvões

5.1.1. Análise Termogravimétrica

A seguir, serão apresentadas as curvas obtidas nos ensaios de termogravimetria em atmosfera inerte e atmosfera oxidante.

Atmosfera inerte

No Gráfico 1 estão representadas as curvas de perda de massa e sua derivada, com o aumento da temperatura dos três biocarvões. Estas curvas foram feitas a partir das médias obtidas dos ensaios, em duplicatas, dos biocarvões.

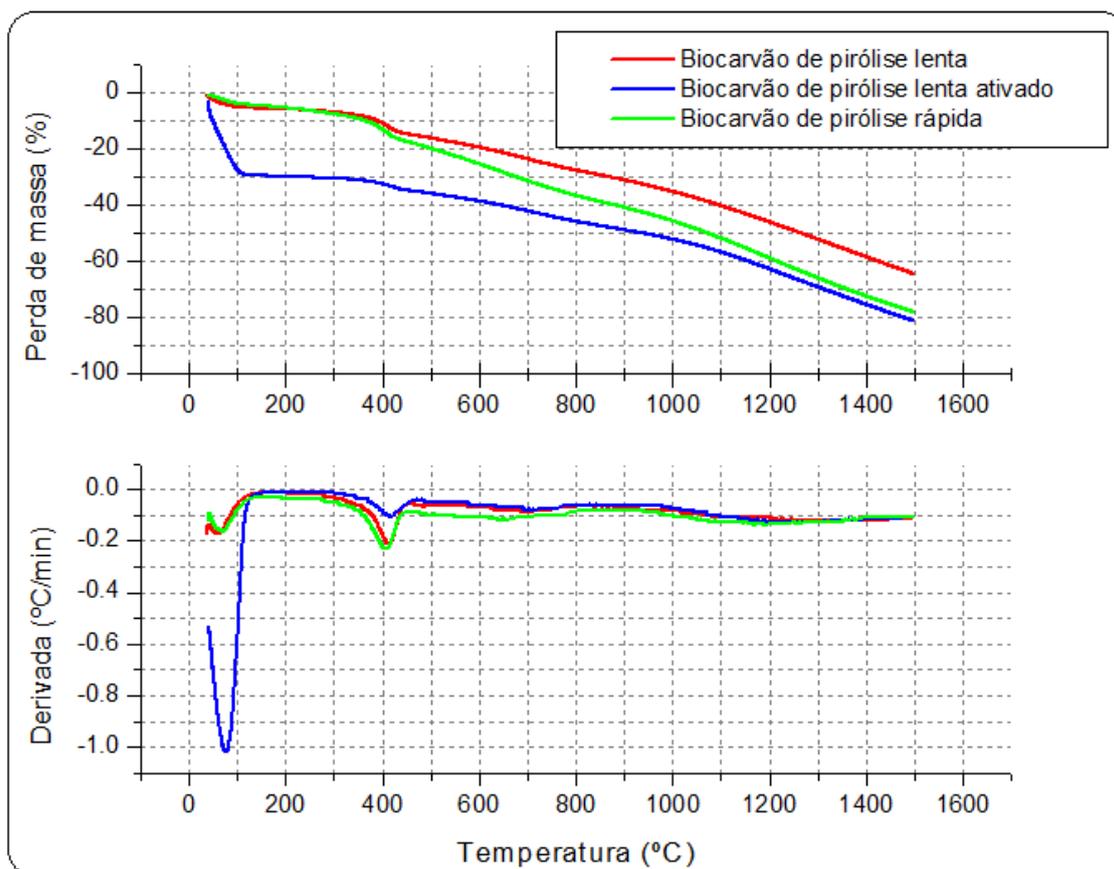


Gráfico 1 - Perda de massa e sua derivada em função da temperatura em atmosfera inerte.

A Tabela 5 apresenta os resultados da porcentagem de umidade, sendo este considerado o primeiro evento de perda de massa, e os dados referentes ao segundo evento de perda de massa, sendo este referentes à decomposição térmica da celulose e hemicelulose, remanescentes do processo de pirólise.

Tabela 5 - Resultados da Termogravimetria em atmosfera inerte.

Amostra	Bicarvão de pirólise lenta	Bicarvão de pirólise lenta ativado	Bicarvão de pirólise rápida
Umidade	5,3%	28,34%	4,14%
Taxa máxima de perda de massa no segundo evento	415°C	416°C	410°C
Faixa do segundo evento	277°C até 466°C	260°C até 487°C	274°C até 441°C
Perda de massa no segundo evento	8,51%	5,42%	10%
Perda total de massa	64,36%	81,05%	77,97%

Primeiramente, pode-se observar a primeira zona de perda de massa, aproximadamente a 100°C, a qual se deve a eliminação da água presente nas

amostras. O biocarvão de pirólise lenta ativada possui maior quantidade de água, em comparação às outras duas, portanto, era prevista maior perda de massa nesta temperatura do que os outros dois. Lembrando que essa maior presença de água se deve principalmente pela metodologia aplicada em sua produção, enquanto nos demais, a umidade deve-se somente a absorção de água da atmosfera pelas amostras, devido a sua higroscopicidade.

A hemicelulose é uma das responsáveis pela característica hidrofílica apresentada pelos carvões. Como tal componente é facilmente decomposto termicamente, sua fração nos carvões vegetais é baixa, conseqüentemente, a higroscopicidade relacionada a ela também é baixa. Entretanto, deve-se lembrar que a porosidade também influencia nesta característica.

Até aproximadamente 300^oC as amostras se mostraram termicamente estáveis, não sendo possível identificar uma diferença nítida entre suas resistências térmicas.

Aproximadamente a 400^oC pode-se identificar a segunda zona de perda de massa, a qual é associada à eliminação da hemicelulose e, principalmente, da celulose. Neste segundo evento foi identificada uma pequena perda de massa, atingindo seu valor máximo de 10% no caso do biocarvão de pirólise rápida. Portanto, as reações de termodecomposições da hemicelulose e da celulose não haviam sido completas com o tempo de pirólise utilizado.

Após o segundo evento de termodecomposição, observa-se uma constante queda na curva de perda de massa. Essa parte da curva se assemelha à decomposição térmica da lignina. A literatura mostra que a lignina é decomposta em uma ampla faixa de temperatura, e não é esperada uma taxa de máxima perda de massa.

Atmosfera oxidante

No Gráfico 2 estão representadas as curvas de perda de massa dos três biocarvões e suas respectivas derivadas com o aumento da temperatura. Estas curvas foram feitas a partir das médias obtidas dos ensaios, em duplicatas, dos biocarvões.

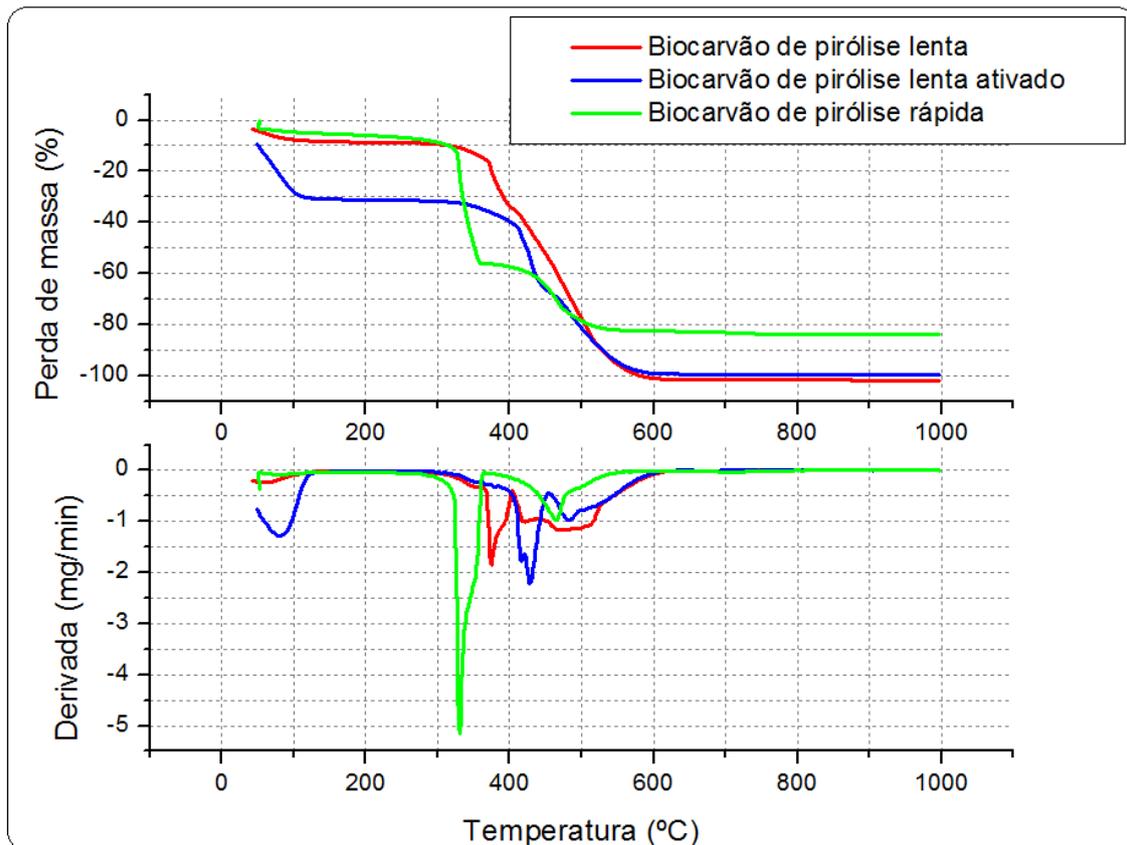


Gráfico 2 - Perda de massa em função da temperatura em atmosfera oxidante.

Nota-se claramente a existência de três zonas de perda de massa em todas as amostras. Primeiramente, a referente à umidade contida nos carvões. Tal zona pode ser comparada à primeira identificada na análise termogravimétrica anterior (em atmosfera inerte). Observando os resultados apresentados na Tabela 6, os valores obtidos em ambos os ensaios são próximos. A maior diferença foi observada no biocarvão de pirólise lenta.

Segundo Nunes (2014), a segunda zona de perda de massa é atribuída à liberação de voláteis, oriundos da decomposição de orgânicos presentes nas amostras.

A terceira zona de perda de massa está relacionada à combustão da hemicelulose, celulose e lignina remanescentes da matéria prima da pirólise.

Tabela 6 - Resultados da Termogravimetria em atmosfera oxidante.

Amostra	Bicarvão de pirólise lenta	Bicarvão de pirólise lenta ativado	Bicarvão de pirólise rápida
Umidade	7,79%	29,28%	4,77%
Taxa máxima de perda de massa no segundo evento	375 ^o C	428 ^o C	330 ^o C
Faixa do segundo evento	258 ^o C até 403 ^o C	268 ^o C até 455 ^o C	243 ^o C até 367 ^o C
Perda de massa no segundo evento	25,54%	35,64%	49,5%
Taxa máxima de perda de massa no terceiro evento	-	483 ^o C	465 ^o C
Faixa do terceiro evento	404 ^o C até 610 ^o C	455 ^o C até 605 ^o C	367 ^o C até 552 ^o C
Perda de massa no terceiro evento	65,52%	32,11%	26,05%
Perda total de massa	100%	99,73%	84,1%
Cinzas	0%	0,27%	4,77%

Observa-se também, que a porcentagem de cinzas na amostra de bicarvão de pirólise rápida é mais elevada em comparação às demais amostras. A existência dessa diferença é devido à adição de sílica durante o processo de pirólise rápida.

A heterogeneidade identificada nos eventos de perda de massa já era esperada, uma vez que existem diferenças entre materiais naturais de diferentes espécies. A composição dos materiais naturais varia de acordo com a espécie, idade entre outras características, o que pode afetar nas propriedades das fibras, incluindo suas temperaturas de degradação. Sugere-se que a menor temperatura de decomposição, identificada na segunda zona de perda de massa, no bicarvão de pirólise rápida se deve ao efeito catalisador das cinzas.

5.1.2.

