



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

ANTÔNIO GIVANILSON RODRIGUES DA SILVA

**BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO CONDICIONADOR
DE SOLOS: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

FORTALEZA

2022

ANTÔNIO GIVANILSON RODRIGUES DA SILVA

BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO CONDICIONADOR DE
SOLOS: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola. Área de concentração: Manejo e Conservação de Bacias Hidrográficas no Semiárido.

Orientadora: Isabel Cristina da Silva Araújo
Coorientadora: Luísa Helena Ellery Mourão

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S578b Silva, Antônio Givanilson Rodrigues da.
Biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar como condicionador de solos:
produção e caracterização / Antônio Givanilson Rodrigues da Silva. – 2022.
65 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Fortaleza, 2022.
Orientação: Profa. Dra. Isabel Cristina da Silva Araújo.
Coorientação: Profa. Dra. Luísa Helena Ellery Mourão.

1. Capacidade de troca de cátions. 2. Capacidade de retenção de água. 3.
Resíduo sólido orgânico. 4. Pirólise. I. Título.

CDD 630

ANTÔNIO GIVANILSON RODRIGUES DA SILVA

BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO CONDICIONADOR DE
SOLOS: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola. Área de concentração: Manejo e Conservação de Bacias Hidrográficas no Semiárido.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Isabel Cristina da Silva Araújo (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Luísa Helena Ellery Mourão (Coorientadora)
Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento - Agropaulo Agroindustrial S/A

Prof^ª. Dra. Mirian Cristina Gomes Costa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dra. Janaina Andrade dos Santos
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Aos meus pais, Dileusa e Silvanildo.

Aos meus irmãos, Givanildo e Cibele.

À minha esposa, Karine.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará, por toda a estrutura laboratorial disponibilizada no Departamento de Ciências do Solo (Laboratório de Manejo do Solo e Laboratório de Física do Solo), Departamento de Engenharia Agrícola (Laboratório de Relações Solo-Água-Planta) e Departamento de Física (Central Analítica e Laboratório de Raios-X).

À Agropaulo Agroindustrial, pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência dedicados a essa pesquisa.

À Prof^a Dra. Isabel Cristina da Silva Araújo, por ter ido além da orientação, auxiliando com entusiasmo em todas as etapas do trabalho.

À Dra Luísa Helena Ellery Mourão, pela coorientação profissional.

Aos professores membros da banca, Dra. Mirian Cristina Gomes Costa e Dra. Janaina Andrade dos Santos, pelo tempo dispendido e contribuições relevantes.

Aos Prof. Dr André Henrique Barbosa de Oliveira (UFC) e Prof. Dr Francisco José de Paula Filho (UFCA), pelas contribuições com as análises de FTIR e Metais pesados, respectivamente.

À Deyse de Sousa Maia (Téc. de Laboratório, UFC), pela grandiosa ajuda nas análises laboratoriais.

Aos familiares e amigos que contribuíram de forma direta com a realização desse projeto, e/ou foram compreensivos nos momentos difíceis.

RESUMO

A crescente geração de resíduos sólidos orgânicos é uma problemática complexa e que requer alternativas técnica, ambiental e legalmente viáveis. A produção de condicionadores de solos a partir desses resíduos é apontada como uma alternativa promissora. O biocarvão é um material carbonáceo obtido pela pirólise de materiais orgânicos e que apresenta maior retenção de água, disponibilidade de nutrientes e recalcitrância do que suas matérias-primas, sendo assim um potencial condicionador de solos. Logo, a proposta dessa pesquisa foi desenvolver um biocarvão a partir do bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo orgânico abundante no Brasil enquanto maior produtor mundial, e investigar seu potencial de uso como condicionador de solos, em relação as suas propriedades físico-químicas e a sua conformidade com as exigências do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Foram produzidos 4 biocarvões, nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C, visando encontrar aquela em que o biocarvão apresentasse as melhores características para o uso como condicionador. Foi feita a caracterização físico-química do resíduo orgânico e dos biocarvões resultantes, empregando análises de pH, CE, densidade aparente, Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Capacidade de Retenção de Água (CRA) e contaminantes, conforme os métodos analíticos oficiais para condicionadores de solos, além de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados foram comparados com os requisitos do MAPA quanto a CTC (200,00 mmol_c kg⁻¹), CRA (60%), e os limites de contaminantes. O biocarvão obtido em 550 °C foi o único material que atendeu simultaneamente todos os critérios, com CTC (282,22 mmol_c kg⁻¹) e CRA (68%) acima, e contaminantes abaixo dos limites regulatórios. As análises de MEV, DRX e FTIR corroboraram a indicação desse material como o de maior potencial de uso como condicionador de solos, apresentando maior superfície específica, recalcitrância e equilíbrio de grupos funcionais oxigenados e aromáticos, justificando ainda os maiores valores de CTC e CRA. Dessa forma, pode-se considerar que a produção de biocarvão a partir do bagaço de cana-de-açúcar para seu uso como condicionador de solos é uma alternativa potencial e estratégica para o manejo dos resíduos orgânicos.

Palavras-chave: capacidade de troca de cátions; capacidade de retenção de água; resíduo sólido orgânico; pirólise.

ABSTRACT

The increasing production of organic solid waste is a complex problem that requires technically, environmentally, and legally viable alternatives. The production of soil conditioners from these residues is pointed out as a promising alternative. Biochar is a carbonaceous material obtained through pyrolysis of organic materials and which has greater water retention, nutrient availability, and recalcitrance than its feedstock, thus being a potential soil conditioner. Therefore, the purpose of this research was to develop a biochar from sugarcane bagasse, an abundant organic residue in Brazil, which is the world's largest sugarcane producer, and to investigate its potential for use as a soil conditioner, in relation to its physicochemical properties, and their compliance with the requirements of the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA). Four biochars were produced, at temperatures of 350 °C, 450 °C, 550 °C and 650 °C, to find the one in which the biochar presented the best characteristics for use as a conditioner. The physicochemical characterization of the organic residue and the resulting biochars was carried out, using analysis of pH, EC, apparent density, Cation Exchange Capacity (CEC), Water Holding Capacity (WHC) and contaminants, according to the official analytical methods for soil conditioners, in addition to Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyses. The results obtained were compared with the MAPA requirements regarding CEC (200.00 mmol_c kg⁻¹), WHC (60%), and contaminant limits. Biochar obtained at 550 °C was the only material that simultaneously satisfied all criteria, with CEC (282.22 mmol_c kg⁻¹) and WHC (68%) above regulatory limits, and contaminants below. The SEM, XRD and FTIR analyses corroborated the indication of this material as the one with the greatest potential for use as a soil conditioner, presenting greater specific surface, recalcitrance, and balance of oxygenated and aromatic functional groups, justifying both the higher values of CEC and WHC. Thus, it can be considered that the production of biochar from sugarcane bagasse for use as a soil conditioner is a potential and strategic alternative for the organic waste management.

Keywords: cation exchange capacity; water holding capacity; organic solid waste; pyrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pilha de bagaço de cana-de-açúcar na empresa Ceará-Mirim Agroindustrial, Ceará-Mirim – RN	31
Figura 2 – Forno tipo mufla, utilizado na produção dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar	32
Figura 3 – Preenchimento (A), pesagem (B) e acondicionamento na mufla (C) dos cadinhos de porcelana (100 ml) com o bagaço de cana-de-açúcar in natura, para produção dos biocarvões	33
Figura 4 – Biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar com presença de cinzas na superfície	34
Figura 5 – Equipamento de medição de pH	35
Figura 6 – Equipamento de medição de condutividade elétrica (CE)	35
Figura 7 – Ilustração da estrutura utilizada na determinação da densidade aparente pelo método da autocompactação com proveta (BRASIL, 2007a)	36
Figura 8 – Sistema de filtração à vácuo empregado na determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) conforme o método oficial para condicionador de solos (BRASIL, 2007a)	37
Figura 9 – Pesagem e saturação das amostras de bagaço de cana-de-açúcar e dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas, para determinação da Capacidade de Retenção de Água (CRA) conforme o método oficial para condicionador de solos (BRASIL, 2007a, 2008)	38
Figura 10 – Espectrofotômetro VARIAN SpectrAA 50B utilizado na determinação dos metais contaminantes	39
Figura 11 – Ilustração do processo de análise de componentes inertes em condicionadores de solo conforme método oficial (BRASIL, 2017)	40
Figura 12 – Microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG	41
Figura 13 – Difratorômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB – Rigaku gerador de raios-X de 2kW	41
Figura 14 – Espectrofotômetro IRTracer-100 utilizado na análise FTIR dos grupos funcionais	42
Figura 15 – Rendimento (A) e Densidade aparente (B) dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, produzidos nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C	43

Figura 16 – pH e Condutividade Elétrica (CE) dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, produzidos nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C	45
Figura 17 – CTC (A) e CRA (B) dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, produzidos nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C	46
Figura 18 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da MP (A), e dos biocarvões BC350 (B), BC450 (C), BC550 (D) e BC650 (E), produzidas nos aumentos de 500x (esquerda) e 1500x (direita)	50
Figura 19 – Perfis de Difração de Raios-X (DRX) do bagaço de cana-de-açúcar MP, e dos biocarvões BC350, BC450, BC550 e BC650. Q = Quartzo, MF = Magnesioferrita, O = Oxidreto de Ferro, CF = Calcioferrita, C = Celulose	52
Figura 20 – Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do bagaço de cana-de-açúcar MP e dos biocarvões BC350, BC450, BC550 e BC650	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Características dos diferentes tipos de pirólise	23
Tabela 2 –	Propriedades físico-químicas de biocarvões obtidos pela pirólise de diferentes matérias-primas	27
Tabela 3 –	Comparação dos valores máximos admitidos de contaminantes em condicionadores de solos e os valores obtidos nos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar produzidos a 350, 450, 550 e 650 °C	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Resíduos Orgânicos e o Reúso.....	14
2.2	Biocarvão.....	16
2.2.1	<i>Matéria-prima.....</i>	<i>19</i>
2.2.2	<i>Pirólise</i>	<i>21</i>
2.2.2.1	<i>Porosidade</i>	<i>23</i>
2.2.2.2	<i>Superfície específica.....</i>	<i>25</i>
2.2.3	<i>Eficiência agrônômica do biocarvão como condicionador de solos</i>	<i>26</i>
2.2.3.1	<i>Influência na fertilidade do solo</i>	<i>27</i>
2.2.3.2	<i>Influência na água do solo</i>	<i>28</i>
3	OBJETIVOS	30
3.1	Objetivo geral	30
3.2	Objetivos específicos	30
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1	Matéria-prima	31
4.2	Produção dos biocarvões	31
4.3	Caracterização da matéria-prima e dos biocarvões.....	34
4.3.1	<i>pH e Condutividade Elétrica (CE).....</i>	<i>34</i>
4.3.2	<i>Densidade aparente (Da), Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Capacidade de Retenção de Água (CRA).....</i>	<i>36</i>
4.3.3	<i>Contaminantes orgânicos, inorgânicos e materiais inertes.....</i>	<i>38</i>
4.3.4	<i>Morfologia de superfície, composição mineralógica e grupos químicos funcionais</i>	<i>40</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Rendimento e Densidade aparente dos biocarvões	43
5.2	pH e Condutividade Elétrica (CE).....	44
5.3	Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Capacidade de Retenção de Água (CRA)	45
5.4	Contaminantes orgânicos, inorgânicos e materiais inertes	49

5.5	Morfologia de superfície, composição mineralógica e grupos químicos funcionais	50
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e o estilo de vida contemporâneo elevam constantemente o consumo e, conseqüentemente, a geração de resíduos, uma vez que mais insumos são requeridos para atender as necessidades humanas. Em paralelo, cresce também a preocupação com a destinação final desses resíduos, especialmente os resíduos orgânicos que, em alguns casos, chegam a 50% do total de resíduos sólidos.