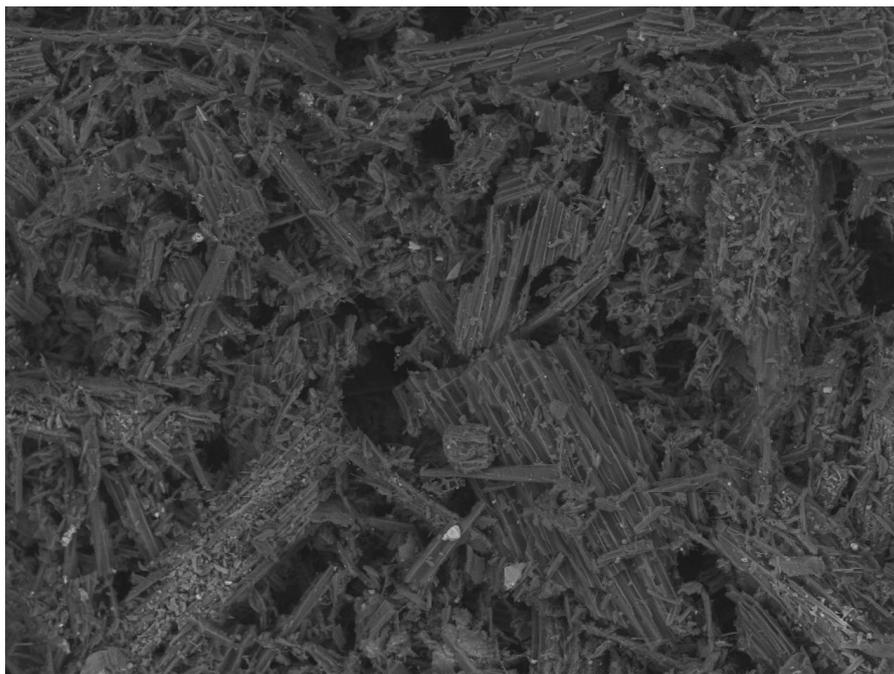
Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A seguir serão mostradas algumas das imagens obtidas durante o ensaio de microscopia eletrônica de varredura dos três biocarvões estudados.

Visão geral dos biocarvões

Primeiramente é interessante observar o aspecto geral dos biocarvões e identificar, através do EDS, suas composições de forma qualitativa. Essa análise foi feita com as amostras em forma de pó, no equipamento Hitachi TM3000 Tabletop Microscope, o qual é acoplado ao sistema EDS.

A Figura 9 e Tabela 7 apresentam os resultados da análise realizada no biocarvão de pirólise lenta.



al2mno4-8h 2015/10/06 N D8.0 x300 300 um

Figura 9 - Visão geral do biocarvão de pirólise lenta.

Tabela 7 - EDS da visão geral do biocarvão de pirólise lenta.

Elemento	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Cálcio	Magnésio	Potássio	Silício	Sódio
Peso (%)	71,766	25,956	0,309	0,768	0,159	0,653	0,283	0,106

A Figura 10 e Tabela 8 apresentam os resultados da análise realizada no biocarvão de pirólise lenta ativado.

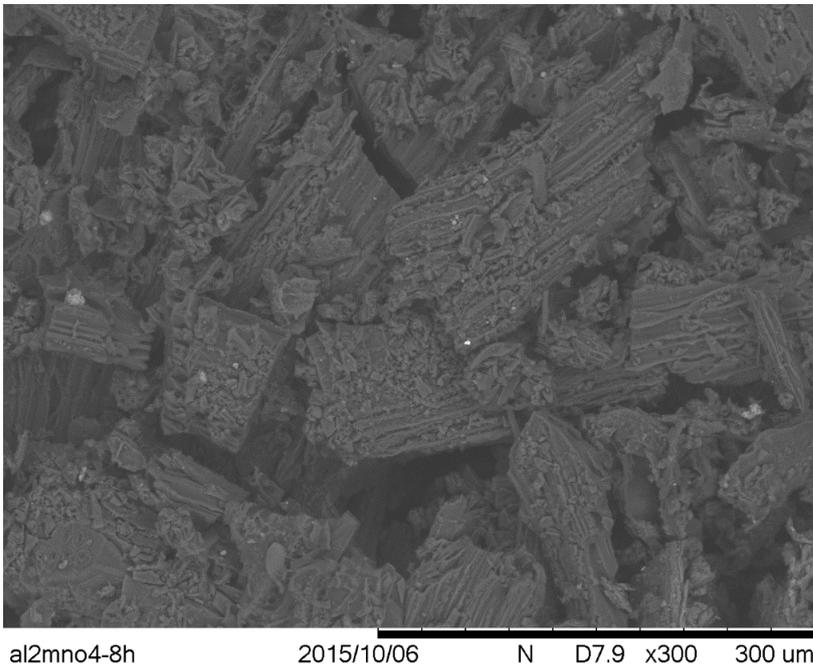
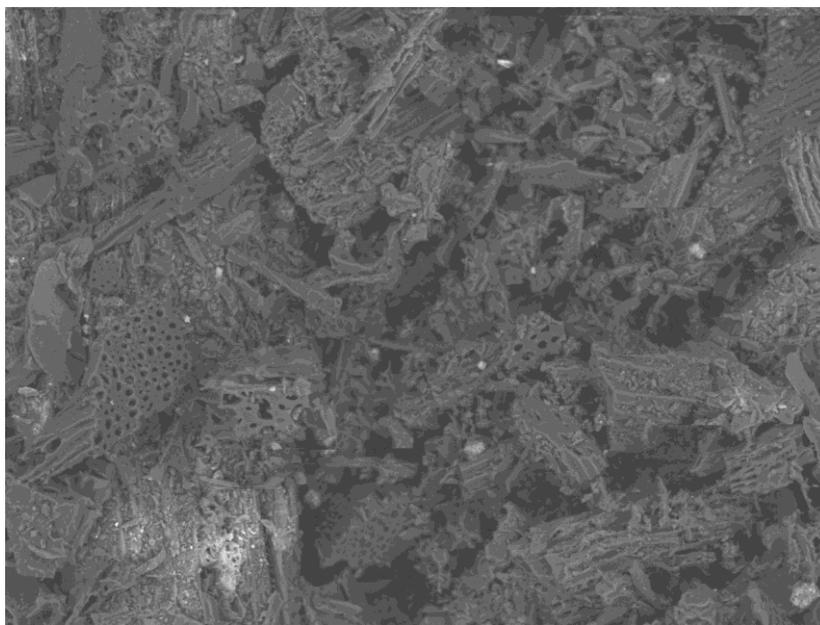


Figura 10 - Visão geral do biocarvão de pirólise lenta ativado.

Tabela 8 - EDS da visão geral do biocarvão de pirólise lenta ativado.

Elemento	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Silício	Potássio	Cálcio
Peso (%)	80,037	17,952	0,548	0,545	0,191	0,727

A Figura 11 e Tabela 9 apresentam os resultados da análise realizada no biocarvão de pirólise rápida.



al2mno4-8h 2015/10/06 N D8.1 x300 300 um

Figura 11 - Visão geral do biocarvão de pirólise rápida.

Tabela 9 - EDS da visão geral do biocarvão de pirólise rápida.

Elemento	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Silício	Potássio	Cálcio
Peso (%)	78,112	19,989	0,713	0,181	0,227	0,778

Observa-se que o equipamento utilizado nesta análise, não permite identificar a presença de hidrogênio no material.

A composição das amostras, identificadas pelo sistema EDS, em geral são basicamente Carbono e Oxigênio, seguido de elementos em menores quantidades. Os elementos identificados em menor quantidade são advindos dos nutrientes presentes na biomassa vegetal, como foi dito anteriormente. Os valores detectados para o Alumínio e Silício podem ser imprecisos devido ao porta amostra utilizado, o qual é composto por estes elementos.

Os biocarvões de pirólise lenta e rápida são bastante semelhantes fisicamente e ambos apresentam aparência desidratada, enquanto o biocarvão de pirólise lenta ativado apresenta uma aparência hidratada. Pode-se observar também que as estruturas de todas as amostras apresentam uma preferência do sentido de quebra, formando partículas em forma de bastonetes.

Visão das paredes celulares

As paredes celulares são compostas principalmente pela celulose, lignina e hemicelulose. Portanto, com o processo de pirólise, no qual ocorre a decomposição térmica parcial destes componentes, a estrutura dessas paredes é alterada.

Nas Figuras 12-14 pode ser observado como as estruturas das paredes celulares da madeira foram alteradas com o processo de pirólise. Essa análise também foi realizada com as amostras em forma de pó, no equipamento Hitachi TM3000 Tabletop Microscope, o qual é acoplado ao sistema EDS.

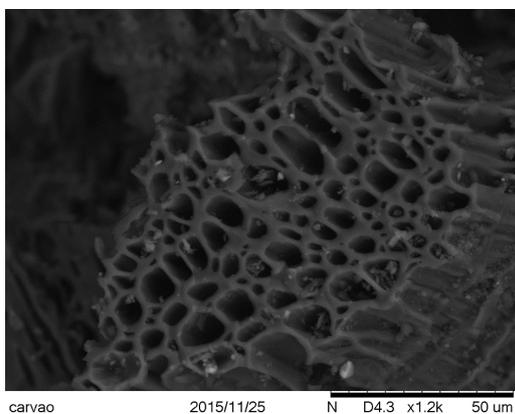


Figura 12 - Visão das paredes celulares do biocarvão de pirólise lenta.

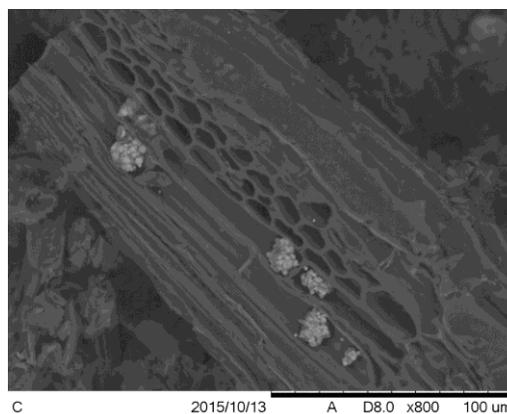


Figura 13 - Visão das paredes celulares do biocarvão de pirólise lenta ativado.

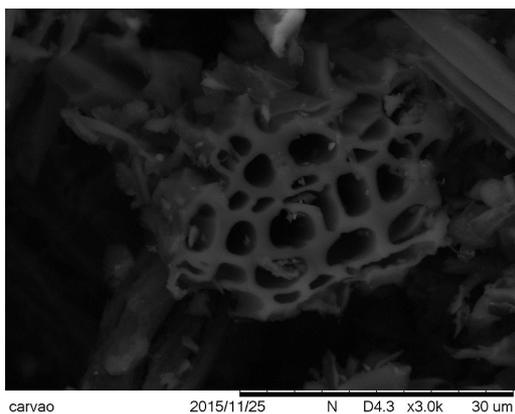


Figura 14 - Visão das paredes celulares do biocarvão de pirólise rápida.

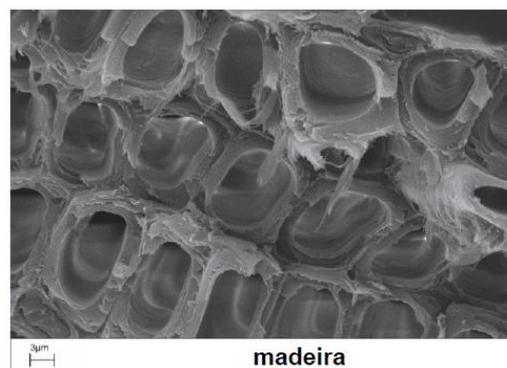


Figura 15 - Visão das paredes celulares de Eucalipto (Imagem obtida de Siebeneichler, 2011).

Comparando com a imagem das paredes celulares da madeira com as obtidas dos biocarvões, podemos afirmar que ocorreu uma grande alteração na estrutura, não sendo mais possível identificar os limites anteriores entre as

diferentes camadas das paredes celulares. Entretanto, não é possível determinar diferenças dessas alterações entre os biocarvões.

Pode-se então afirmar que a matéria prima das amostras foi termicamente decompostas durante o processo de pirólise, como era esperado.

Contaminantes presentes nos biocarvões

Durante o ensaio realizado com as amostras em forma de pó, no equipamento Hitachi TM3000 Tabletop Microscope, o qual é acoplado ao sistema EDS foram identificadas diferentes partículas presentes nas três amostras. Entretanto, para exemplificar foi apresentada apenas uma partícula de cada biocarvão.

Baseando-se nos EDS realizados nas partículas encontradas, pode-se afirmar que as partículas presentes nas amostras são basicamente sílica. No caso do biocarvão de pirólise rápida, este fato se deve à forma que este foi produzido, onde ocorre a adição da sílica durante o processo. No caso dos outros dois biocarvões, acredita-se que ocorreu uma contaminação durante seu processo de fabricação.

Estes resultados estão apresentados nas Tabelas 10 a 12 e nas Figuras 16 a 18.

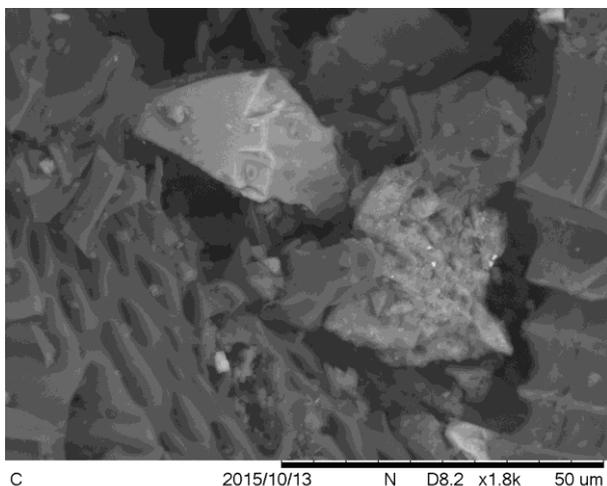
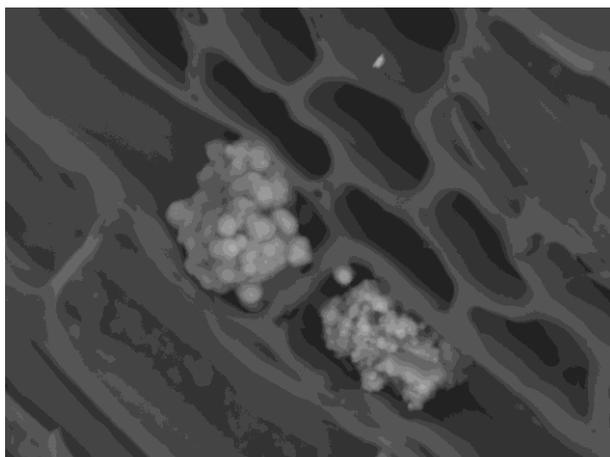


Figura 16 - Partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise lenta.