Os resíduos orgânicos quando não destinados corretamente trazem significativos prejuízos do ponto de vista ambiental, econômico e social, dentre os quais destacam-se: a poluição do solo, água e atmosfera, resultando na degradação ambiental e no aumento de doenças; as perdas dos nutrientes contidos na matéria orgânica, o que aumenta a demanda pela exploração das jazidas minerais, levando-as à exaustão; o maior volume de lixo depositado em aterros e lixões, elevando os custos operacionais, e favorecendo ainda a proliferação de vetores de doenças; e a inexploração do potencial econômico das matérias-primas em sua totalidade. Diante dessa perspectiva, há urgente necessidade de desenvolvimento de estratégias para a destinação segura e adequada dos resíduos orgânicos.

Uma das estratégias adequadas para a gestão dos resíduos é a sua reutilização na produção de materiais orgânicos para aplicação agrícola, a exemplo dos fertilizantes orgânicos e dos condicionadores de solos. Os condicionadores são materiais ou substâncias que têm a capacidade de melhorar as características físicas, químicas e/ou microbiológicas dos solos, elevando o potencial produtivo das terras agrícolas ou recuperando áreas cujos solos encontram-se degradados. Um dos condicionadores de solos que atualmente têm ganhado relevante atenção são os biocarvões, compostos carbonáceos obtidos pela pirólise de matérias orgânicas diversas. Devido ao processo de produção, os biocarvões são materiais estáveis, sem presença de patógenos e com estrutura porosa formada basicamente de carbono, uma vez que apenas uma pequena quantidade deste elemento é perdida durante a pirólise. Estas propriedades conferem ao biocarvão o potencial de melhorar os solos e atuar como uma forma de sequestro de carbono e armazenamento no solo, mitigando tanto os problemas da destinação inadequada de resíduos orgânicos quanto do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera.

As indústrias, principalmente aquelas ligadas ao setor agropecuário, estão entre os principais agentes geradores de resíduos orgânicos e, devido suas dimensões operacionais e econômicas, são também os agentes mais promissores com respeito ao desenvolvimento e aplicação de formas de aproveitamento desses materiais. As ações empresariais com vistas à melhor gestão dos resíduos sólidos, especialmente dos resíduos orgânicos no caso das

agroindústrias, são fortemente incentivadas pelas políticas públicas no Brasil, a exemplo do Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Além disso, os condicionadores de solos obtidos pelo reaproveitamento destes resíduos podem ainda serem registrados como produtos comerciais junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), constituindo uma fonte de retorno econômico pela maximização na exploração dos insumos.

Entretanto, para que um condicionador de solos, ou qualquer outro produto com fins agrícolas, seja registrado e liberado para utilização, é necessário verificar sua viabilidade de uso e eficiência agronômica em concordância com as exigências regulatórias. Para isso, são necessários estudos científicos que comprovem essas adequações. O que se propõe nessa pesquisa, portanto, é investigar os aspectos relacionados à produção de biocarvão a partir do bagaço da cana-de-açúcar, um resíduo orgânico da atividade agroindustrial sucroenergética, e avaliar seu potencial agronômico como condicionador de solos. O presente trabalho fundamenta-se na seguinte hipótese: o resíduo orgânico bagaço de cana-de-açúcar transformado em biocarvão apresenta potencial para ser empregado como condicionador de solos, estando em conformidade com as exigências regulatórias.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Resíduos Orgânicos e o Reúso

O crescimento populacional e expansão das áreas urbanas no mundo continuam incrementando a demanda por alimentos e outros produtos e, inevitavelmente, estas atividades geram resíduos (ELKHALIFA *et al.*, 2019). Os resíduos orgânicos não tratados e/ou destinados corretamente, o que ainda é realidade, impactam negativamente inúmeros aspectos da gestão ambiental, desde questões legais até a capacidade do ambiente ofertar serviços ecossistêmicos contínua e qualitativamente. Além disso, a geração de resíduos basicamente evidencia a ineficiência inerente à transformação de matérias-primas em produtos úteis (ELKHALIFA *et al.*, 2019).

Os resíduos orgânicos são uma fração dos resíduos sólidos e, em muitos países, chegam a ser a maior parcela (ELKHALIFA *et al.*, 2019). No Brasil, essa fração representa cerca de 51% da massa total de resíduos sólidos (BRASIL, 2012). Os resíduos sólidos orgânicos são compostos principalmente pelos restos de alimentos, produtos da limpeza de vias públicas e saneamento, e resíduos agrícolas e agroindustriais. O mau gerenciamento desses materiais causa incontáveis prejuízos, dentre os quais ressalta-se a poluição ambiental, e suas consequências para a sociedade, e os custos associados aos esforços de reversão de tais problemas.

O Brasil finalmente publicou em 2010, depois de 21 anos de debates, as diretrizes para a gestão dos resíduos sólidos no país, por meio da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Apesar de ser um avanço na gestão ambiental do país, o instrumento ainda falha em diversos pontos, principalmente com respeito à gestão dos resíduos orgânicos. Há apenas uma menção direta em todo o documento aos “resíduos sólidos orgânicos”, quando no inciso V do Art. 36, a lei determina que cabe aos responsáveis pelo serviço público de limpeza urbana “implantar sistema de compostagem para resíduos sólidos orgânicos e articular com os agentes econômicos e sociais formas de utilização do composto produzido” (BRASIL, 2010). Dada a parcela que os resíduos orgânicos ocupam nos resíduos sólidos totais, esta é uma lacuna que requer urgência na abordagem.

O Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) referente ao ano de 2018, reuniu dados sobre a coleta de resíduos sólidos urbanos domiciliares e públicos de 3.468 municípios brasileiros, correspondendo a 85,6% da população urbana nacional (BRASIL, 2019). O diagnóstico traz

apenas as quantidades coletadas de resíduos, mas estas não são muito diferentes das quantidades geradas haja vista a cobertura de 98,8% das áreas urbanas pelo serviço de coleta (BRASIL, 2019). Assim, em 2018, a geração de resíduos sólidos totais (orgânicos, recicláveis secos e rejeitos) foi de aproximadamente 62,78 milhões de toneladas; valor crescente anualmente (60,04 milhões de toneladas em 2016, e 61,91 milhões de toneladas em 2017).

Com relação aos resíduos orgânicos, assumindo um percentual de 51% (BRASIL, 2012), a geração em 2018 seria da ordem de 32,02 milhões de toneladas. No entanto, segundo o Diagnóstico, apenas 124 mil toneladas de resíduos orgânicos foram destinadas a unidades de compostagem em 2018 (BRASIL, 2019). Esse valor representa apenas aproximadamente 0,39% dos resíduos orgânicos estimados, e 0,20% dos resíduos sólidos totais gerados; um valor alarmante.

Das 62,78 milhões de toneladas, desconsiderando a quantidade enviada para compostagem devido seu valor insignificante, 1,05 milhões de toneladas (1,7%) foram recebidos em unidades de triagem de recicláveis, e as 61,73 milhões de toneladas restantes (98,3%) (incluindo resíduos orgânicos, recicláveis secos e rejeitos) foram dispostos em aterros sanitários, aterros controlados e lixões. Logo, percebe-se a ineficiência na gestão dos resíduos sólidos orgânicos no país, pois mesmo que passado bastante tempo desde a publicação da Lei nº 12.305/2010, e do lançamento da versão preliminar do Plano Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2012), o país ainda se encontra muito distante e desalinhado em relação ao que propõem estes imprescindíveis instrumentos políticos. Os resíduos orgânicos que não foram compostados, ou seja, que não foram reaproveitados, representam não só potenciais aportes de poluentes ao ambiente, como a perda de consideráveis quantidades de materiais que poderiam ser convertidos, por métodos adequados, em energia e fontes seguras de matéria orgânica para aplicação no solo.

Dentre outros envolvidos, a Política Nacional de Resíduos Sólidos pontua a importância das ações industriais e empresariais na gestão integrada dos resíduos, especialmente porque estas instituições contribuem com grande parte dos resíduos gerados. A respeito disso, a lei incentiva, inclusive por meio de benefícios fiscais, que essas organizações desenvolvam sistemas integrados de gestão de resíduos, com vistas à melhoria dos processos produtivos e/ou reaproveitamento dos resíduos, incluindo a recuperação e aproveitamento energético, além de estimular, de forma geral, a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento dos resíduos (BRASIL, 2010).

Apesar de a Lei nº 12.305/2010 mencionar apenas a compostagem como método de transformação e destinação dos resíduos orgânicos, existem diversos outros processos

adequados para esta finalidade. Alguns já em uso – quando da publicação da Lei – e com constantes aprimoramentos e pesquisas nos últimos anos, como é o caso da pirólise de materiais orgânicos, da qual resulta, entre outros produtos, o biocarvão, um material com amplo potencial para aplicação como condicionador de solos, sequestro e armazenamento de carbono.

2.2 Biocarvão

Uma vez que é conhecimento antigo que a aplicação direta de resíduos orgânicos ao solo traz certo benefício à produtividade agrícola (HOWARD, 1935), como resultado da liberação de nutrientes pela decomposição da matéria orgânica, essa sempre foi a forma mais comum de descarte destes resíduos. Entretanto, é sabido, atualmente, que a aplicação de alguns resíduos orgânicos pode levar ao solo – e conseqüentemente aos vegetais, animais e homem – além de nutrientes, problemas sanitários. Outro problema é que a decomposição da matéria orgânica no solo ao mesmo tempo que se desenvolve a cultura pode prejudicar o desenvolvimento desta, devido aos processos oxidativos desempenhados pelos microrganismos decompositores, o que muitas vezes causa o empobrecimento da solução do solo, contaminação da atmosfera do solo e redução da umidade (HOWARD, 1935).

A compostagem, uma das primeiras técnicas de processamento e aproveitamento de resíduos orgânicos, foi proposta inicialmente por Albert Howard, durante seus estudos no Instituto de Indústria Vegetal, em Indore na Índia (HOWARD; WAD, 1931). A técnica de compostagem tinha como princípio oferecer alternativa de reaproveitamento dos resíduos da agricultura pelos pequenos produtores, para produzir um estrume artificial, quimicamente uniforme e pronto para incorporação ao solo (HOWARD; WAD, 1931). Segundo descreve Howard (1935), o processo consiste em usar os fungos e bactérias, de ocorrência natural, para decompor misturas de resíduos animais e vegetais oriundos da atividade agropecuária. Ao que se relata, o Processo Indore logo foi adotado em diversos centros de pesquisa, como também teve seus princípios empregados em estudos para a compostagem de resíduos urbanos em outras regiões da Índia, Sri Lanka e leste Africano.

A compostagem resulta não só em uma fonte de matéria orgânica estável, finamente dividida, com alto poder nitrificante e pronta para uso imediato, como também assegura, por meio da elevada temperatura no processo, a destruição de microrganismos patogênicos, sementes de invasoras, esporos de fungos, ovos de insetos etc. (HOWARD; WAD, 1931). Dessa forma, a compostagem resolveria tanto o problema da oxidação, uma vez que o processo ocorre fora da área de cultivo, como a problemática sanitária.

Nas últimas décadas, outro processo de tratamento de resíduos orgânicos com vista a aplicação no solo tem ganhado notoriedade, a pirólise. O carvão pirogênico, ou seja, o material rico em carbono obtido pela pirólise de materiais orgânicos, principalmente madeira, já tem ampla aplicação no mercado como constituinte de filtros, componentes para equipamentos elétricos, medicamentos e cosméticos (JUURLINK, 2016; LU *et al.*, 2017; PATTANANANDECHA *et al.*, 2019; SHIUE *et al.*, 2017). No entanto, pesquisas nas últimas duas décadas têm mostrado que seu emprego como condicionador de solo pode trazer relevantes contribuições para a produtividade agrícola (AGEGNEHU; SRIVASTAVA; BIRD, 2017; LEHMANN; JOSEPH, 2009; PINHO *et al.*, 2019; SULIMAN *et al.*, 2017; VERHEIJEN *et al.*, 2009; YE *et al.*, 2019).

O crescente interesse pelo biocarvão nos últimos anos deve-se principalmente aos estudos da chamada Terra Preta de Índio (TPI), um solo de origem antrópica rico em matéria orgânica carbonizada encontrado na região Amazônica (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Foi verificado que a alta fertilidade desses solos está relacionada ao conteúdo abundante de carvão pirogênico, aportado há muito tempo pelos povos indígenas (BEZERRA *et al.*, 2016; GUO, 2015).

O que confere ao biocarvão tais propriedades de excelente condicionador de solo são, principalmente, sua elevada porosidade (especialmente a microporosidade) e superfície específica, que contribuem para aumentar e prolongar o armazenamento de água no solo, aumentar a retenção de nutrientes, e favorecer o desenvolvimento dos microrganismos do solo, a exemplo dos fungos micorrízicos arbusculares (LEHMANN *et al.*, 2011; PANDEY; DAVEREY; ARUNACHALAM, 2020). Como resultado do processo de produção dos biocarvões, essas propriedades físico-químicas se apresentam superiores às de outros tipos de matéria orgânica aplicados ao solo.

Devido ao processo de pirólise, em que o material é aquecido à elevadas temperaturas com ausência ou restrição de oxigênio, qualquer organismo patogênico é eliminado. Logo, o biocarvão pode ser considerado uma forma sanitariamente segura de processamento de resíduos orgânicos. No entanto, a compostagem é um processo que, apesar de ter menor custo, demanda mais tempo e maior área que a pirólise, e alguns materiais são complexos demais para serem decompostos pelos microrganismos (ELKHALIFA *et al.*, 2019). Além disso, a principal vantagem do biocarvão em relação ao composto reside no seu tempo de vida longo, garantindo a preservação de carbono estável no solo por períodos superiores a séculos (LEHMANN; JOSEPH, 2009; VERHEIJEN *et al.*, 2009).

Além do biocarvão, o processo de pirólise gera ainda bio-óleo e gás. Desta forma,

a conversão térmica de materiais orgânicos através da pirólise pode atuar na mitigação das emissões de carbono de duas maneiras, segundo Galinato, Yoder e Granatstein (2011). A primeira seria pela utilização de todos os produtos, mas principalmente o bio-óleo e gás, para geração de energia, substituindo os combustíveis fósseis. E a segunda, reside no fato de que a aplicação de biocarvão ao solo remove carbono do ciclo global e o armazena numa forma estável e duradoura nos solos. Além de seu papel na redução da emissão de CO₂, o biocarvão aplicado ao solo reduz também as emissões de outros Gases do Efeito Estufa (GEE) como o CH₄ (metano) e o N₂O (óxido nitroso) (HUSSAIN *et al.*, 2016). Entre os mecanismos apontados como causas da redução do óxido nitroso estão, a menor disponibilidade de N mineral no solo, melhor aeração, indução de maior atividade da N₂O redutase, e adsorção do N₂O na superfície porosa do biocarvão. Enquanto para o metano, sugere-se o aumento na população de proteobactérias metanotróficas, que se alimentam do metano gerados pelas arqueobactérias metanogênicas.

De acordo com Matovic (2011), a conversão de apenas 10% da biomassa global (produção primária líquida anual) em biocarvão, considerando um rendimento de 50%, e 30% de energia produzida pelos voláteis, poderia sequestrar cerca de $4,8 \times 10^9$ Mg C ano⁻¹, enquanto o incremento anual de carbono na atmosfera é da ordem de $4,1 \times 10^9$ Mg C ano⁻¹. Nenhuma outra forma de matéria orgânica tem durabilidade comparável ao biocarvão, logo sua importância frente à mitigação do aquecimento global pelo sequestro e armazenamento de carbono e redução da emissão de outros GEE é de suma relevância. Este apontamento tem sido discutido e confirmado em inúmeros trabalhos nos últimos anos (CREAMER; GAO; ZHANG, 2014; GALINATO; YODER; GRANATSTEIN, 2011; MAJUMDER *et al.*, 2019; GUPTA *et al.*, 2020; MATOVIC, 2011; NANDA *et al.*, 2016; SMITH, 2016).

Tendo em vista os benefícios aqui citados, e outros, da aplicação do biocarvão como condicionador de solo, indubitavelmente se faz necessário mais estímulos aos estudos para transformar esta prática, bem apoiada sobre o tripé da sustentabilidade diga-se de passagem, numa ferramenta para o desenvolvimento de uma produção agropecuária condizente com os objetivos da sociedade moderna, isto é, atender às demandas da população atual sem reduzir a capacidade das gerações futuras em suprir suas próprias necessidades. Um dos desafios dessa tarefa é converter cada vez mais resíduos orgânicos em biocarvão, e comprovar, por meio da pesquisa científica, sua eficiência agrônômica e segurança ambiental, atendendo às exigências dos órgãos regulamentadores nacionais.

2.2.1 Matéria-prima

O biocarvão pode ser obtido pela pirólise de diversos materiais orgânicos (LEHMANN; JOSEPH, 2009) e, conseqüentemente, suas características finais vão depender, entre outros fatores, da matéria-prima utilizada. As matérias orgânicas mais comuns na produção de biocarvão são os resíduos de materiais lignocelulósicos e não-lignocelulósicos entre os quais podemos citar: derivados das atividades florestais (*e.g.*, lascas de madeira, serragem, cascas) (BIBAR, 2014; PARIYAR *et al.*, 2020; SULIMAN *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2013), e das atividades agrícolas e agroindustriais (*e.g.*, cascas de cereais, restos de cultura, bagaço de cana, cascas e bagaços de frutas etc.) (BIBAR, 2014; INYANG *et al.*, 2010; PARIYAR *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2013); lodo de esgoto (BIBAR, 2014; ZHAO *et al.*, 2013); resíduos de origem animal (estercos, camas, ossos, carcaças etc.) (BIBAR, 2014; PARIYAR *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2013); algas e plantas aquáticas (ZHAO *et al.*, 2013); restos de alimentos (ELKHALIFA *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020; PARIYAR *et al.*, 2020); lixo urbano (ZHAO *et al.*, 2013); entre outros. Apesar da possibilidade de se obter biocarvão a partir de diferentes matérias-primas, a adequação de cada material para um determinado uso depende de fatores químicos, físicos e ambientais, além de fatores econômicos e logísticos (VERHEIJEN *et al.*, 2009).

A matéria-prima é apontada como um dos dois principais fatores (condições de produção é o segundo) que determinam as características fundamentais dos biocarvões (ZHAO *et al.*, 2013). Dessa forma, o conhecimento das relações existentes entre o material de origem e as características do biocarvão pode auxiliar na produção orientada dos biocarvões, isto é, produzir visando obter um material com características ajustadas a um uso, bem como a escolha pelos consumidores (MUKOME *et al.*, 2013). As propriedades dos biocarvões que mais têm correlação com o material de origem são, por exemplo, o carbono orgânico total, o carbono fixado, relação C/N e o teor de cinzas (elementos minerais) (MUKOME *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2013). Além dessas propriedades, o biocarvão conserva uma estrutura similar àquela da matéria-prima que lhe deu origem (LEHMANN; JOSEPH, 2009), o que tem implicações diretas em propriedades como porosidade e área de superfície.

Do ponto de vista ambiental, quanto mais resíduos forem convertidos em biocarvão, principalmente aqueles com maior potencial de contaminação, menos impactos negativos haverá pelo descarte direto de lixos e subprodutos orgânicos na natureza. Ações como essa se enquadram no que a Política Nacional de Resíduos Sólidos do Brasil define como gestão integrada de resíduos sólidos, isto é, “conjunto de ações voltadas para a busca de soluções para

os resíduos sólidos, de forma a considerar as dimensões política, econômica, ambiental, cultural e social, com controle social e sob a premissa do desenvolvimento sustentável” (BRASIL, 2010).

Por resíduos sólidos entende-se o “material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido [...]” (BRASIL, 2010). São assim caracterizados também os subprodutos resultantes das inúmeras atividades agropecuárias, industriais, e agroindustriais desenvolvidas no Brasil e que nem sempre atendem ao conceito de gestão integrada de resíduos sólidos. Esses subprodutos apresentam pleno potencial de exploração na produção de biocarvão para serem aplicados como condicionadores de solos, desde que atendam às orientações legais de produção (BRASIL, 2004), às normas sobre especificações de garantias e tolerâncias (BRASIL, 2006a) e os limites máximos de contaminantes orgânicos e inorgânicos admitidos (BRASIL, 2006b).

O Brasil é o principal produtor mundial de cana-de-açúcar, e na safra de 2021/2022 produziu cerca de 578,8 milhões de toneladas (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2022). Durante o processamento da cana para produção de etanol e açúcar, sobram cerca de 30% de bagaço, além de outros resíduos. Dada a importância da cultura em termos de produção, percebe-se que a geração de bagaço também atinge volumes consideráveis, o que para a última safra seria da ordem de 173,6 milhões de toneladas.

Atualmente já são praticadas formas de reaproveitamento do bagaço, principalmente para geração de energia (KONDE *et al.*, 2021; KUMARI; DAS, 2019), mas enormes quantidades seguem sem destinação adequada, constituindo-se de fontes poluidoras e/ou fontes inexploradas de aumento no retorno econômico da atividade. A produção de biocarvão a partir do bagaço de cana-de-açúcar para uso como condicionador de solos, pontua-se, portanto, como uma alternativa viável para reverter, pelo menos em parte, ambos os problemas recém mencionados.

Em síntese, as principais vantagens e embasamentos para o uso de resíduos/lixos orgânicos como matéria-prima para a produção de biocarvão são:

- i. a matéria-prima não compete com as culturas alimentares e energéticas por área de cultivo (LEE; SARMAH; KWON, 2019), uma vez que é subproduto das atividades principais;
- ii. é possível maximizar o lucro por unidade de matéria-prima que entra no ciclo produtivo, pela agregação de valor ao resíduo;

- iii. é uma alternativa segura para redução dos impactos ambientais causados pelo descarte incorreto dos resíduos sólidos orgânicos, além de contribuir para mitigação das emissões de GEE.