Tabela 10 - EDS da partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise lenta.

Elemento	Peso (%)
Carbono	69,389
Oxigênio	8,827
Alumínio	3,793
Silício	17,991

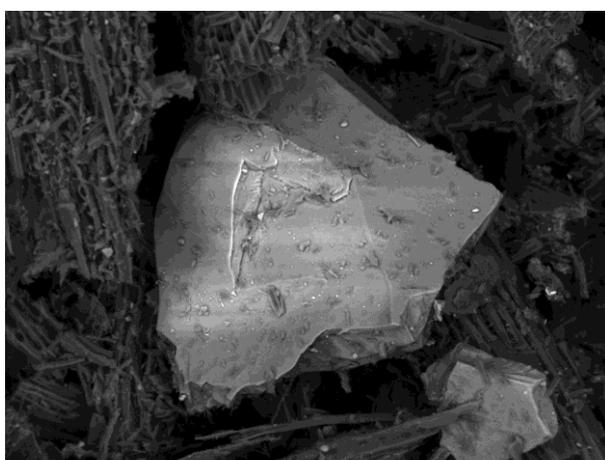


C 2015/10/13 A D7.9 x3.0k 30 um

Figura 17 - Partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise lenta ativado.

Tabela 11 - EDS da partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise lenta ativado.

Elemento	Peso (%)
Oxigênio	61,272
Silício	38,728



C 2015/10/13 N D8.4 x600 100 um

Figura 18 - Partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise rápida.

Tabela 12 - EDS da partícula de contaminante presente no biocarvão de pirólise rápida.

Elemento	Peso (%)
Carbono	44,346
Oxigênio	33,709
Magnésio	0,119
Alumínio	1,060
Silício	20,451
Cálcio	0,315

Poros dos biocarvões

As Figura 19 aFigura 21 a seguir foram realizadas no equipamento de MEV - FEG modelo JSM-6701F do fabricante JEOL, com as amostras em sua granulometria original.

O FEG (Field Emission Gun) foi empregado neste ensaio por possibilitar uma maior aproximação da amostra, tornando possível a identificação dos poros formados durante o processo de pirólise.

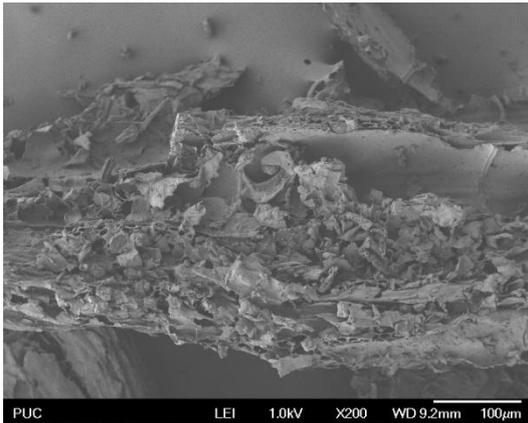


Figura 19 - Vista longitudinal do biocarvão de pirólise lenta.

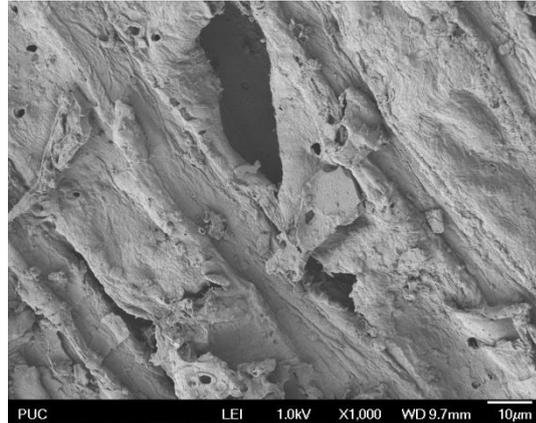


Figura 20 - Vista dos poros na superfície próxima à parede celular do biocarvão de pirólise lenta.

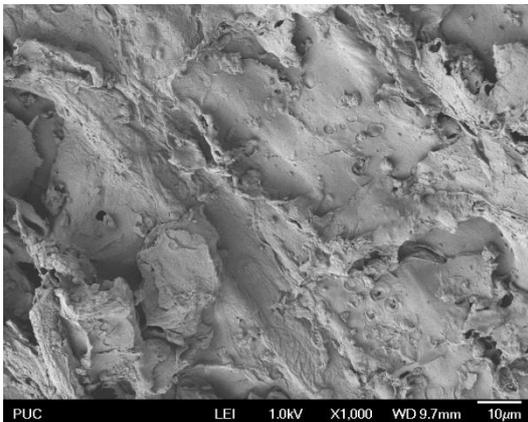


Figura 21 - Vista dos poros na superfície do biocarvão de pirólise lenta.

As imagens estão compreendidas em três áreas dos biocarvões: superfície, próximo às paredes celulares e longitudinalmente. Os poros identificados nesta análise são exclusivamente macro e mesoporos, isto é, esta análise não é capaz de identificar os microporos produzidos durante o processo de pirólise. Observa-se que, em geral, os biocarvões não apresentam grande quantidade de poros na superfície. Entretanto, observando as imagens das vistas longitudinais, pode-se afirmar que a área superficial das amostras é bastante elevada, devido à grande degradação da matéria prima, aumentando conseqüentemente a superfície de contato. Lembrando que, quanto maior a área de contato e o volume de poros, maior será a capacidade sortiva do material.

Durante o ensaio, e como pode-se observar nas imagens, o biocarvão de pirólise rápida é o material que possui menor quantidade de macro e mesoporos, ocorrendo um nível de dificuldade em sua identificação.

Ao comparar o biocarvão de pirólise lenta ativado com os outros materiais, é possível afirmar a existência de uma quantidade consideravelmente superior de macro e mesoporos. Na Figura 22 pode ser observada uma quantidade bastante

elevada de poros, este fato confirma que ocorrem diferenças no produto final, quando a mesma matéria prima é submetida a diferentes métodos de pirólise. Confirmando também que estes poros foram formados durante o processo de decomposição térmica, e não referentes à matéria prima.

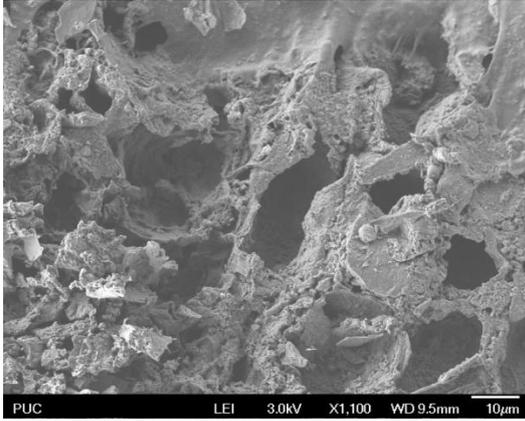


Figura 22 - Vista dos poros na superfície próxima à parede celular do biocarvão de pirólise lenta ativado.

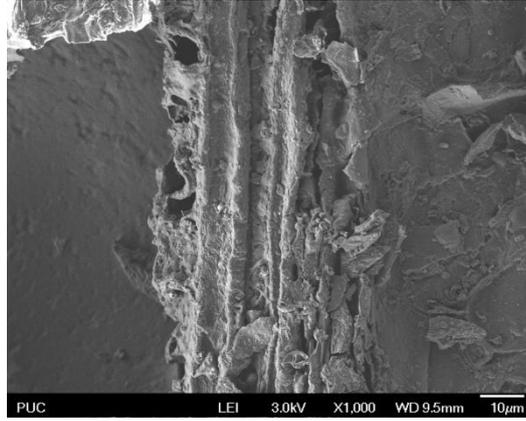


Figura 23 - Vista longitudinal do biocarvão de pirólise lenta ativado.

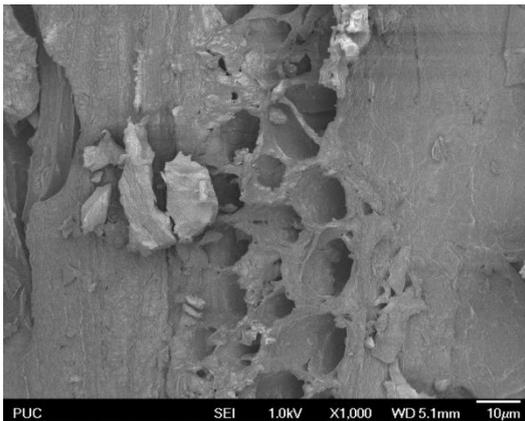


Figura 24 - Vista dos poros na superfície do biocarvão de pirólise lenta ativado.

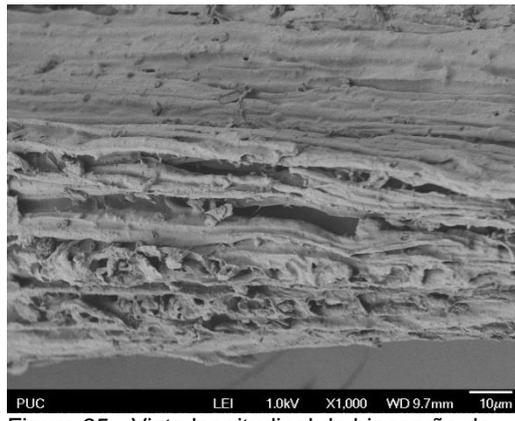


Figura 25 - Vista longitudinal do biocarvão de pirólise rápida.

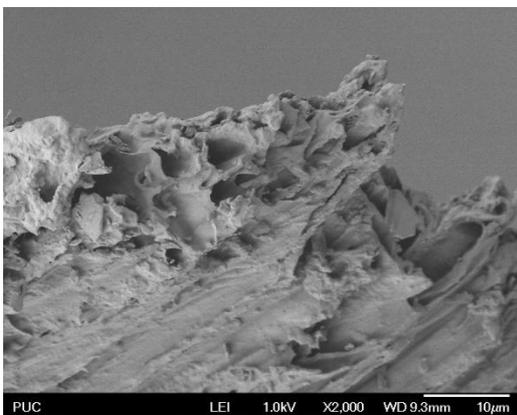


Figura 26 - Vista da superfície próxima à parede celular do biocarvão de pirólise rápida.

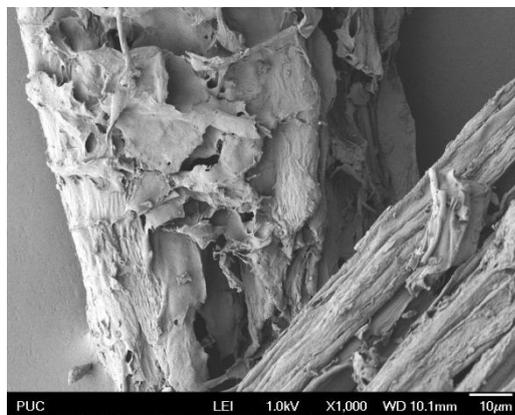


Figura 27 - Vista dos poros na superfície do biocarvão de pirólise rápida.

5.1.3. Difração de Raios X

O Gráfico 3 apresenta os difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras de biocarvões.