2.2.2 Pirólise

Existem diversos processos de conversão termoquímica de compostos orgânicos; no entanto, a pirólise é a principal técnica empregada para produzir biocarvão (LEE; SARMAH; KWON, 2019). A pirólise é um processo termoquímico de conversão de biomassa, que ocorre em ambiente livre ou com baixa concentração de oxigênio, sob temperaturas geralmente entre 250 °C e 800 °C (LAIRD *et al.*, 2009). A decomposição térmica da matéria orgânica durante a pirólise origina um material sólido residual de alta densidade, conhecido como biocarvão, e uma fase gasosa. Com o resfriamento dos vapores da fase gasosa, compostos de alto peso molecular se condensam formando um líquido denso chamado de bio-óleo, enquanto os compostos de baixo peso molecular continuam na fase gasosa, que passa a ser chamada de gás de síntese, ou *syngas* no inglês (LAIRD *et al.*, 2009). Todos esses compostos apresentam potencial calorífico e podem ser utilizados como fonte de energia em atividades no próprio local onde ocorreu a sua formação, ou em outro estabelecimento mediante transporte. Ademais, o processo de pirólise pode ser ajustado para maximizar o rendimento de um dos três produtos (MORALES, 2010).

O biocarvão é o produto da pirólise de maior interesse para o manejo do solo, principalmente devido sua aplicação direta como melhorador das propriedades químicas, físicas e microbiológicas do solo. Porém, a possibilidade de reaproveitar os demais produtos da pirólise como fontes energéticas indiretamente contribui para a qualidade do solo, uma vez que reduz a exportação de nutrientes e a liberação do carbono do solo em áreas de cultivo de culturas energéticas.

Além da influência das características do material de origem, as propriedades finais do biocarvão mantém relação direta com o processo de pirólise. Lehmann e Joseph (2009, p.

16, tradução nossa)¹ destacam que independente da matéria-prima empregada, os seguintes parâmetros operacionais durante a pirólise afetam o produto:

[...] taxa de aquecimento, temperatura máxima de tratamento (TMT), pressão, tempo de residência da reação, [características do] recipiente de reação (orientação, dimensões, regime de agitação, catalisadores etc.), pré-tratamento (secagem, fragmentação, ativação química etc.), taxa de fluxo da entrada de auxiliares (p.e. nitrogênio, dióxido de carbono, ar, vapor d'água etc.), e pós-tratamento (trituração, peneiramento, ativação etc.).

Dentre esses parâmetros, acredita-se que a TMT, a taxa de aquecimento e o tempo de reação exerçam as maiores influências, haja vista que delas dependem as alterações físicas fundamentais na estrutura do biocarvão e a liberação dos compostos voláteis (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

A pirólise pode ser separada em três estágios de acordo com a elevação da temperatura. Segundo Zheng *et al.* (2020), no primeiro estágio (200~300 °C) a perda de massa se deve principalmente a volatilização de compostos resultantes da degradação da hemicelulose, ocorrendo ainda a fragmentação e rearranjo da fração instável, quebra de ligações, aparecimento de radicais livres e formação de grupos carbonila e carboxila. Já no segundo estágio (300~500 °C) é quando ocorre a máxima perda de massa em decorrência da continuação dos processos de fragmentação e quebra de ligações, agora de moléculas mais resistentes ao calor, como a celulose e a lignina. O terceiro estágio (500~800 °C), por sua vez, representa a perda de grandes quantidades de elementos primários, a exemplo do oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre; logo, a matéria residual é composta basicamente por carbono, que se encontra constituindo estruturas policíclicas formadas pela condensação de anéis aromáticos. Em decorrência dessa alteração nas proporções dos elementos que constituem a matéria orgânica com o incremento da temperatura, é comum utilizar as relações H/C e O/C para medir o grau de aromaticidade e maturação do biocarvão (LEHMANN; JOSEPH, 2009). De maneira geral, quanto maiores a TMT e o tempo de residência da reação menores serão essas razões elementares, pois mais H e O são liberados.

As estruturas policíclicas, ou lâminas de grafeno, vão se rearranjando em função do incremento de temperatura e o material assume uma configuração turbostrática – as lâminas de

¹ [...] heating rate, highest treatment temperature (HTT), pressure, reaction residence time, reaction vessel (orientation, dimensions, stirring regime, catalysts, etc.), pre-treatment (drying, comminution, chemical activation, etc.), the flow rate of ancillary inputs (e.g., nitrogen, carbon dioxide, air, steam, etc.), and posttreatment (crushing, sieving, activation, etc.).

grafeno são empilhadas de forma desordenada, o que se acredita ser uma das razões para a alta estabilidade e resistência do biocarvão (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Por outro lado, elevadas temperaturas (>1000 °C) podem favorecer a formação de estruturas gráficas que, por apresentarem empilhamento ordenado de lâminas de grafeno, tornam-se menos resistentes e quebradiças. Nesse sentido, o controle da temperatura é uma ferramenta imprescindível para obter a melhor combinação entre as características de interesse do biocarvão (*e.g.*, superfície específica e porosidade) e a resistência do material.

A pirólise pode ser classificada em diferentes tipos de acordo com as condições e parâmetros de operação do processo (ELKHALIFA *et al.*, 2019), principalmente com relação à taxa de aquecimento, TMT e tempo de residência. Os principais tipos de pirólise são a pirólise lenta, a rápida e a instantânea, os quais são caracterizadas na Tabela 1 (LIU; JIANG; YU, 2015). A escolha de qual processo adotar depende principalmente do produto desejado e das condições econômicas, operacionais e logísticas do produtor.

Tabela 1 - Características dos diferentes tipos de pirólise

Processos\ Parâmetros	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	TMT (°C)	Tempo de residência	Produto principal	Rendimento de biocarvão (% massa)
Pirólise lenta	5-7	300-800	>1 h	Biocarvão	35-50
Pirólise rápida	300-800	400-600	0,5-10 s	Bio-óleo	15-35
Pirólise instantânea	~1000	400-1000	<2 s	Gás	10-20

Fonte: Adaptada de Liu, Jiang e Yu (2015).

Dentre as propriedades dos biocarvões, duas que merecem destaque estão relacionadas diretamente com as condições e tipos de pirólise, são elas a porosidade e a superfície específica.

2.2.2.1 Porosidade

A perda de massa (decorrente principalmente da liberação de compostos voláteis) em associação com a configuração turbostrática, ambas dependentes da temperatura da pirólise, estão intimamente envolvidas na geração da porosidade. Suliman *et al.* (2017) verificaram que o biocarvão produzido a 600 °C apresentou incremento médio de 188% na porosidade total em relação ao biocarvão produzido a 350 °C. Os autores atribuem esse resultado a geração de microporos na superfície do biocarvão, uma vez que o incremento médio no volume de microporos foi de 163%. É possível que essa geração de microporos decorra da perda de mais compostos voláteis da estrutura superficial do biocarvão em resposta ao aumento da

temperatura.

Apesar de o biocarvão ser um material com porosidade superior a outros tipos de matéria orgânica, é possível incrementar esta característica por métodos químicos ou físicos, por meio de processos conhecidos como ativação. Segundo Lehmann e Joseph (2009), a ativação física ocorre quando o biocarvão recém-formado é submetido a um processo de gaseificação, sob temperaturas mais elevadas (>900 °C), numa atmosfera contendo gases oxidantes como vapor d'água, CO_2 , ar ou misturas desses. No mesmo estudo relatado anteriormente, Suliman *et al.* (2017) observaram que a ativação física do biocarvão por meio da oxidação com ar a 250 °C (baixa temperatura), aumentou em média 20% a porosidade do biocarvão obtido a 350 °C, e cerca de 50% a porosidade do biocarvão obtido a 600 °C. Isto evidencia o efeito combinado do aumento de temperatura e da ativação física no incremento da porosidade. A ativação química, por sua vez, ocorre com a adição de ativantes com propriedades ácidas (ZnCl_2 , H_3PO_4) e básicas (KOH, NaOH) antes mesmo do início da pirólise, o que pode ser visto como uma vantagem, já que a carbonização e ativação ocorrem em um único processo (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Além da ativação física e química, a adição de outros materiais orgânicos à matéria-prima principal pode contribuir para o aumento na porosidade e superfície específica do biocarvão, bem como noutras características (WU *et al.*, 2016).

A propriedade de alta porosidade dos carvões ativados é bastante valorizada e empregada na indústria para a produção de filtros diversos. Isso se dá devido à elevada capacidade dos carvões em reter substâncias, e Lehmann e Joseph (2009) defendem que esta mesma capacidade pode ser muito bem empregada para melhorar a fertilidade dos solos, especialmente com relação à retenção de água e nutrientes.

Outra influência da porosidade dos biocarvões no solo é observada com relação à dinâmica dos microrganismos, isto é, a estrutura porosa fornece habitat, possibilita a sorção com posterior inativação de substâncias antagônicas ao crescimento dos organismos, além de armazenar nutrientes que serão usados pelos mesmos (LEHMANN *et al.*, 2011). Toda a comunidade microbiana do solo pode ser alterada em decorrência da aplicação de biocarvão.

A porosidade dos biocarvões é usualmente estimada pela análise da sua capacidade de retenção de gases. A metodologia mais empregada envolve o estudo das isotermas de adsorção de N_2 e o emprego da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Além do N_2 outros gases podem ser usados, como o CO_2 , no entanto, resultados diferentes podem ser obtidos com o emprego de diferentes gases, como evidencia o estudo de Suliman *et al.* (2016), no qual foi verificada maior microporosidade quando usaram o CO_2 do que com o N_2 . Os autores afirmam que tal resultado sugere

predominância de microporos menores que 1 nm em diâmetro, isto ocorre porque o método N₂-BET permite apenas a determinação da mesoporosidade, isto é, poros com diâmetro entre 2 e 50 nm (SING, 1982).

2.2.2.2 Superfície específica

A superfície específica está diretamente relacionada com a porosidade do biocarvão (LEHMANN; JOSEPH, 2009). No entanto, além da área superficial exposta pelos poros, a presença, abundância e diversidade de grupos funcionais nas superfícies internas e externas do material são singularmente importantes nas propriedades do biocarvão como condicionador de solos. Esses grupos funcionais são responsáveis por aumentar a capacidade de adsorção e interação com moléculas, sejam nutrientes, gases ou xenobióticos.

Assim como as demais características descritas antes, a dinâmica dos grupos funcionais também é dependente da temperatura. À medida em que a temperatura aumenta, há mudança na composição físico-química do material e conseqüente mudança nos grupos funcionais: diminuem os grupos alquila (alquila, O-alquila e di-O-alquila), presentes em compostos como a celulose e hemicelulose, e aumentam os grupos arila (arila e O-arila), como os presentes na lignina (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Essas mudanças ocorrem simultaneamente com a perda de massa, principalmente de átomos de H e O, aumentando o conteúdo relativo de C.