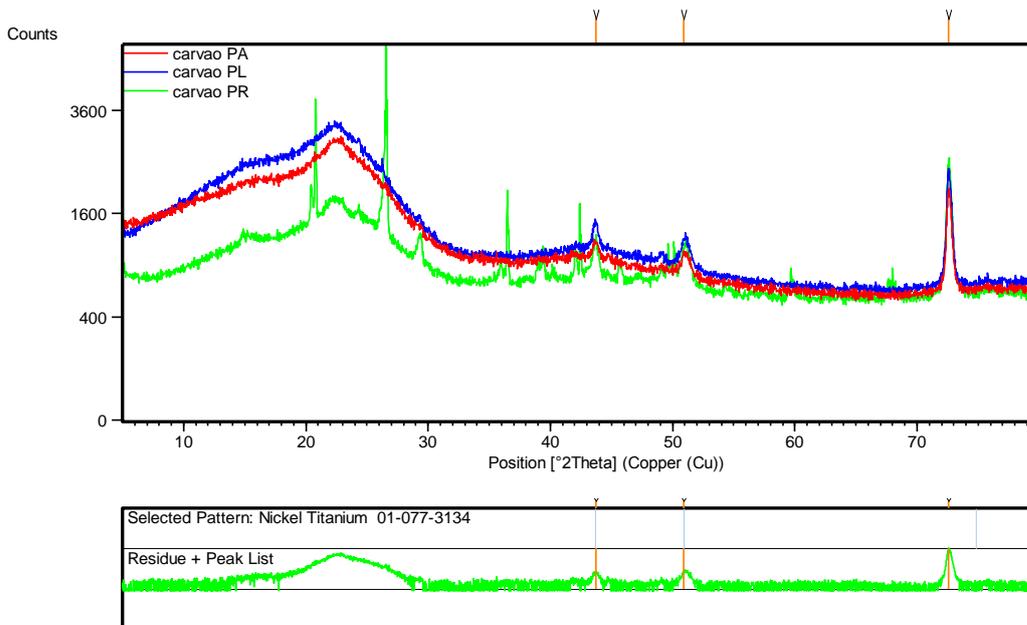


Gráfico 3 - Difratogramas de raios x para as amostras dos biocarvões.

Pode ser observado que as amostras apresentam estrutura amorfa, caracterizada pelo pico largo na posição 2θ de 5° até 30° . No caso de materiais amorfos, os padrões de difração não produzem picos estreitos como nos materiais cristalinos, e sim, picos mais largos, pois os arranjos dos átomos são irregulares (Kahn, 2007).

Observa-se também a presença picos de uma estrutura cristalina no biocarvão de pirólise rápida, que não estão presentes nos demais biocarvões. Os planos cristalinos em 2θ 44° e 52° foram observados em todas as amostras, entretanto, não foi possível identificar esta contaminação. O plano cristalino em 2θ 72° também observado nas amostras, todavia, este foi referente a um erro na execução do ensaio.

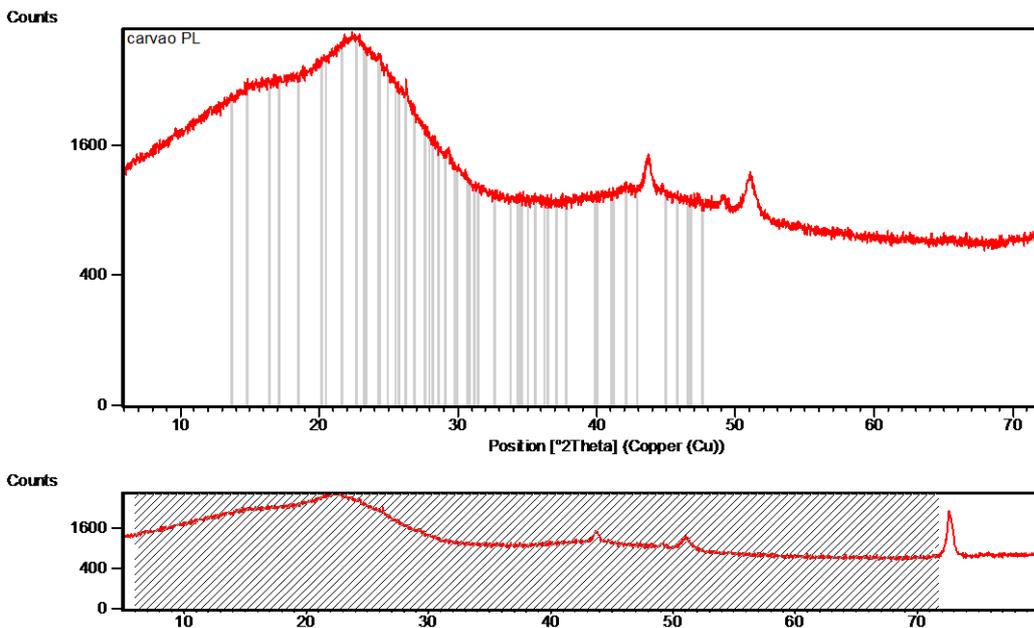


Gráfico 4 - Difratograma do biocarvão de pirólise lenta com os planos característicos da celulose I beta.

A lignina e a hemicelulose são moléculas amorfas, e a celulose é a única fibra lignocelulósica que é identificável no ensaio de difração de Raios-X. Nos Gráfico 4 a Gráfico 6 pode-se observar que os planos característicos da celulose I beta, ficha cristalográfica jcpdf n.00-060-1502, estão coerentes com o plano cristalino largo encontrado na amostra. Esta identificação da celulose está coerente, pois a celulose I beta também foi identificada por Ferreira et al. (2015).

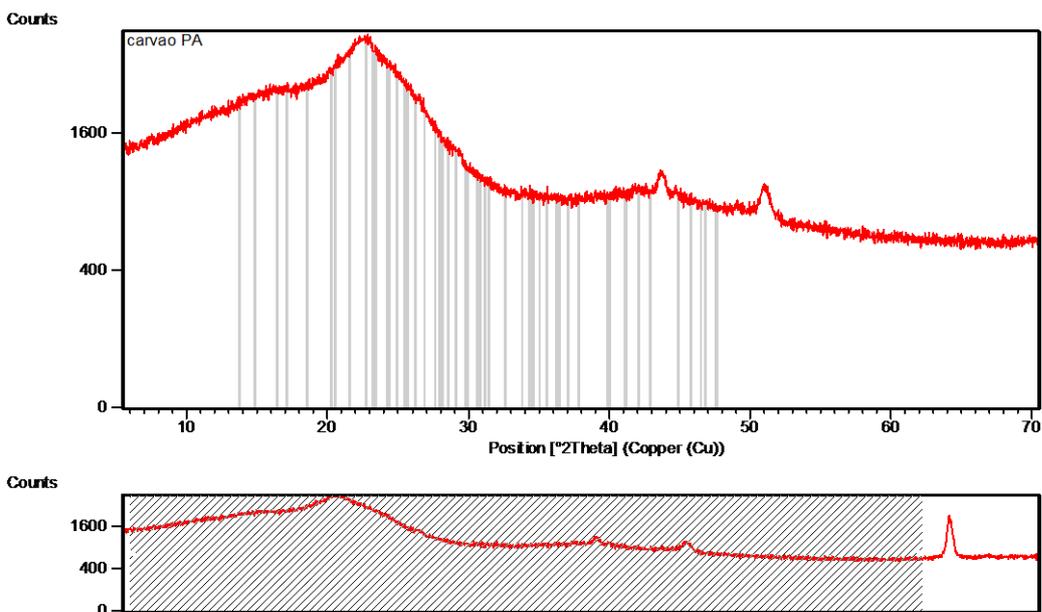


Gráfico 5 - Difratograma do biocarvão de pirólise lenta ativado com os planos característicos da celulose I beta.

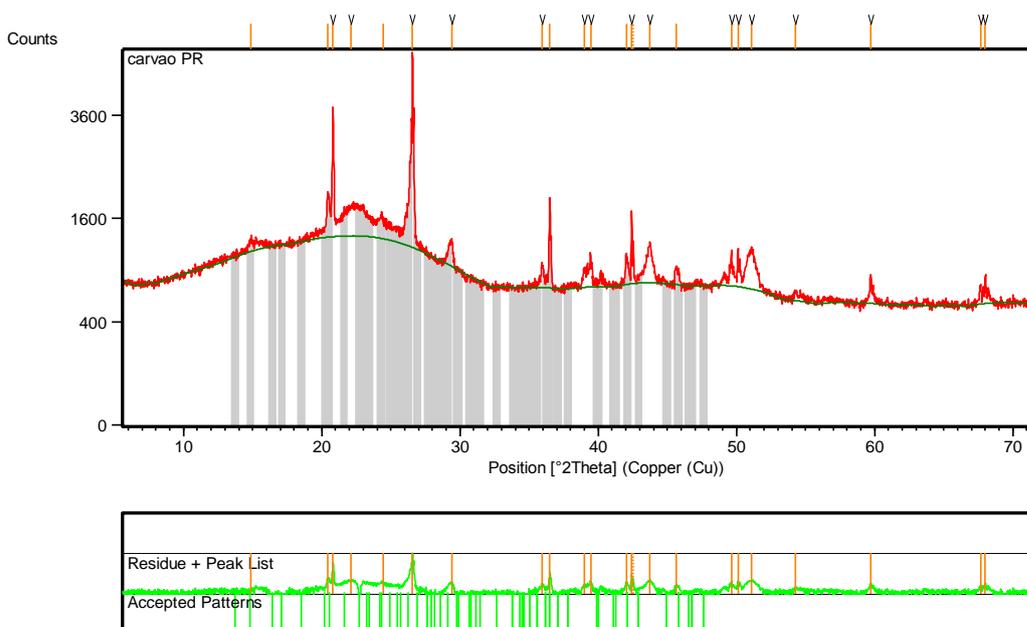


Gráfico 6 - Difratoograma do biocarvão de pirólise rápida com os planos característicos da celulose I beta.

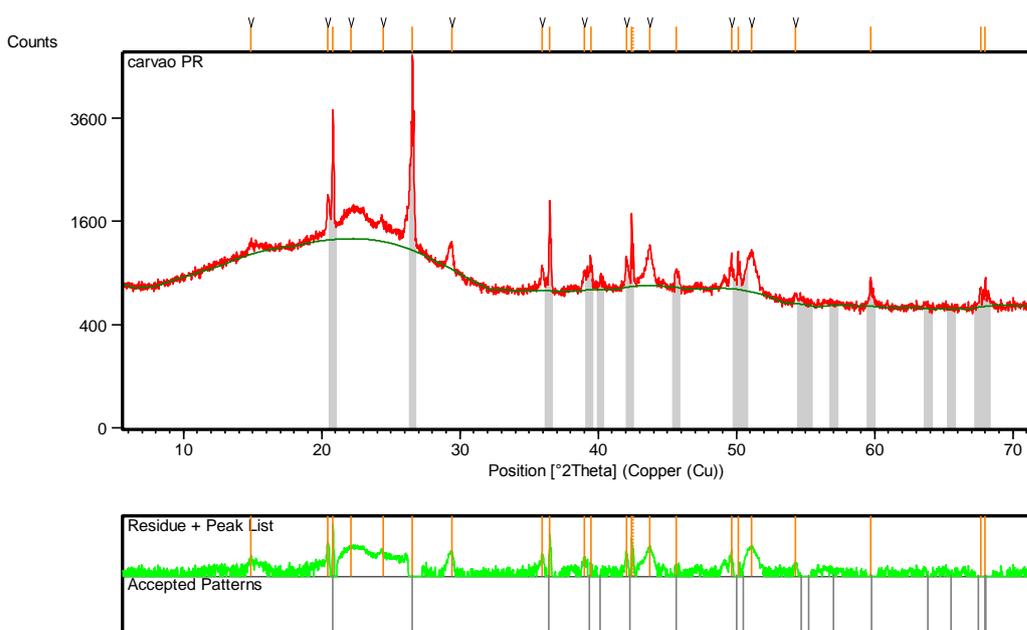


Gráfico 7 - Difratoograma do biocarvão de pirólise rápida com os planos característicos do SiO₂.

Os planos característicos da ficha cristalográfica jcpdf n.01-070-3755 do SiO₂, se ajustam aos planos cristalinos identificados no difratograma do biocarvão de pirólise rápida. Embora tenha sido identificado SiO₂ em todas as amostras durante o ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura, apenas nesta amostra este elemento foi detectado. Este fato se deve ao uso da sílica como material inerte durante o processo de pirólise rápida.

5.1.4.

Espectroscopia no Infravermelho

A interpretação dos espectros no infravermelho para os biocarvões estudados foi realizado nos números de onda em cm^{-1} , comparando com os valores descritos por Silverstein et al. (2007). Comparando os espectros das três amostras analisadas, podemos observar as diferenças entre elas. O Gráfico 8 apresenta os espectros do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as três diferentes amostras dos biocarvões.

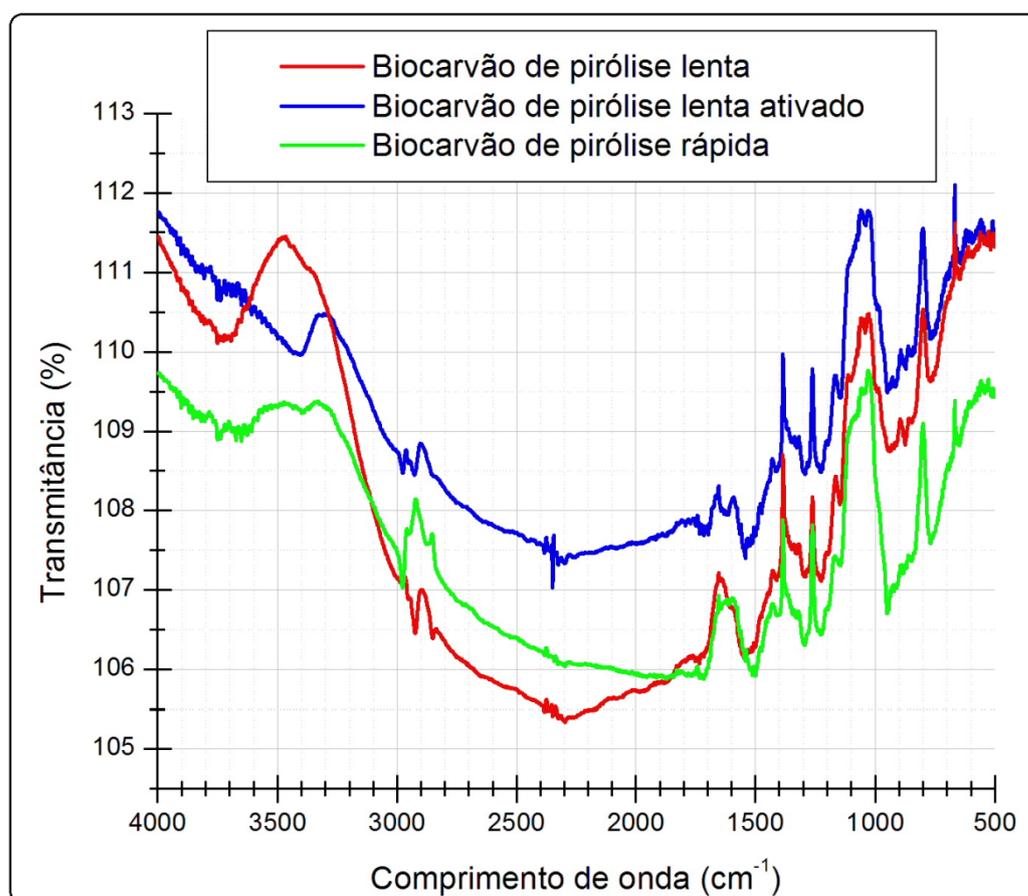


Gráfico 8 - Espectroscopia no Infravermelho dos biocarvões.

A banda de 3600 a 3000 cm^{-1} é atribuída a ligações O-H, que podem pertencer aos grupos fenol, álcool e carboxílico, ou mesmo água presente no material. Os grupos O-H que participam de ligações de hidrogênio, absorvem na região de 3550 a 3200 cm^{-1} , enquanto que os grupos que não participam desse tipo de ligação, absorvem perto de 3600 cm^{-1} (Silverstein, 2007). Os grupos O-H estão

presentes na celulose, hemicelulose e lignina, remanescentes da pirólise (Zugernmaier, 2008).

A amostra de biocarvão de pirólise lenta ativado é mais intensa a banda em 3400 cm^{-1} , provavelmente pela maior quantidade de água no material, adicionado aos grupos fenólicos identificados na análise da capacidade de troca iônica. Para o biocarvão de pirólise rápida, este espectro de banda é menos intenso, possivelmente pela menor quantidade de água e grupos fenólicos, identificados em outros ensaios. O biocarvão de pirólise lenta, embora evidenciado a presença de uma maior quantidade de grupos fenólicos, durante a titulação de Boehm, em comparação aos outros biocarvões, o espectro de banda em 3400cm^{-1} está ausente.

Tabela 13 - Principais bandas espectrais interpretadas no espectro de infravermelho.

Banda (cm^{-1})	Atribuição
3600 – 3000	v O-H
3100 – 3000	v C-H de alcenos e grupos aromáticos
3000 – 2850	v C-H de alcanos
1750 – 1700	v C=O
1600 – 1475	v C=C de grupos aromáticos
1500 – 1200	δ C-H
1300 – 1000	v C-O

Legenda: v, vibração axial; δ , deformação angular. Fonte: Silverstein et al., (2007).

Ferreira et al. (2015) afirmam que o pico em 1700cm^{-1} é atribuído ao grupo carboxílico, presentes na lignina e hemicelulose. Embora este grupo não tenha sido identificado durante a titulação de Boehm.

Ferreira et al. (2015) também afirmam que o pico de 1600 cm^{-1} está associado à ligações duplas C=C de vibração do grupo aromático, presente na molécula de lignina, e que o pico à 100 cm^{-1} é referente ao estiramento de C-O e vibração de C-H da celulose.

5.1.5. Densidades e porosidade percentual

A estimativa da densidade real, com o auxílio de um picnômetro de vidro de Gay-Lussac, não possibilita distinguir claramente as diferenças entre os biocarvões, tendo seus valores obtidos bastante próximos, sendo estes semelhantes aos identificados por Siebeneichler (2011). Os valores obtidos neste ensaio estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Densidades e porosidade percentual dos biocarvões.

Amostra	Densidade aparente (g.cm⁻³)	Densidade real (g.cm⁻³)	Porosidade (%)
Biocarvão de pirólise lenta	0,31	1,30	75,81
Biocarvão de pirólise lenta ativado	0,28	1,34	78,93
Biocarvão de pirólise rápida	0,17	1,38	87,86

A densidade aparente, entretanto, mostra uma clara diferença entre o biocarvão de pirólise rápida e os demais. O fato dessa densidade aparente ser menor do que das outras amostras de biocarvão, significa que seu volume de poros é maior. Este fato é comprovado com o cálculo da porosidade percentual.

Os valores identificados de porosidade percentual são bastante elevados. Entretanto, como esperado, a porosidade percentual do biocarvão de pirólise rápida é o que possui o maior valor, seguido do biocarvão de pirólise lenta ativado. Observa-se que a metodologia da inserção de vapor de água, durante o processo de pirólise, não possui grande efeito na porosidade percentual do biocarvão.

5.1.6. Análise Imediata

Os resultados apresentados a seguir foram determinados a partir da média das duplicatas.

Tabela 15 - Resultados da Análise Imediata.

Amostra	Umidade (%)	Material volátil (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)
Biocarvão de pirólise lenta	5,52	31,35	4,35	64,3
Biocarvão de pirólise lenta ativado	28,205	35,455	4,265	60,28
Biocarvão de pirólise rápida	6,4	38,42	16,84	44,74

As variações na umidade, além de serem características para cada carvão, dependem ainda da forma que foram armazenados, transportados, e da umidade relativa local. Mesmo que o armazenamento seja realizado da forma adequada, isto é, hermeticamente fechados e ao abrigo da umidade, é praticamente impossível assegurar que os valores de umidade se mantenham constantes e iguais para cada amostra (Francischetti, 2010). A porcentagem de umidade é bastante elevada para o biocarvão de pirólise lenta ativado, como esperado, e semelhante para os demais biocarvões. Os valores obtidos nesta análise são próximos dos determinados na Termogravimetria, confirmando assim o valor para a porcentagem de umidade nas amostras.

Muncciacito (2004) afirma que o teor de cinzas é dependente do tipo de matéria prima e do processo de fabricação empregado. Segundo Moreno-Castilla (2004), a presença de grandes quantidades de cinzas pode fazer com que o carvão adsorva preferencialmente a água, devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato de interesse. Montes-Morán et al. (2004), afirmam que impurezas inorgânicas, como as cinzas, têm a propriedade de tornar os carvões básicos e, portanto, podem modificar o valor do pH.

Neste ensaio, é possível observar a afirmação de Muncciacito (2004). O biocarvão de pirólise rápida possui uma porcentagem de cinzas mais elevada. No ensaio de Termogravimetria, é evidenciado esse valor mais elevado, explicado no ensaio de Nutrientes Totais, que este fato se deve pela adição de

sílica durante sua produção, e pela maior quantidade de nutrientes, sendo este, confirmado pela mais elevada condutividade.

Os teores de materiais voláteis determinados neste ensaio, são distintos dos encontrados no ensaio de Termogravimetria, este fato se deve pelas condições de ensaio empregadas serem bastante diferentes. Vale lembrar que o teor de voláteis e o teor de carbono fixo são inversamente proporcionais, ou seja, quando um aumenta o outro diminui.

Como os biocarvões são ricos em lignina e celulose, estes deve apresentar elevado teor de carbono fixo, o que é evidenciado nos resultados do ensaio. Teores mais altos de carbono podem implicar em menores quantidades de impurezas presentes na superfície dos carvões, fato que é comprovado ao observar os resultados obtidos para o biocarvão de pirólise rápida.

5.2. Acompanhamento da liberação de gases

Resultados do acompanhamento da liberação de gases durante o ensaio de biodegradação estão apresentados no Gráfico 9.

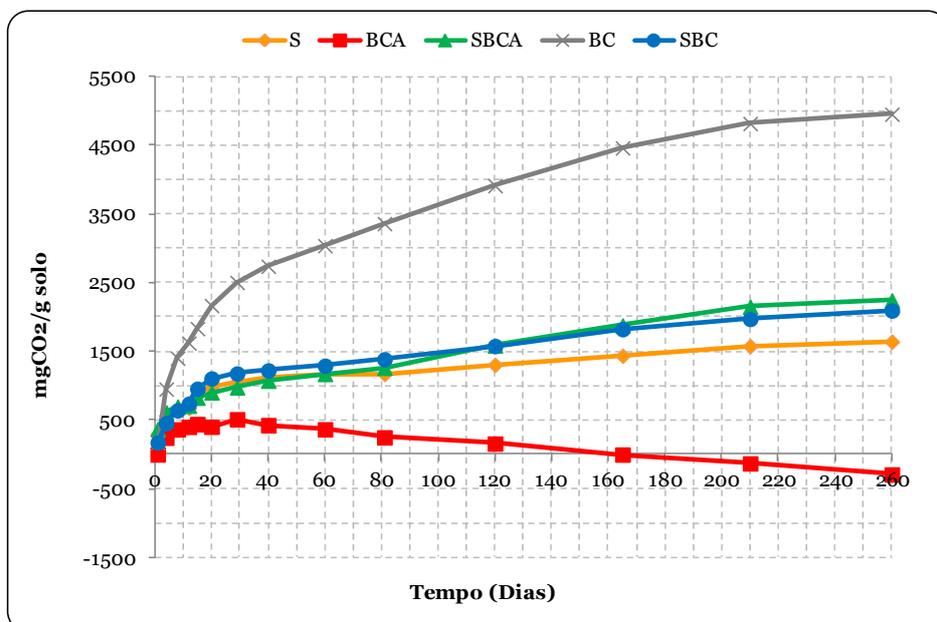


Gráfico 9 - Acúmulo da liberação de CO₂ ao longo do tempo devido à atividade microbiana.

Legenda: S - Solo; BCA - Biocarvão de pirólise lenta ativado; SBCA - Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado; BC - Biocarvão de pirólise lenta; SBC - Solo com biocarvão de pirólise lenta.

Como principal indicador do crescimento microbiano, a liberação de dióxido de carbono por microrganismos é bastante elevada nos primeiros vinte dias, seguidos de um crescimento mais lento. Este comportamento no crescimento microbiano também foi identificado por Andrade et al. (2015).

Giacomini et al. (2003) e Andrade et al. (2006) relataram que, durante os primeiros dias de incubação, compostos orgânicos mais lábeis são preferencialmente consumidos pelos microrganismos, e materiais mais recalcitrantes são acessados pela microbiota com o decorrer do tempo e a menores taxas.

É evidente que a matéria orgânica presente no biocarvão de pirólise lenta é menos estável do que a presente no solo, e no biocarvão de pirólise lenta ativado, sendo este a amostra mais recalcitrante.

Comparando as amostras de solo e solos com biocarvões, podemos observar o aumento da atividade microbiana com a adição dos biocarvões, como era esperado.

Portanto, devido às características físicas e químicas dos biocarvões, a inserção destes é realmente benéfica para atividade microbiana, mesmo quando adicionadas pequenas doses. Pode-se afirmar também, que os cálculos referentes a essas doses foi adequado, isto é, como esperado, o biocarvão de pirólise lenta ativado pode ser adicionado em uma menor dose, e fornecer o mesmo resultado do obtido pelo biocarvão de pirólise lenta.

No Gráfico 10 estão apresentados os resultados de acúmulo da liberação de N_2O ao longo do tempo, devido à atividade microbiana.

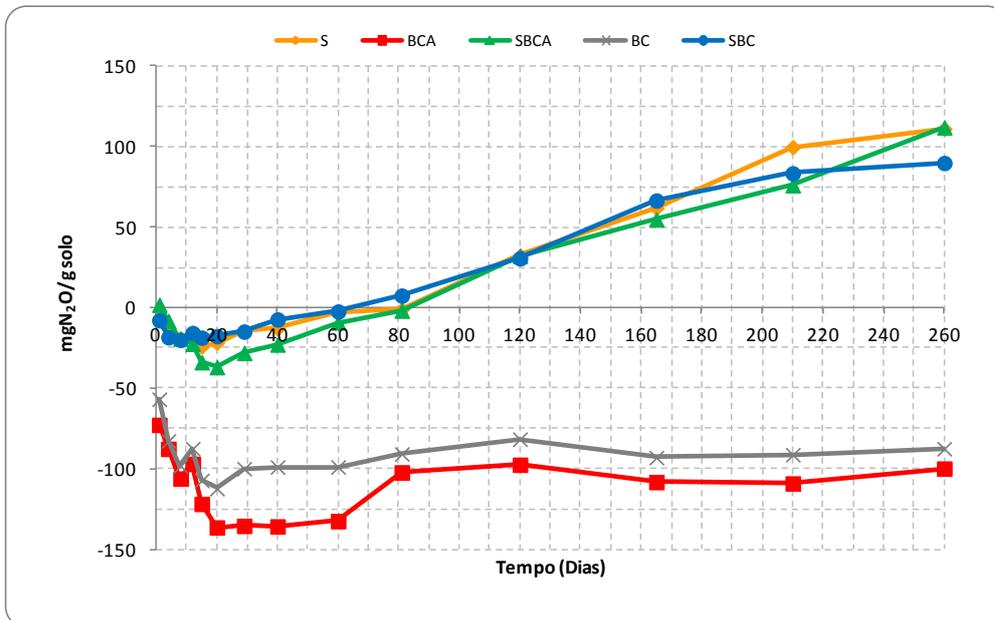


Gráfico 10 - Acúmulo da liberação de N_2O ao longo do tempo devido à atividade microbiana.