Em estudo realizado por Kinney *et al.* (2012) buscando avaliar o efeito da temperatura de pirólise na hidrofobicidade e capacidade de retenção de água, os autores encontraram uma correlação forte ($R^2 = 0,87$; $p < 0,001$) entre a hidrofobicidade e a presença de grupos funcionais alquila na superfície dos biocarvões. No estudo citado também foi constatado que tanto a hidrofobicidade quanto a presença de radicais alquila diminuíram com o aumento da temperatura (300-600 °C). A capacidade de retenção de água também aumentou com o incremento da temperatura, no entanto apresentou redução para temperaturas superiores a 500 °C, o que sugere que outros mecanismos estão envolvidos nesta propriedade dos biocarvões. Suliman *et al.* (2017) também verificaram a redução da hidrofobicidade com o aumento da temperatura de produção do biocarvão. Quando o material resultante foi posteriormente submetido ao processo de ativação física por oxidação com ar a 250 °C para geração de grupos funcionais oxigenados, observou-se que os carvões se tornaram ainda mais hidrofílicos. Ambos os estudos concordam que grupos funcionais polares, como C-O/C=O, na superfície dos biocarvões, agem como núcleos para ligações com a água, possibilitando a

formação de filmes d'água junto à superfície.

Além da influência na fertilidade do solo, os grupos funcionais dos carvões estão relacionados com a adsorção de xenobióticos, a exemplo dos resíduos de pesticidas (KHALID *et al.*, 2020). No entanto, não é somente essa característica que confere ao biocarvão o potencial de adsorver pesticidas. A maior aromaticidade dos biocarvões, tamanho dos poros e porosidade total, e área de superfície específica, também justificam sua mais forte sorção de pesticidas e outros compostos do que a matéria orgânica do solo (KOOKANA, 2010). Existem evidências que apontam o potencial da aplicação dos biocarvões na redução da bioacessibilidade, biodisponibilidade, eficácia, e impacto toxicológico dos pesticidas no meio ambiente (KHALID *et al.*, 2020; MANDAL; SINGH; PURAKAYASTHA, 2017; VARJANI; KUMAR; RENE, 2019). Este fato se torna ainda mais importante com a crescente contaminação do solo e água com pesticidas e seus subseqüentes efeitos negativos à saúde humana (AGUIAR, 2017; ALBUQUERQUE *et al.*, 2016; GAMA *et al.*, 2017; GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013).

O estudo das propriedades relacionadas à estrutura e superfície dos biocarvões pode ser realizado com o emprego de uma ampla gama de técnicas. Uma caracterização geral da morfologia e estrutura da superfície pode ser obtida com as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (MANDAL; SINGH; PURAKAYASTHA, 2017; MUKOME *et al.*, 2013; PARIYAR *et al.*, 2020). Para o estudo da microestrutura e composição química da superfície pode ser empregada a técnica de Difração de Raio-X (DRX) (MANDAL; SINGH; PURAKAYASTHA, 2017; PARIYAR *et al.*, 2020). Já a análise da composição química tanto do material de origem quanto do biocarvão vale-se normalmente de técnicas de ressonância magnética, sendo a mais empregada a Ressonância Magnética Nuclear de C^{13} em estado sólido (RMN- C^{13}) (KINNEY *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2013). Com relação aos grupos funcionais, a técnica de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IRTF) permite identificar os prováveis grupos químicos presentes na amostra de biocarvão (MANDAL; SINGH; PURAKAYASTHA, 2017; ZHAO *et al.*, 2013).

2.2.3 Eficiência agrônômica do biocarvão como condicionador de solos

Para que um resíduo orgânico possa ser transformado em biocarvão e aplicado como condicionador de solos se faz necessário que seja atestada sua capacidade de promover a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo, conforme a definição de condicionador de solo dada pelo Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004

(BRASIL, 2004). O mesmo instrumento jurídico afirma ainda que o condicionador de solo não pode produzir prejuízo ao solo e aos vegetais.

Apesar de os estudos com o biocarvão terem se iniciado com o anseio de reproduzir a fertilidade das TPIs encontradas na bacia Amazônica, por meio de sua produção e aplicação em diversos solos, as recentes investigações científicas apontam o potencial dos biocarvões em colaborar paralelamente com a preservação ambiental. Portanto, a aplicação de biocarvões para uma dessas finalidades inevitavelmente concorre para a obtenção de ambos os benefícios, de forma que as propriedades que influenciam seu uso agrícola também o fazem com o ambiente.

2.2.3.1 Influência na fertilidade do solo

A aplicação de biocarvão afeta a disponibilidade de nutrientes no solo tanto pelo aporte quanto pela retenção e redução da lixiviação desses elementos (DING *et al.*, 2016; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; LEHMANN; JOSEPH, 2009). A quantidade de nutrientes presente no biocarvão depende sobremaneira do conteúdo na matéria-prima e das perdas durante a pirólise (DING *et al.*, 2016). Já a redução da lixiviação está relacionada a capacidade dos biocarvões em reter os nutrientes, especialmente com relação à Capacidade de Troca de Cátions (CTC). A CTC dos biocarvões tende a aumentar com a temperatura de pirólise (ZHAO *et al.*, 2013) e com seu envelhecimento no solo, devido à oxidação e formação de grupos funcionais oxigenados (CHENG; LEHMANN; ENGELHARD, 2008). No Brasil, o registro do biocarvão como condicionador visando melhorar as características físicas ou físico-químicas do solo, está restrito ao material apresentar CTC de no mínimo 200 mmol_c kg⁻¹ (BRASIL, 2006a). Segundo o estudo de Zhao *et al.* (2013) com a produção de biocarvão de diferentes matérias-primas, em média, a CTC dos biocarvões supera o valor mínimo exigido na legislação brasileira (Tabela 2).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas de biocarvões obtidos pela pirólise de diferentes matérias-primas

Matéria-prima	Temp. (°C)	CT ^a (%)	CF ^b (%)	V ^c (%)	Cinzas (%)	pH	CTC (mmol _c kg ⁻¹)	S ^d (m ² g ⁻¹)	P ^e (cm ³ g ⁻¹)
Esterco bovino	500	43,70	14,70	17,20	67,50	10,2	1490	21,90	0,028
Esterco suíno	500	42,70	40,20	11,00	48,40	10,5	828	47,40	0,075
Casco de camarão	500	52,10	18,90	26,60	53,80	10,3	3890	13,30	0,039
Restos de ossos	500	24,20	10,50	11,00	77,60	9,6	879	113,00	0,278
Lodo de esgoto	500	26,60	20,60	15,80	61,90	8,8	1680	71,60	0,060

Resíduos de papel	500	56,00	16,40	30,00	53,50	9,9	5160	133,00	0,084
Serragem	500	75,80	72,00	17,50	9,94	10,5	417	203,00	0,125
Gramma	500	62,10	59,20	18,90	20,80	10,2	840	3,33	0,010
Palha de trigo	500	62,90	63,70	17,60	18,00	10,2	955	33,20	0,051
Casca de amendoim	500	73,70	72,90	16,00	10,60	10,5	445	43,50	0,040
Alga Chlorella	500	39,30	17,40	29,30	52,60	10,8	5620	2,78	0,010
Plantas aquáticas	500	25,60	3,84	32,40	63,50	10,3	5090	3,78	0,009
Esterco suíno	200	37,00	12,60	50,70	35,70	8,2	236	3,59	–
	350	39,10	34,70	27,40	37,20	9,7	490	4,26	0,024
	500	42,70	40,20	11,00	48,40	10,5	828	47,40	0,075
	650	45,30	19,20	10,70	69,60	10,8	1320	42,40	0,062
Palha de trigo	200	38,70	22,50	70,20	7,21	5,4	321	2,53	–
	350	59,80	53,20	31,30	14,70	8,7	872	3,48	0,010
	500	62,90	63,70	17,60	18,00	10,2	955	33,20	0,051
	650	68,90	72,10	11,10	16,20	10,2	1460	182,00	0,093
Média (500 °C)^f	500	49,31	36,73	19,42	43,18	10,2	2077	55,03	0,067

^aCT – Carbono Total, ^bCF – Carbono Fixado (% massa seca), ^cV – Voláteis (% massa seca), ^dS – Área de superfície pelo método N₂-BET, ^eP – Volume de poros, ^fMédia apenas dos dados obtidos para os biocarvões produzidos a 500 °C
 Fonte: Adaptado de Zhao *et al.* (2013).

A aplicação de biocarvão ao solo também afeta o pH, que exerce significativa influência na fertilidade do solo. O pH do biocarvão é alcalino (Tabela 2), logo, sua aplicação ao solo tende a elevar também o pH da solução (LIANG *et al.*, 2014). Essa propriedade é particularmente importante para o manejo da fertilidade em solos ácidos (JEFFERY *et al.*, 2011), a exemplo dos solos intemperizados das regiões de clima tropical. O Brasil apresenta grande extensão de solos intemperizados e, conseqüentemente, ácidos, principalmente nas regiões onde mais se produz soja e outros grãos, como é o caso das regiões Sul e Centro-oeste.

2.2.3.2 Influência na água do solo

A propriedade de alta porosidade dos biocarvões, em conjunto com os grupos funcionais oxigenados, está diretamente relacionada com sua capacidade de retenção de água (SULIMAN *et al.*, 2017), sendo de grande importância em solos arenosos (JEFFERY *et al.*, 2011), bem como em regiões de escassez hídrica natural, como as regiões áridas e semiáridas (YANG; ALI, 2019). O Brasil apresenta tanto uma vasta área de região semiárida, localizada na porção nordeste do país, quanto uma longa faixa de solos arenosos, compreendendo as regiões costeiras. Reforça-se, assim, que a tecnologia de produção e aplicação de biocarvões no

país pode ser uma medida importante para superar as limitações à exploração agrícola nestas áreas.

Como já mencionado, a capacidade dos biocarvões em aumentar a retenção de água aparentemente é mais efetiva em solos de textura arenosa. Basso *et al.* (2013) verificaram que a adição de apenas 3% m/m de biocarvão elevou em 25% o conteúdo gravimétrico de água em um solo com textura franco-arenosa. Yu, Raichle e Sink (2013) estudaram o efeito da adição de biocarvão na Capacidade de Retenção de Água (CRA) de um solo com textura areia franca, a partir de doses desde 0% até 100% m/m. Os pesquisadores verificaram que a CRA praticamente dobrou com a aplicação de 9% m/m de biocarvão.

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabelece que um material precisa ter CRA de no mínimo 60% para ser reconhecido como condicionador de solos (BRASIL, 2006a). O biocarvão utilizado no trabalho de Yu, Raichle e Sink (2013), produzido pela pirólise de restos de madeira de pinheiro amarelo a 400 °C, apresentou CRA de aproximadamente 274%. O biocarvão utilizado por Liang *et al.* (2014) em seu estudo, foi obtido pela pirólise de cascas de arroz e de sementes de algodão a 400 °C, e apresentava CRA de aproximadamente 370%. Em um estudo objetivando comparar a CRA de biocarvão obtido a partir de madeira de plantas nativas da Caatinga com biocarvão obtido da lenha de cajueiro, Gondim *et al.* (2018) verificaram que o primeiro material apresentou valores da ordem de 264%, enquanto o segundo apresentou CRA de aproximadamente 60%. Esses trabalhos evidenciam que o biocarvão apresenta potencial de ser empregado como um condicionador de solos visando aumentar a capacidade de retenção e disponibilidade de água, atendendo, ou mesmo superando, os critérios mínimos exigidos pela legislação vigente.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Investigar o potencial do biocarvão proveniente de bagaço de cana-de-açúcar como condicionador de solos.

3.2 Objetivos específicos

- a. Testar quatro temperaturas de pirólise e identificar a mais adequada para produzir biocarvão a partir do bagaço de cana-de-açúcar, visando seu uso como condicionador de solos de acordo com a legislação específica;
- b. Caracterizar físico-quimicamente os biocarvões produzidos, identificando o efeito da temperatura nas suas propriedades e no potencial de uso como condicionador de solos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado para produção do biocarvão foi disponibilizado pela empresa do setor sucroenergético Ceará-Mirim Agroindustrial, localizada no município de Ceará-Mirim, Rio Grande do Norte (Figura 1). De acordo com a empresa, nos últimos 5 anos a usina moeu em média 253,29 mil toneladas de cana-de-açúcar por safra, o que resulta em aproximadamente 75,99 mil toneladas de bagaço anualmente (30% de rendimento).

Figura 1 - Pilha de bagaço de cana-de-açúcar na empresa Ceará-Mirim Agroindustrial, Ceará-Mirim – RN



Fonte: elaborada pelo autor (2020).

O material coletado foi secado ao ar por 48 h antes de iniciar a produção do biocarvão. Não foram realizados trituração e peneiramento do bagaço de cana antes da pirólise, assumindo que tal pré-tratamento, apesar de otimizar a produção e análises laboratoriais do biocarvão, não tem aplicabilidade na produção industrial.

4.2 Produção dos biocarvões

A produção do biocarvão foi realizada com quatro condições diferentes de pirólise, a fim de determinar o melhor método de produção, isto é, aquele que obtenha um material com

CTC \geq 200 mmol_c kg⁻¹ e CRA \geq 60% (BRASIL, 2006a), em conjunto com o maior rendimento do biocarvão. As condições de pirólise variaram apenas na TMT, sendo elas: 350 °C, 450 °C, 550 °C e 650 °C. A taxa de aquecimento média foi de 10 °C min⁻¹, enquanto o tempo de residência, ao atingir a TMT, foi de 60 min. Estas temperaturas, taxa de aquecimento e tempo de residência representam um intervalo frequentemente encontrado na literatura para a produção de biocarvões por pirólise lenta (BASSO *et al.*, 2013; PARIYAR *et al.*, 2020; PUDASAINI *et al.*, 2014; SULIMAN *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2013).

O processo de pirólise foi realizado no Laboratório de Manejo do Solo, do Departamento de Ciências do Solo, na Universidade Federal do Ceará – Fortaleza, utilizando um forno tipo mufla (Figura 2).

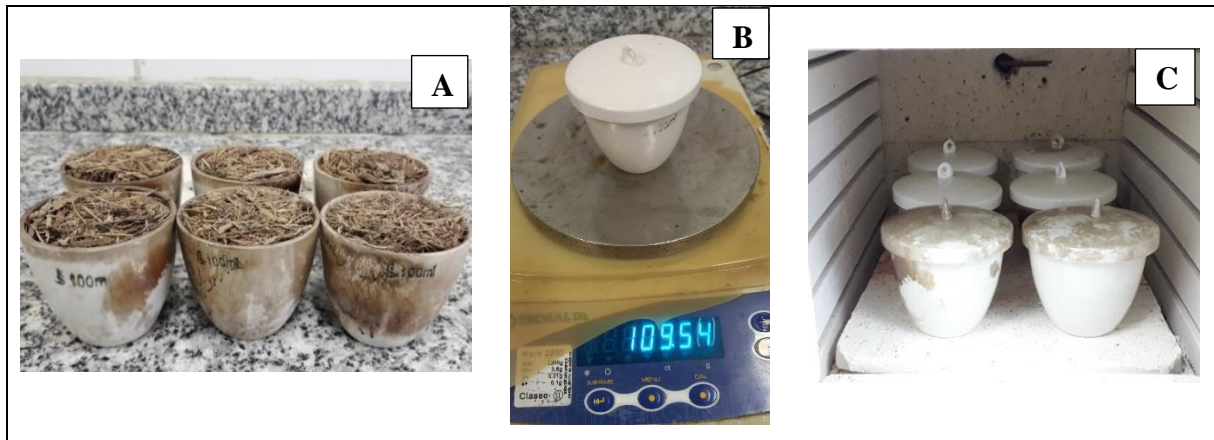
Figura 2 - Forno tipo mufla, utilizado na produção dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Para cada temperatura, seis cadinhos de porcelana de forma média, com 100 ml de capacidade cada, foram enchidos com o bagaço de cana-de-açúcar (Figura 3-A), em seguida foi feita uma leve compressão e colocada a tampa, para expulsar o excesso de ar e evitar a combustão. Os cadinhos foram então pesados (Figura 3-B) e colocados na mufla (Figura 3-C).

Figura 3 - Preenchimento (A), pesagem (B) e acondicionamento na mufla (C) dos cadinhos de porcelana (100 ml) com o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, para produção dos biocarvões



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A rampa de aquecimento foi estimada com base no tempo decorrido até atingir a temperatura pré-definida, sendo aproximadamente 10 °C/min. O tempo de residência na temperatura de interesse em cada tratamento foi de 60 min. Ao fim desse tempo, o equipamento foi desligado e deixado esfriar até temperatura ambiente para retirar o material pirolisado. O material foi acondicionado em dessecador e levado novamente para pesagem. A massa dos cadinhos havia sido determinada previamente, logo, foi calculada a massa líquida dos materiais antes e após a pirólise, e então determinado o rendimento dos biocarvões pela diferença de massa. O material dos seis cadinhos foi misturado para formar uma amostra composta a ser utilizada nas análises.

O resultado da pirólise, conforme se observa na Figura 4, evidencia a redução do volume inicial do material em decorrência da perda de compostos voláteis, bem como demonstra que o processo de pirólise não ocorreu em ambiente totalmente ausente de oxigênio e houve início de combustão do material nos cadinhos, o que foi indicado pela presença de cinzas na superfície dos biocarvões.

Figura 4 - Biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar com presença de cinzas na superfície



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

4.3 Caracterização da matéria-prima e dos biocarvões

Tanto a matéria-prima (bagaço de cana-de-açúcar) quanto os quatro biocarvões – os quais serão referenciados a partir de agora como MP, BC350, BC450, BC550 e BC650 – foram submetidos a análises de caracterização químicas e físicas.

4.3.1 *pH e Condutividade Elétrica (CE)*

Para determinação do pH, uma amostra do material foi diluída em água destilada, na proporção de 1/5 (v/v), e agitada durante 1h sob a rotação de 40 rpm (BRASIL, 2007a). Após esse período, o pH da suspensão foi medido utilizando um medidor de pH digital microprocessado (TEC-3MP, Tecnal, São Paulo, Brasil) (Figura 5).

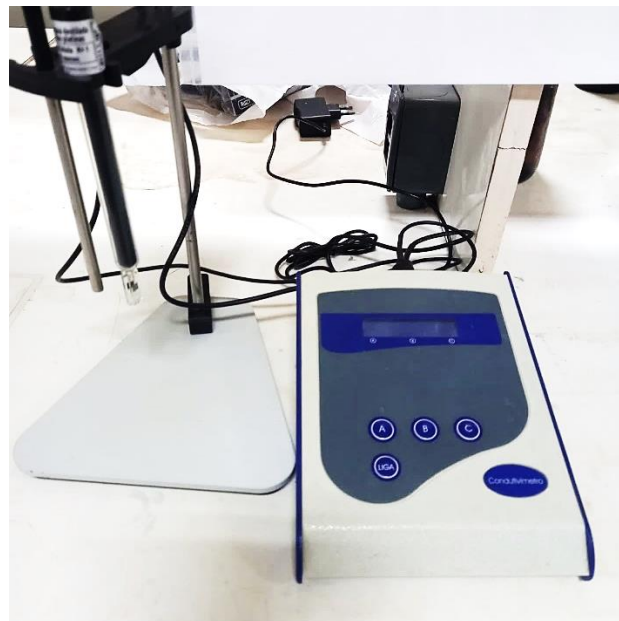
Figura 5 - Equipamento de medição de pH



Fonte: elaborada pelo autor (2022).

A CE foi medida a partir de uma suspensão do material igual à que foi preparada para o pH, mas que após a agitação foi filtrada (BRASIL, 2007a). A leitura foi realizada 1h após a filtração, utilizando um condutivímetro digital microprocessado (MA 521, Marconi, São Paulo, Brasil) (Figura 6). As análises de pH e CE foram realizadas em duplicata.

Figura 6 - Equipamento de medição de condutividade elétrica (CE)

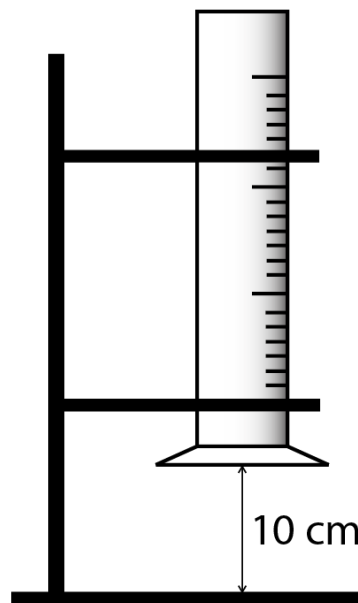


Fonte: elaborada pelo autor (2022).

4.3.2 Densidade aparente (D_a), Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Capacidade de Retenção de Água (CRA)

A densidade aparente das amostras foi medida pelo método da autocompactação (BRASIL, 2007a) com adaptações. Uma proveta plástica graduada, com capacidade de 100 mL, foi preenchida até a marca de 60 mL com a amostra, e então deixada cair, por ação de seu próprio peso, de uma altura de 10 cm, por 10 vezes seguidas (Figura 7). Após esse procedimento, foi feita a leitura do volume atingido e pesada a massa do material dentro da proveta. A D_a foi então calculada como razão da massa pelo volume observado.

Figura 7 - Ilustração da estrutura utilizada na determinação da densidade aparente pelo método da autocompactação com proveta (BRASIL, 2007a)



Fonte: elaborada pelo autor (2022).

Para a determinação da CTC, empregou-se uma adaptação do método da Association of Official Analytical Chemists (AOAC) para turfas (BRASIL, 2007a). O método baseia-se na utilização de HCl como fonte de íons H^+ para ocupação dos sítios de troca do material que, em seguida, são deslocados com sucessivas lavagens de solução de acetato de cálcio ($pH = 7$) em sistema de filtração à vácuo (Figura 8), e o ácido acético formado é então titulado com solução padronizada de hidróxido de sódio.

Figura 8 - Sistema de filtração à vácuo empregado na determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) conforme o método oficial para condicionador de solos (BRASIL, 2007a)



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A CRA foi obtida por meio da saturação e drenagem sob tensão de 1 kPa (BRASIL 2007a, 2008). Foram utilizados anéis de PVC de volume conhecido fechados no fundo com tecido de malha fina, para saturar as amostras com água destilada durante 24h (Figura 9). Passado esse tempo, as amostras foram colocadas na mesa de tensão com a tensão ajustada para 1 kPa, permanecendo por 48h até a estabilização. Os anéis foram então pesados e depois levados para secar em estufa a 65 °C até massa constante. A CRA foi calculada pela razão entre a massa de água retida e o peso seco do material.