Legenda: S - Solo; BCA - Biocarvão de pirólise lenta ativado; SBCA - Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado; BC - Biocarvão de pirólise lenta; SBC - Solo com biocarvão de pirólise lenta.

A emissão de N_2O não foi alterada com a adição dos biocarvões. Observando os resultados dos biocarvões, sendo estes negativos durante todo o tempo de ensaio, pode-se supor que ocorreu uma assimilação do nitrogênio gasoso, isto é, uma imobilização deste. Portanto, está coerente o fato dos solos com biocarvões não apresentarem aumento da liberação de N_2O em relação à amostra de solo.

No Gráfico 11 estão apresentados os resultados de acúmulo da liberação de CH_4 ao longo do tempo, devido à atividade microbiana.

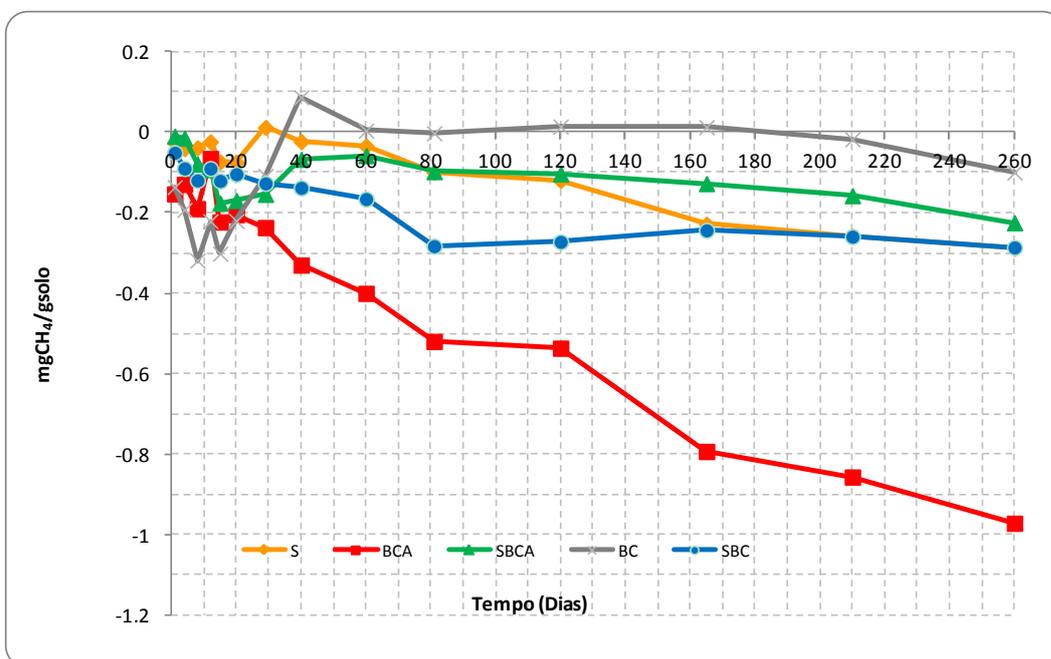


Gráfico 11 - Acúmulo da liberação de CH_4 ao longo do tempo devido à atividade microbiana.

Legenda: S - Solo; BCA - Biocarvão de pirólise lenta ativado; SBCA - Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado; BC - Biocarvão de pirólise lenta; SBC - Solo com biocarvão de pirólise lenta.

O fluxo de CH_4 , majoritariamente negativo durante todo o período do ensaio, demonstra a capacidade dos materiais de absorverem deste Gás de Efeito Estufa (GEE). A inserção dos biocarvões no solo não influenciou esta absorção do gás metano.

A absorção do gás metano pelo solo é resultado da ação das bactérias metanotróficas, que em ambientes aeróbicos são capazes de utilizar este GEE como fonte de energia, produzindo dióxido de carbono e biomassa microbiana (Reay, 2003).

5.3.

Comparação antes e após a biodegradação

5.3.1.

Determinação do pH e condutividade

Os valores de pH obtidos nos ensaios estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - pH inicial dos biocarvões.

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{s.cm}^{-1}$)
Solo após incubação	6,2	7,4
Solo com biocarvão de pirólise lenta após incubação	5,9	5,6
Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	6,1	7,9
Biocarvão de pirólise lenta	6,1	9,7
Biocarvão de pirólise lenta após incubação	6,2	7,5
Biocarvão de pirólise lenta ativado	6,5	5,8
Biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	6,6	7,6
Biocarvão de pirólise rápida	7,8	117

A adição de biocarvões não alterou o pH do solo, permanecendo em, aproximadamente, pH 6. Este fato indica que a adição destes em solos ácidos, provavelmente não acarretará no aumento do pH.

Pode-se observar que os biocarvões de pirólise lenta e pirólise lenta ativado apresentam pH semelhantes, isto se deve ao fato de serem fabricados a partir da mesma matéria prima da pirólise. Este valor baixo de pH não é comum em carvões, devido ao fato de que os carvões costumam ter pH básico. Entretanto Siebeneichler (2011) observou que o pH dos carvões é influenciado pela temperatura em que foi realizada a pirólise, onde quanto maior a temperatura, maior o pH encontrado. O autor também observou que a taxa de aquecimento não possui grande influência no pH do carvão.

O pH encontrado para o biocarvão de pirólise rápida é o mais próximo do valor encontrado na literatura.

A adição dos biocarvões também não aumentou a condutividade do solo, sendo os valores obtidos para as amostras de solo e solos com biocarvões extremamente baixos, tal que, a condutividade de uma água destilada e deionizada apresenta condutividade de $2 \mu\text{s.cm}^{-1}$. Os valores baixos de

condutividade se repetem para os biocarvões de pirólise lenta e lenta ativado, antes e após a biodegradação.

A condutividade do biocarvão de pirólise rápida é a mais elevada dentre todas as amostras. Este fato é devido à maior quantidade de nutrientes, não apenas totais, mas também os liberados de forma iônica, ao entrar em contato com a água. Portanto, ao ser adicionado ao solo, a alteração da condutividade será mais significativa, comparado aos outros biocarvões.

A condutividade para o biocarvão de pirólise lenta reduziu, e se elevou para o biocarvão de pirólise lenta ativado após a biodegradação. Este resultado se assemelha aos encontrados nos nutrientes totais, os quais serão apresentados e explicados a diante.

5.3.2. Análise da capacidade de troca iônica

São apresentados na Tabela 17 os grupos de superfícies ácidos e básicos obtidos pelo método de Boehm.

Tabela 17 - Resultado da titulação de Boehm após biodegradação.

Amostra	Grupos básicos ($\text{m}_{\text{eq}} \cdot \text{g}^{-1}$)	Grupos ácidos		
		Grupos carboxílicos ($\text{m}_{\text{eq}} \cdot \text{g}^{-1}$)	Grupos fenólicos ($\text{m}_{\text{eq}} \cdot \text{g}^{-1}$)	Grupos lactônicos ($\text{m}_{\text{eq}} \cdot \text{g}^{-1}$)
Solo após incubação	1,084	0,319	1,471	1,903
Solo com biocarvão de pirólise lenta após incubação	0,431	0,647	2,372	0,919
Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	0,417	0	2,887	0,976
Biocarvão de pirólise lenta	0,835	0	1,092	0,328
Biocarvão de pirólise lenta após incubação	0,421	0,293	1,145	0,840
Biocarvão de pirólise lenta ativado	1,137	0	0,661	0
Biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	0,270	0	1,973	0,865
Biocarvão de pirólise rápida	1,325	0	0,395	0,330

De maneira geral, para as amostras estudadas, os grupos lactônicos e carboxílicos foram identificados com pouca sensibilidade por meio do método de Boehm, o que permite inferir sobre duas hipóteses:

- As amostras possuem poucos grupos superficiais ácidos;
- O método de Boehm não foi capaz de caracterizar ou detectar todos os grupos ácidos presentes na superfície das amostras.

Entretanto, a quantificação de grupos básicos aparenta ter sido satisfatória.

O biocarvão de pirólise rápida possui elevada quantidade de grupos básicos, em comparação aos grupos ácidos. Este fato é confirmado pelo maior valor de pH identificado nesta amostra.

Observa-se que os biocarvões de pirólise lenta e lenta ativado reduziram seus grupos funcionais depois da biodegradação. A inserção de biocarvões no solo não teve grande influência na quantidade de grupos funcionais identificados no solo.

5.3.3. Nutrientes Totais

Podemos observar na Tabela 18 que a utilização dos dois métodos diferentes, aplicados a mesma matéria prima, não influencia na quantidade de nutrientes presentes no carvão vegetal. Os dois nutrientes que apresentaram diferença considerável foram: o ferro e o zinco. Esta diferença pode ter ocorrido devido à heterogeneidade das matérias primas.

Tabela 18 - Nutrientes totais presentes nas amostras.

Amostra	Elemento (mg.kg ⁻¹)									
	B	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	P	Zn
Solo após incubação	< 1.0	653	5.5	15729	74	134	26	< 0.1	191	15
Solo com biocarvão de pirólise lenta após incubação	< 1.0	716	5.0	15808	88	132	23	< 0.1	183	16
Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	< 1.0	860	5.9	15259	80	246	28	< 0.1	218	15
Biocarvão de pirólise lenta	< 0.3	2533	3.6	1370	774	224	46	< 0.06	84	7.1
Biocarvão de pirólise lenta após incubação	< 1.0	2194	3.8	1028	602	203	32	< 0.1	66	16
Biocarvão de pirólise lenta ativado	0.92	2575	3.4	649	679	246	42	< 0.06	75	16
Biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	< 1.0	3501	4.3	1084	841	340	49	< 0.1	81	23
Biocarvão de pirólise rápida	14	9206	29	2506	5401	1450	171	< 0.06	668	385

Entretanto, quando comparado a outro tipo de matéria prima, pôde-se observar uma grande diferença nas concentrações dos elementos. Em todos os nutrientes identificados, a amostra de biocarvão de pirólise rápida, produzido a partir de eucalipto, possui maiores concentrações do que os observados nas outras amostras. Portanto, este biocarvão, quando aplicado no solo pode elevar a concentração dos nutrientes neste.

Quando adicionados os biocarvões ao solo, esperava-se que as concentrações dos nutrientes também aumentariam. Este fato ocorreu para o cálcio e o potássio, sendo que estes elementos estão em concentrações bastante elevadas nos biocarvões. Adicionalmente, o biocarvão de pirólise lenta também aumentou a quantidade de ferro e o de pirólise lenta ativado elevou o magnésio e o fósforo totais. Este aumento na concentração dos nutrientes no solo não é tão elevado devido à quantidade de biocarvão adicionado. Entretanto, acredita-se que a adição do biocarvão de pirólise rápida ao solo pode aumentar as quantidades totais de nutrientes será mais significativo.

A diferença observada no biocarvão de pirólise lenta ativado antes e após a biodegradação, é referente ao aumento da concentração dos nutrientes totais devido à diminuição da matéria orgânica. Tal fato não é observado no biocarvão de pirólise lenta. Este, que possui elevada atividade microbiana durante a biodegradação, apresentou uma redução de nutrientes totais.

5.3.4.

Cinética de adsorção e de liberação de nutrientes

Os resultados da cinética de adsorção e liberação apresentados a seguir, foram determinados a partir dos valores identificados para o nutriente fósforo. Neste trabalho foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, sendo este último o que apresentou melhores resultados.

Adsorção

O valor adotado para a realização dos demais ensaios de adsorção, identificado a partir deste ensaio, é próximo do pH 6 para todos os biocarvões. No caso dos biocarvões de pirólise lenta, a pequena diferença entre a adsorção obtida em pH

5 e 6 não é suficiente para a necessidade de alteração do pH durante os demais ensaios de adsorção. Como o Gráfico 12 demonstra.

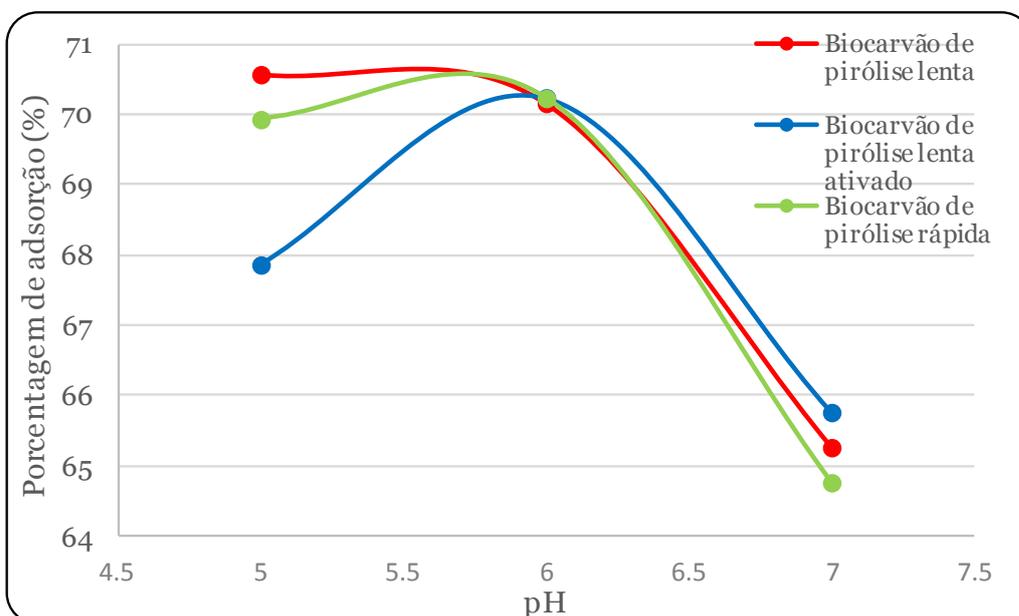


Gráfico 12 - Porcentagem de adsorção em diferentes valores de pH.

No Gráfico 13 pode ser observado as porcentagens de adsorção com diferentes massas de biocarvões. Ao variar a quantidade de material adsorvente, observou-se que todos os biocarvões se comportam de forma semelhante, atingindo um valor ótimo de adsorção quando aplicados quantidades superiores a 2 g. Entretanto, ao elevar essa massa, não é observado um aumento significativo de porcentagem de adsorção.

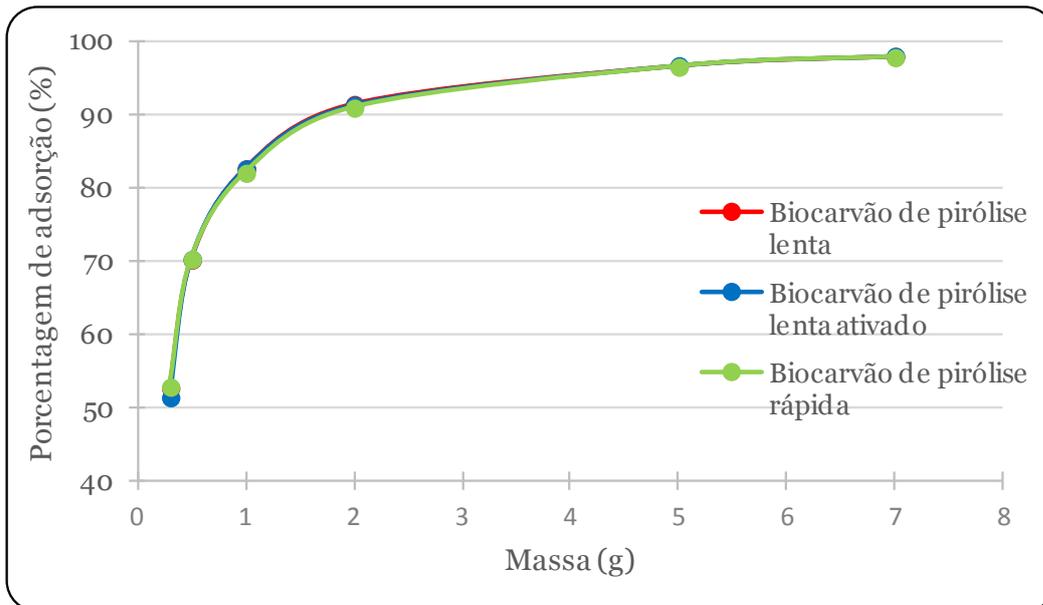


Gráfico 13 - Porcentagem de adsorção com diferentes massas de biocarvões.

Diversos modelos cinéticos têm sido propostos para a determinação da ordem da reação de adsorção de adsorventes orgânicos, a fim de se compreender os mecanismos da adsorção (Mohan et al., 2005). A equação de primeira ordem tinha sido empregada até algum tempo atrás, porém, o modelo de pseudo-segunda ordem tem sido considerado mais apropriado, segundo Ho (2004). Os gráficos a seguir apresentam os resultados do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a adsorção do Fertilizante Organomineral à base de Dejetos Suínos com Superfosfato Triplo.

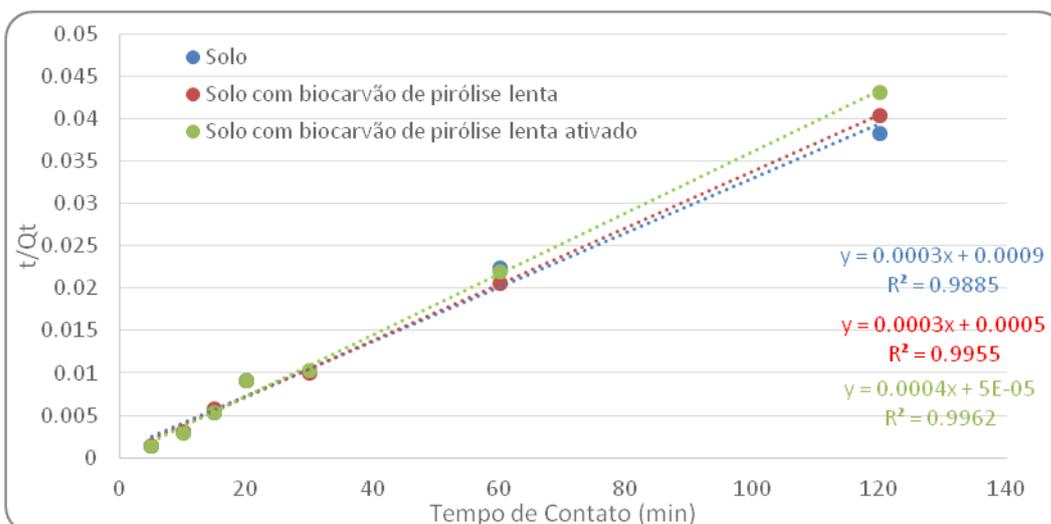


Gráfico 14 - Cinética de adsorção do fertilizantes nas amostras de solo e solos com biocarvões.

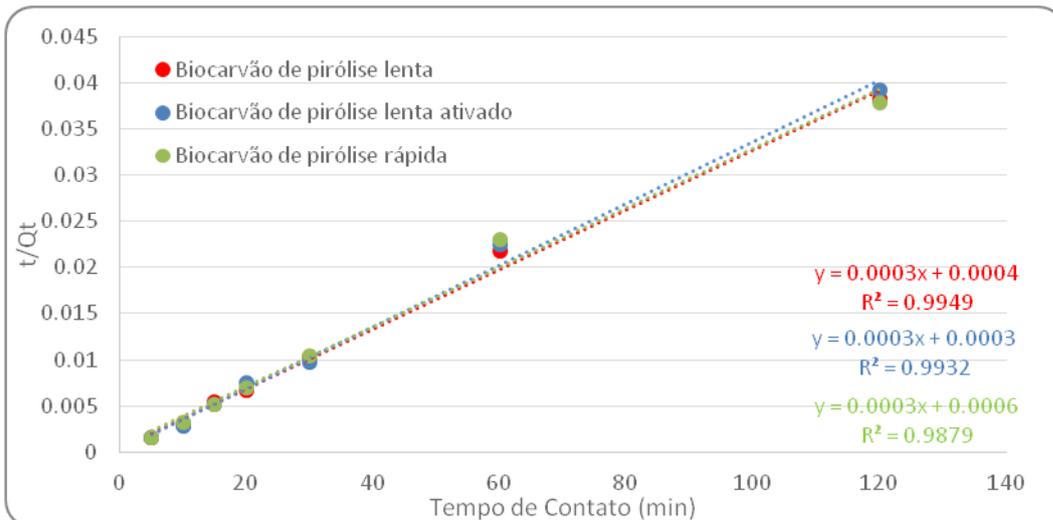


Gráfico 15 - Cinética de adsorção do fertilizantes nas amostras de biocarvões.

Os gráficos demonstram que a adsorção do fertilizante em todos os materiais, é adequadamente descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Esta afirmação é baseada no coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1 em todas as amostras.

O ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a adsorção em carvões também foi confirmado por Fang et al. (2014) e Valencia (2007).

A Tabela 19, apresenta os valores dos parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem, nos diferentes materiais aplicados.

Tabela 19 - Resultados da aplicação do modelo cinético de adsorção.

Amostra	R^2	k ($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	h_0 ($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
Solo após incubação	0,9885	0,00010	1111,1
Solo com biocarvão de pirólise lenta após incubação	0,9955	0,00018	2000,0
Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	0,9962	0,00320	20000,0
Biocarvão de pirólise lenta	0,9949	0,00023	2500,0
Biocarvão de pirólise lenta ativado	0,9924	0,00023	2500,0
Biocarvão de pirólise rápida	0,9879	0,00015	1666,7

Sendo:

- R^2 - Coeficiente de determinação, isto é, o quanto o modelo estatístico linear se ajusta aos dados. Tendo seu valor variando entre 0 e 1,

indicando o quanto o modelo se ajusta aos resultados, sendo que quanto maior o valor, melhor é esse ajuste;

- k - Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem;
- h_0 - Velocidade inicial da adsorção.

A constante de velocidade mais elevada é do solo com biocarvão de pirólise lenta ativado. Entretanto, no solo que foi adicionado de biocarvão de pirólise lenta também obteve valor mais elevado do que o solo original. Portanto, a adição dos biocarvões influenciou na constante de velocidade de adsorção do solo, sendo mais efetivo no caso do biocarvão de pirólise lenta ativado. Comparando as velocidades iniciais destas amostras, também pode-se afirmar que a adição dos biocarvões elevou o valor deste parâmetro. Portanto, para esses parâmetros, a adição de biocarvões é efetiva.

Entre os biocarvões, observou-se que para os que possuem o mesmo material de origem, não foram identificadas diferenças para os parâmetros de constante de velocidade de adsorção e velocidade inicial. Sendo que o biocarvão advindo do eucalipto, foi o que apresentou os menores valores para estes parâmetros.

Observa-se também, que para a mesma quantidade de material, os biocarvões de pirólise lenta e lenta ativado, são as amostras com maiores velocidades iniciais. Este fato pode ter sido o motivo da elevação do parâmetro, quando adicionados ao solo.

Determinou-se a porcentagem adsorvida durante o ensaio da cinética de adsorção, tendo seu equilíbrio atingido em 30 minutos de contato com o fertilizante. Esta determinação foi realizada a fim de se determinar se ocorreu alguma alteração da capacidade sortiva do solo, ao adicionar biocarvões. Entretanto, ao observar a Tabela 20, pode-se afirmar que não ocorreu alteração. A quantidade de biocarvões não foi suficiente para que ocorresse uma elevação na capacidade sortiva.

Tabela 20 - Porcentagem de adsorção de fertilizante após duas horas de contato.

Amostra	Porcentagem de adsorção (%)
Solo após incubação	52,63
Solo com biocarvão de pirólise lenta após incubação	51,34
Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	52,78

Liberação

Os Gráfico 16 e Gráfico 17 apresentam os resultados do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a liberação do fósforo.

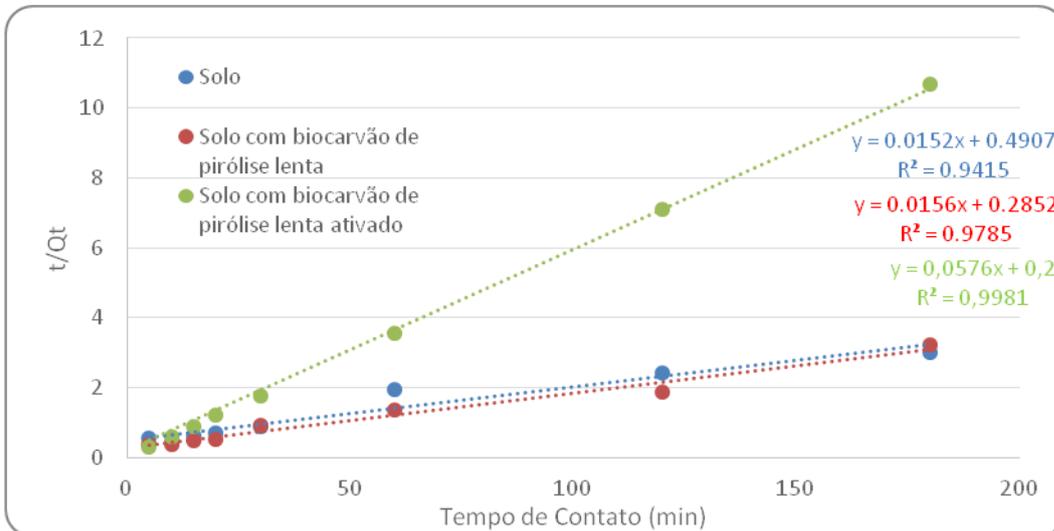


Gráfico 16 - Cinética de liberação de fósforo nas amostras de solo e solos com biocarvões.