Figura 9 - Pesagem e saturação das amostras de bagaço de cana-de-açúcar e dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas, para determinação da Capacidade de Retenção de Água (CRA) conforme o método oficial para condicionador de solos (BRASIL, 2007a, 2008)



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A CTC e CRA foram realizadas, respectivamente, no Laboratório de Manejo do Solo e Laboratório de Física do Solo, ambos localizados no Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará. Todas as análises foram realizadas em triplicata, e o resultado expresso como média dos 3 valores.

4.3.3 Contaminantes orgânicos, inorgânicos e materiais inertes

O MAPA estabelece limites de contaminantes nos materiais a serem registrados como condicionadores de solos, visando assegurar a saúde mútua do ambiente e dos seres humanos. Os contaminantes orgânicos avaliados pelo MAPA são: Coliformes termotolerantes, *Salmonella* sp e Ovos viáveis de helmintos (BRASIL, 2006b). Nenhum destes organismos, porém, é considerado hipertermófilo (organismo que apresenta temperatura ótima de crescimento > 80 °C), e mesmo o hipertermófilo mais resistente já descrito na literatura, nomeado de “Cepa 121” (KASHEFI; LOVLEY, 2003), consegue apenas crescer lentamente a 121 °C, o que é menos da metade da menor temperatura de pirólise adotada neste trabalho (350 °C). Logo, é possível afirmar que o processo de pirólise, em todas as temperaturas testadas, já funciona por si como meio de esterilização, tornando desnecessária a análise de contaminantes orgânicos.

Já os contaminantes inorgânicos regulados pelo MAPA para condicionadores de solos, são os metais: Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cromo hexavalente, Mercúrio, Níquel e Selênio (BRASIL, 2006b). A análise desses contaminantes foi realizada no Laboratório Central Analítica, da Universidade Federal do Cariri (UFCA), empregando o método de digestão em água-régia (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998), indicado como um dos métodos analíticos oficiais (BRASIL, 2007b). Para quantificar os metais foram pesados 0,5 g de cada material, em duplicata, e digeridos com Erlenmeyer e dedo frio. A determinação dos teores de metais foi realizada através da espectrofotometria de absorção atômica, utilizando o espectrofotômetro modelo VARIAN SpectrAA 50B (Agilent, Califórnia, EUA) (Figura 10).

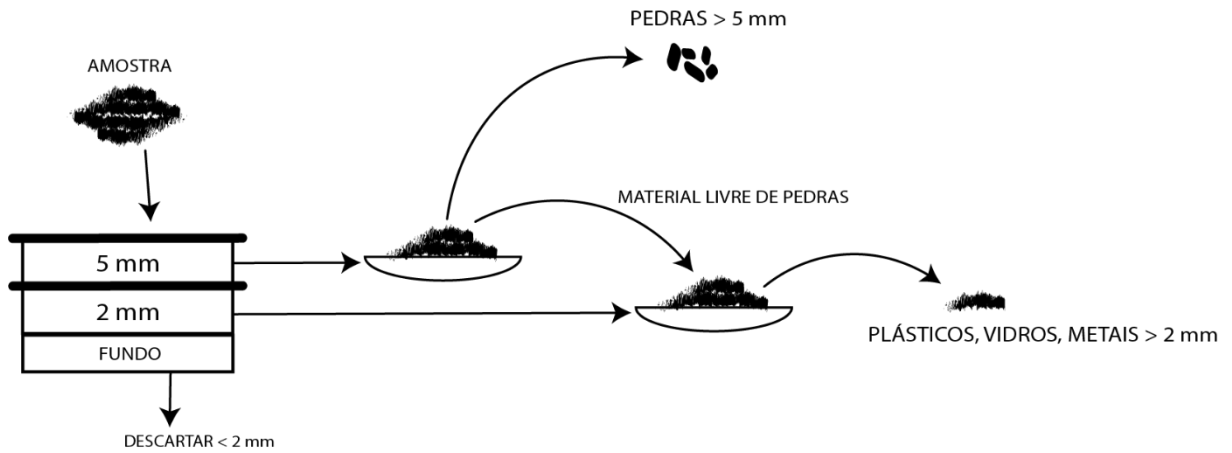
Figura 10 - Espectrofotômetro VARIAN SpectrAA 50B utilizado na determinação dos metais contaminantes



Fonte: <http://remult.ufca.edu.br/>. Acesso em 23/08/2022.

A determinação da presença dos materiais inertes, isto é, pedras > 5 mm, e vidros, plásticos e metais > 2 mm, foi feita conforme o método analítico incluído na última revisão do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (BRASIL, 2017). Um esquema ilustrativo de análise é mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Ilustração do processo de análise de componentes inertes em condicionadores de solo conforme método oficial (BRASIL, 2017)



Fonte: elaborada pelo autor (2022).

Em resumo, a análise consiste no fracionamento de uma amostra de massa conhecida por peneiras sobrepostas (peneiras de 5 mm e 2 mm), agitadas durante 10 minutos. Avalia-se a fração retida na peneira de 5 mm para retirar as pedras, caso existam, e obtém-se sua massa. O resto do material livre de pedras é juntado com o material retido na peneira de 2 mm, e então procede-se a retirada de fragmentos de vidro, plástico e metais, caso existam, e obtém-se sua massa. O percentual desses contaminantes é então calculado pela razão entre suas massas e a massa total da amostra analisada.

4.3.4 Morfologia de superfície, composição mineralógica e grupos químicos funcionais

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é empregada para investigar a morfologia da superfície dos materiais. Em estudos de caracterização de biocarvões essa é uma técnica bastante usual por auxiliar na observação da porosidade e outros aspectos da superfície das amostras carbonáceas (ARMYNAH *et al.*, 2018; FERNANDES *et al.*, 2020; GONDIM *et al.*, 2018; PARIYAR *et al.*, 2020; VIMAL; PATEL; MOHAN, 2019). A análise de MEV foi realizada na Central Analítica da UFC. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 450 FEG (FEI Company, Oregon, EUA) (Figura 12).

Figura 12 - Microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG



Fonte: www.centralanalitica.ufc.br. Acesso em 10/08/2021.

A composição mineralógica e estrutura cristalográfica dos materiais foi avaliada por Difração de Raios-X (DRX), uma técnica também bastante empregada nos estudos com biocarvões (ARMYNAH *et al.*, 2018; FERNANDES *et al.*, 2020; LAGHARI *et al.*, 2015; PARIYAR *et al.*, 2020). A análise foi realizada utilizando difratômetro de raios-X modelo DMAXB (Rigaku, Tokyo, Japão) (Figura 13). O difratograma foi obtido no intervalo de 4° a 60° (2θ), com a leitura de $0,02^\circ$ (2θ) a cada 1 s.

Figura 13 - Difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB – Rigaku gerador de raios-X de 2kW



Fonte: www.raiosx.ufc.br. Acesso em 10/08/2022.

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para avaliar a composição e alteração dos grupos funcionais na superfície dos biocarvões em função da temperatura de pirólise. As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Ambientais, na Universidade Federal do Ceará, utilizando um espectrofotômetro IRTracer-100 (Shimadzu, Japão) (Figura 14), na faixa do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} em pastilha de KBr, com 64 varreduras por amostra e uma resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 14 - Espectrofotômetro IRTracer-100 utilizado na análise FTIR dos grupos funcionais



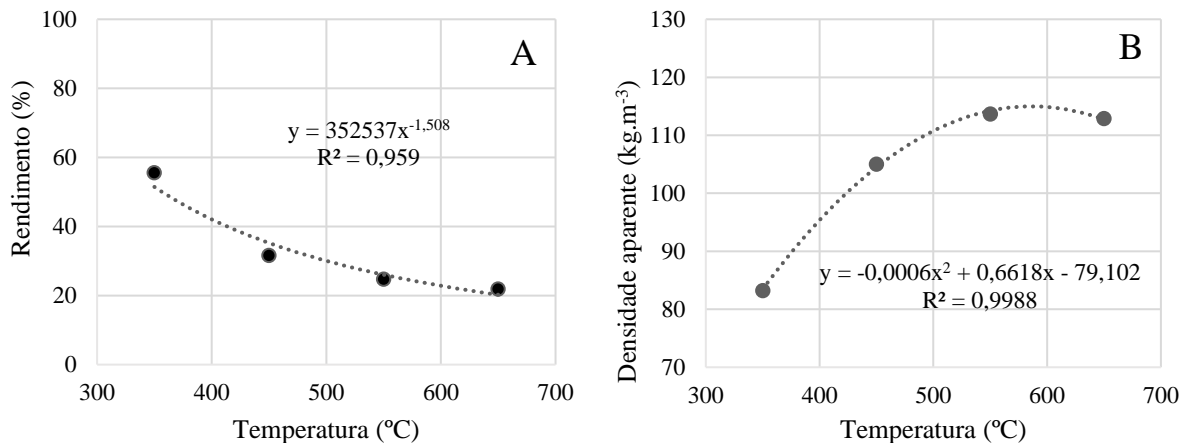
Fonte: www.shimadzu.com. Acesso em: 18/08/2022.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento e Densidade aparente dos biocarvões

O rendimento observado na produção dos biocarvões caiu em função do aumento da TMT. Esse resultado é devido a degradação das moléculas orgânicas com a elevação da temperatura, causando a liberação de compostos voláteis. O rendimento caiu acentuadamente entre as temperaturas de 350 °C e 450 °C (~43,13%), tornando-se mais suave entre as temperaturas 550 °C e 650 °C (~11,6%) (Figura 15-A).

Figura 15 - Rendimento (A) e Densidade aparente (B) dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, produzidos nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C



Fonte: elaborada pelo autor (2022).

Segundo Zheng *et al.* (2020), a pirólise pode ser dividida em 3 estágios com relação à temperatura. É justamente no segundo estágio (300~500 °C) que ocorre a máxima perda de massa em decorrência da intensificação dos processos de fragmentação e quebra de ligações de moléculas mais resistentes ao calor, como a celulose e a lignina, que são dois dos componentes majoritários da biomassa vegetal (VASSILEV *et al.*, 2013; WEBER; QUICKER, 2018). A redução no rendimento em função do aumento da temperatura também foi observada em outros estudos envolvendo a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar (KAMEYAMA *et al.*, 2016; PICCOLLA, 2013; PINHO *et al.*, 2019).