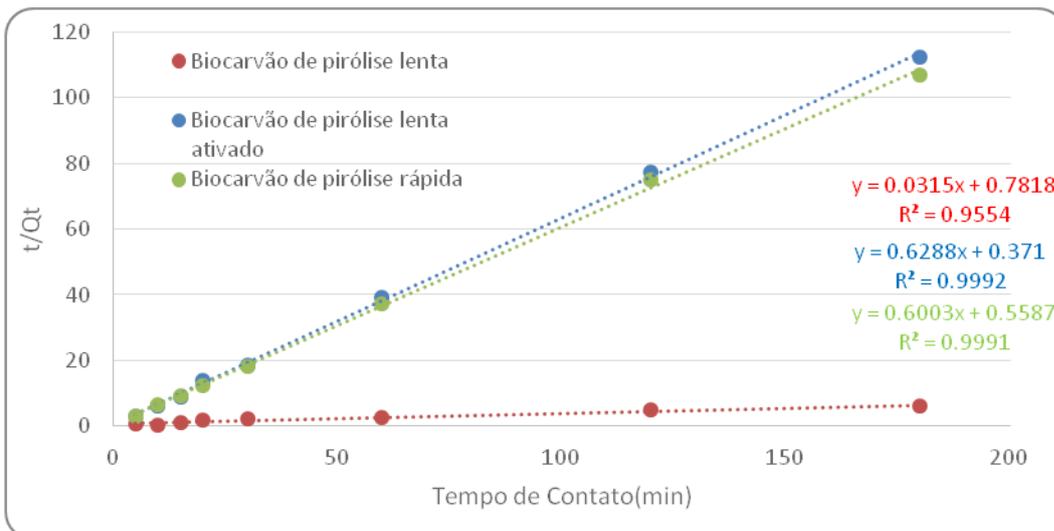


Gráfico 17 - Cinética de liberação de fósforo nas amostras de biocarvões.

Os gráficos demonstram que a liberação do fósforo em todos os materiais é adequadamente descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Esta afirmação também é baseada no coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1 em todas as amostras. Li et al. (2016) também observaram o ajuste adequado de dessorção de nutriente, com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

A Tabela 21 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem para dessorção de fósforo, nos diferentes materiais aplicados.

Tabela 21 - Resultados da aplicação do modelo cinético de dessorção.

Amostra	R^2	k ($\text{kg.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	h_0 ($\text{kg.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
Solo após incubação	0,9415	0,00047	2,0
Solo com biocarvão de pirólise lenta após incubação	0,9785	0,00085	3,5
Solo com biocarvão de pirólise lenta ativado após incubação	0,9981	0,01659	5
Biocarvão de pirólise lenta	0,9554	0,00127	1,3
Biocarvão de pirólise lenta ativado	0,9992	1,06574	2,7
Biocarvão de pirólise rápida	0,9991	0,64500	1,8

A constante de velocidade mais elevada dentre as amostras com solo é aquela na qual foi adicionado biocarvão de pirólise lenta. Portanto, a adição dos biocarvões influenciou sim na constante de velocidade de adsorção do solo, sendo mais efetivo para o biocarvão de pirólise lenta ativado. Comparando as velocidades iniciais destas amostras, também pode-se afirmar que a adição dos biocarvões elevou o valor deste parâmetro. Portanto, para esses parâmetros, a adição de biocarvões é efetiva. Pode-se afirmar também que os parâmetros cinéticos para a liberação são mais elevados do que os determinados para a adsorção de nutrientes.

Entre os biocarvões, o de pirólise lenta ativado apresenta os parâmetros com os valores mais elevados, apresentando uma grande diferença do biocarvão de pirólise lenta. Sendo que o biocarvão advindo do eucalipto apresentou os valores bastante elevados para estes parâmetros.

Observa-se também, que para a mesma quantidade de material, diferentemente do modelo cinético de adsorção, o biocarvão de pirólise lenta ativado, solo e solo com biocarvão de pirólise lenta são as amostras com maiores velocidades iniciais. Este fato pode ter sido o motivo da elevação do parâmetro, quando adicionados ao solo.

O fato dos valores dos parâmetros determinados para o biocarvão de pirólise lenta serem menores dos demais materiais pode estar relacionado ao menor

ajuste ao modelo aplicado. Ao testar o mesmo modelo para outros nutrientes, como o potássio, o modelo pode se ajustar melhor à liberação deste.

6. Conclusões

Os processos de pirólise realizados na produção dos biocarvões, não permitiram total degradação térmica da celulose, sendo esta identificada no ensaio de Termogravimetria e na difração de Raios-X.

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível a constatação da presença de macro e mesoporos nas amostras, sendo que na amostra de biocarvão de pirólise lenta ativado ocorre uma maior presença destes. Neste ensaio, também foi evidenciado uma grande superfície de contato devido a presença de poros e pela elevada degradação térmica na estrutura das matérias primas, não sendo possível identificar diferenças entre as amostras. Estes fatores influenciam fortemente na capacidade sortiva dos biocarvões.

Embora o biocarvão de pirólise rápida possua maior porosidade percentual, fato que auxiliaria na sua capacidade sortiva, sua elevada porcentagem de cinzas pode ser um dos fatores que influenciou na diminuição da capacidade desta. Sendo assim, os valores identificados para a capacidade sortiva dos biocarvões é bastante semelhante, tanto comparando por pH do meio, quanto ao variar a massa do adsorvente.

Observou-se que o biocarvão de pirólise rápida é o material que possui maior quantidade de nutriente, pH e condutividade. Entretanto, em todos os biocarvões, observou-se que durante o ensaio de liberação de nutrientes, as condições aplicadas não foram adequadas para a liberação de uma porcentagem significativa dos nutrientes totais.

A inserção dos biocarvões no solo, possibilitou um aumento no crescimento microbiano, principalmente devido às suas características físicas identificadas anteriormente.

Ao adicionar os biocarvões no solo, a quantidade de nutrientes totais não sofreu grande alteração, entretanto, ao observar os modelos cinéticos de adsorção e liberação, é identificável um aumento nos parâmetros determinados. Entretanto, quando considerado a porcentagem total adsorvida de fertilizante, não foi observada alteração nos valores obtidos.

7. Recomendações

As recomendações para estudos posteriores são:

1. Aplicar o biocarvão de pirólise rápida no solo, mediante às suas distintas características, em relação aos biocarvões aplicados no solo neste trabalho.
2. Analisar a influência dos diferentes métodos de ativação de carvões, na colaboração das características do solo, quando aplicados neste.
3. Estudar a inserção de biocarvões em solos degradados.
4. Realizar comparações do crescimento de vegetais no solo e no solo com biocarvão.

8. Referência bibliográfica

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502/95**: Rochas e solos. Comitê Brasileiro de Construção Civil.

ANDRADE, C.A. et al. **Mineralização e efeitos de biocarvão de cama de frango sobre a capacidade se troca catiônica do solo**. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.50, n.5, p.407-416, maio 2015 DOI: 10.1590/S0100-204X2015000500008

ANDRADE, C.A.; OLIVEIRA, C. de; CERRI, C.C. **Cinética de degradação da matéria orgânica de biossólidos após aplicação no solo e relação com a composição química inicial**. *Bragantia*, v.65, p.659-668, 2006. DOI: 10.1590/S0006-87052006000400017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 2. ed - Brasília, ANEEL, 2005.

ANTONIASSI J. L. **A difração de Raios-X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas, PA**. São Paulo, 2010. 111p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. **D 1762 - 84**. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. (Reapproved 2013). West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States.

BALAT, M.; BALAT, H.; OZ, C. **Progress in bioethanol processing**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, 2008. p. 551-573.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1986.

CASTRO, A.F.N.M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus sp.* na madeira e carvão vegetal**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981. p.377.

CONNOR, M.A. e J. PISKORZ. **Advances in thermochemical biomass conversion**, 1994. p.1502.

EMBRAPA Milho e Sorgo. **Cultivo do Milho**. Sistema de Produção, 1. ISSN 1679-012X Versão Eletrônica - 7ª edição. Setembro, 2011.

FANG, C. ZHANG, T. LI, P. JIANG, R. E WANG, Y. Application of Magnesium Modified Corn Biochar for Phosphorus Removal and Recovery from Swine Wastewater. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.11, p. 9217-9237, 2014.

FERREIRA, N. L. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalizadores para produção de bio-óleo**. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química. Belo Horizonte, 2014.

FERREIRA, S.R.; SILVA, F.A.; LIMA, FILHO, R.D.T. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber-matrix bond in cement based systems. **Construction and Building Materials**. v. 101, p.30-740, 2015.

FRANCISCHETTI, J. **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, 2010.

FROELICH, P.L. e MOURA, A.B.D. Carvão vegetal: Propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Tecnologia e Tendências**. Ano 13, Volume 9. 2014.

GIACOMINI, S.J.; AITA, C.; HÜBNER, A.P.; LUNKES, A.; GUIDINI, E.; AMARAL, E.B. do. Liberação de fósforo e potássio durante a decomposição de resíduos culturais em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.38, p.1097-1104, 2003.

HO, Y.S. ; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, p. 451-465, 1999.

HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v.59, n.01, p.171-177, 2004.

KAHN, H. **Apostila Difração de Raios-X**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. 2009.

KAHN, H. **Difração de Raios X**. Universidade de São Paulo, Escola.

LI, N. LI, X. WANG, C. SHI, X. LIU, J. Desorption of Cd(II) from tourmaline at acidic conditions: kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, p.30-36, 2016.

LUZ, M.J.S., FERREIRA, G.B. e BEZERRA, J.R.C. **Adubação e Correção do Solo: Procedimentos a Serem Adotados em Função dos Resultados da Análise do Solo**. ISSN 0100-6460. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Circular Técnica 63. Campina Grande, PB. Outubro, 2002.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação**. 5 ed. São Paulo: Ceres, 1989. p. 294.

MALAVOLTA, E. **ABC da análise de solos e folhas: amostragem, interpretação e sugestões de adubação**. São Paulo: Ceres, 1992. p.124.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. **Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade Agave Sisalana**, 2009. p.14.

MASEL, R. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. Willey Series in Chemical Engineering. 1 Ed. 1996.

MOHAN, D. PITTMAN, J. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v.B137, p.762-811, 2006.

MONTES-MORÁN, M. A., SUÁREZ, D., MENÉNDEZ, J. A., FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. **Carbon**, v. 42, p. 1219-1225, 2004.

Moreno-Castilla, C. (2004). "Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón". In: Rodríguez-Reinoso, F. (ed). Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Madrid, Espana, 53-77p.

- Mucciacito, J. C. **Revista e Portal Meio Filtrante**. Ano V - Edição 22. 2006.
- NAVARRO, C.I.T. **Caracterização Microestrutural das Fibras Naturais: Etligera elatior, Costus e Helicônia bihai**. Pontifícia Universidade Católica - PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2011.
- NUNES, A.S. **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos**. Itapetinga, UESB, 2014.
- PLANTE, A.F.; FERNÁNDEZ, J.M. & LEIFELD, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. **Geoderma**, v. 153, p. 1-10, 2009.
- REAY, D.S. Sinking methane. **Biologist**, v. 50, p.15-19, 2003.
- ROCHA, J.D. , MESA PÉREZ, J.M. e CORTEZ, L.A.B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Curso "Energia na Indústria de Açúcar e Álcool". UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.
- SALAZAR, C. M.; CONNOR, M. A. **Kinetic studies of pyrolysis of wood, with particular reference to eucalyptus regnans**. In: Australian Conference on Chemical Engineering, 11., 1983, Birsbane, Australia. Proceedings... Sidney: Institute of Engineering Australian, 1984. p.753-761.
- SANTOS, D. S. **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química, 2012.
- SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; DE; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES,V.M.; RESENDE, S.T.; Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. **Química Nova**, v.35, p.1004-1010, 2012.
- SEYE, O.; CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ, E.O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. An.3. Enc. Energ. Meio Rural. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.
- SIEBENEICHLER, E.A. **Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*)**. Universidade Federal de Viçosa, MG, 1987.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007. p. 490.
- VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais cabonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- VIEIRA, G. E. G., NUNES, A. P., TEIXEIRA, L. F., COLEN, A.G.N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, n. 24, v. 15, p. 105-212, jul./dez. 2014.
- YANG, H.; YAN, R.;CHEN, H.; LEE, D., H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose, and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.
- ZUGERNMAIER,P. Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures. **Springer Series in Wood Science**, Springer, 2008.