A densidade aparente apresentou comportamento quadrático, aumentando com a temperatura até atingir o máximo teórico em aproximadamente 551,5 °C (Figura 15-B). De maneira geral, os estudos mostram que a densidade aparente diminui com o aumento da temperatura em função da perda de compostos voláteis que cria porosidade na estrutura, e reduz

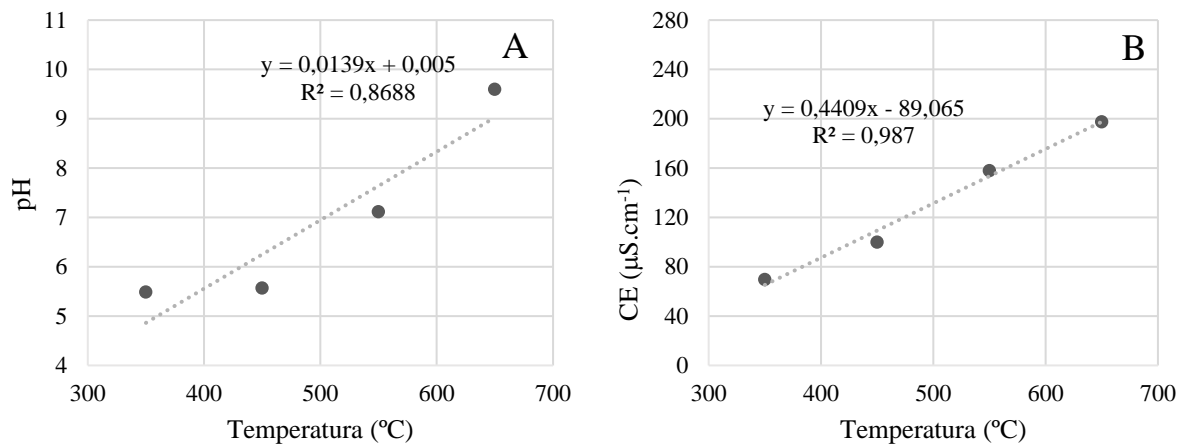
o peso por unidade de volume (WEBER; QUICKER, 2018). Entretanto, o resultado encontrado nesse trabalho pode estar relacionado ao fato de a matéria-prima (que apresentava partículas de até 3 cm) não ter sido triturada e peneirada antes de iniciar a pirólise. Portanto, os biocarvões gerados apresentaram partículas grandes, o que dificultou a compactação no processo de determinação de densidade adotado (autocompactação em proveta, ver Item 4.3.2).

Porém, à medida que aumenta a temperatura de tratamento, os biocarvões se tornam mais quebradiços em decorrência da perda de compostos como a celulose e hemicelulose, que estão associados a resistência mecânica do bagaço de cana-de-açúcar (ALOKIKA *et al.*, 2021). A quebra das partículas em tamanhos menores favorece a compactação do material na proveta. Logo, entende-se que o aumento de densidade observado até a temperatura de 550 °C está relacionado com a redução do volume. Já a redução da densidade na temperatura de 650 °C deve estar ligada de fato ao aumento da porosidade pela perda de voláteis, uma vez que o volume já não sofre tanta variação pela redução do tamanho das partículas.

5.2 pH e Condutividade Elétrica (CE)

O pH e a CE aumentaram em função da temperatura (Figura 16-A e B). O pH dos biocarvões é comumente alcalino (ZHAO *et al.*, 2013) e seu aumento com a temperatura está relacionado com a quebra de grupos funcionais ácidos (*e.g.*, carboxilas e hidroxilas), que passam a expor cargas negativas capazes de neutralizar prótons (WEBER; QUICKER, 2018); e com o aumento do conteúdo de cinzas, as quais são ricas em óxidos, hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, o que aumenta a alcalinidade dos materiais carbonáceos (VASSILEV *et al.*, 2013). O pH elevado dos biocarvões faz desses materiais alternativas promissoras para o manejo da acidez nos solos (JEFFERY *et al.*, 2011).

Figura 16 - pH e Condutividade Elétrica (CE) dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, produzidos nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C

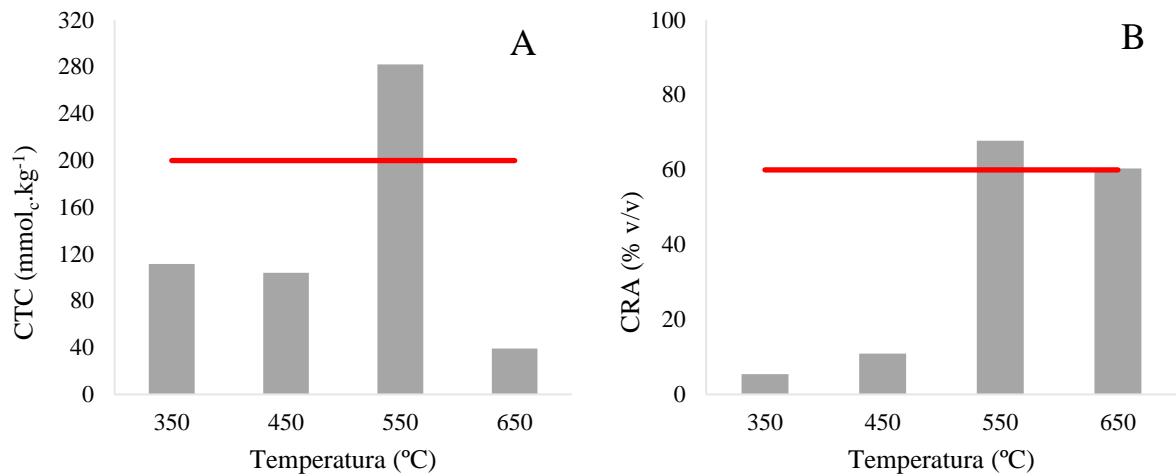


A condutividade elétrica, por sua vez, aumentou linearmente de $69,92 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $197,60 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 16-B) em função do aumento da temperatura. Esse comportamento foi observado por outros pesquisadores (SULIMAN *et al.*, 2016). O aumento da CE está associado, entre outros fatores, à liberação de íons em decorrência da degradação da matéria-orgânica. O potássio, por exemplo, está entre os elementos solúveis mais abundantes nas cinzas de biomassas (VASSILEV *et al.*, 2013) e sua concentração nas cinzas aumenta significativamente com a temperatura de pirólise (FERNANDES *et al.*, 2020).

5.3 Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Capacidade de Retenção de Água (CRA)

A CTC dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar não apresentou comportamento claro relacionado a TMT, mas em geral, os maiores valores foram encontrados nas menores temperaturas (Figura 17-A). Entretanto, a maior CTC foi observada no BC550, com valor bem superior a CTC dos demais biocarvões.

Figura 17 - CTC (A) e CRA (B) dos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, produzidos nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C



Linha vermelha – Limite mínimo para condicionador de solos (BRASIL, 2006a)

Fonte: elaborada pelo autor (2022).

Jeong, Dodla e Wang (2016) também encontraram os maiores valores de CTC na TMT de 550 °C para os biocarvões produzidos a partir de folhas e bagaço de cana-de-açúcar (1137 mmol_c kg⁻¹; 928 mmol_c kg⁻¹) e de palha e casca de arroz (680 mmol_c kg⁻¹; 626 mmol_c kg⁻¹). Assim como Yuan, Xu e Zhang (2011), que encontram picos de CTC nos biocarvões de palha de canola e de milho produzidos a 500 °C, em comparação com as outras duas temperaturas (300 e 700 °C).

Segundo Zhao *et al.* (2013), a CTC é uma das propriedades dos biocarvões que é mais dependente da matéria-prima do que da temperatura de produção. Em complemento, Jeong, Dodla e Wang (2016) afirmam que a combinação de temperaturas de pirólise específicas com determinadas matérias-primas podem ser a explicação para as diferenças observadas na CTC.

A CTC depende das cargas negativas dos grupos funcionais expostos nas superfícies dos materiais, e, por conseguinte, do total de área superficial. Dessa forma, espera-se que a CTC seja elevada em biocarvões obtidos em temperaturas relativamente baixas, uma vez que ainda não foram perdidos muitos grupos funcionais, mas a área superficial já aumentou significativamente em relação à matéria-prima (WEBER; QUICKER, 2018). Entretanto, não há consenso na literatura quanto a essa tendência, apesar de a maioria dos estudos corroborarem com esse pensamento (BARBOSA, 2016; DOMINGUES *et al.*, 2017; KAMEYAMA *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2019; PARIYAR *et al.*, 2020; TOMCZYK; SOKOLOWSKA; BOGUTA, 2020; WEBER; QUICKER, 2018).

Zhao *et al.* (2013) verificaram que a CTC de biocarvões produzidos a partir de esterco suíno e palha de trigo, por exemplo, aumentaram de 236 mmol_c kg⁻¹ para 1320 mmol_c kg⁻¹ e de 321 mmol_c kg⁻¹ para 1460 mmol_c kg⁻¹, respectivamente, em função do aumento da temperatura de pirólise de 200 °C para 650 °C. É possível que o aumento da porosidade e área superficial – em função da perda de compostos voláteis – nos biocarvões produzidos em temperaturas mais altas, compense ou mesmo supere a perda de grupos funcionais ácidos, dessa forma, mantendo ou aumentando a CTC.

O BC550 foi o único que apresentou CTC superior ao limite mínimo definido pela legislação brasileira (Figura 17-A) para considerar um material como condicionador de solos (282,22 mmol_c kg⁻¹ ≥ 200 mmol_c kg⁻¹) (BRASIL, 2006a). De acordo com um estudo realizado com 26 amostras de solos de diferentes regiões do Brasil, 73% apresentaram acidez de média para muito alta (pH < 5.6), e nessa fração, a CTC variou de 37,7 para 117,8 mmol_c kg⁻¹ (ABREU JUNIOR; MURAOKA; LAVORANTE, 2003). Isso demonstra o potencial que o biocarvão BC550 apresenta em melhorar a CTC de grande parte dos solos brasileiros que são, em sua maioria, ácidos. Além disso, a CTC dos biocarvões tende a aumentar com seu envelhecimento no solo devido à oxidação e formação de grupos funcionais oxigenados (CHENG; LEHMANN; ENGELHARD, 2008).

Sobretudo, há que se considerar que a CTC foi determinada utilizando o método brasileiro oficial indicado para materiais orgânicos (BRASIL, 2007a), e esse método se trata de uma adaptação de um método desenvolvido para turfa, um material orgânico que apresenta características diferentes de compostos carbonáceos. Logo, a CTC do material pode não estar sendo determinada de forma adequada, inclusive sendo subestimada. Bibar (2014) utilizou a mesma metodologia de determinação de CTC estudando a produção de biocarvões de diferentes matérias-primas, e relatou dificuldade inerente a não adequação do método à natureza dos biocarvões.

Lucon (2019) determinou a CTC do biocarvão de eucalipto (produzido a 350 °C) empregando tanto o método oficial proposto pelo MAPA (deslocamento por acetado de cálcio) (BRASIL, 2007a), quanto um método modificado de deslocamento por acetato de amônio, obtendo valores de 79,5 mmol_c kg⁻¹ para o primeiro, e 247,49 mmol_c kg⁻¹ para o segundo. Isso demonstra que pelo método oficial o biocarvão obtido não poderia ser considerado como condicionador de solos, além de o método por acetato de amônio ser mais indicado para biocarvões, de acordo com o autor, devido a estrutura e composição desse tipo de material.

Ainda existem muitas dúvidas quanto ao método de determinação de CTC mais adequado para biocarvões, principalmente pelos erros que podem estar associados a presença

de cinzas, a porosidade e hidrofobicidade desses materiais (MUNERA-ECHEVERRI *et al.*, 2018).

Com relação a CRA, observou-se tendência de aumento em função do incremento na TMT (Figura 17-B), variando de 5% v/v a 350 °C, até 60% v/v a 650 °C, mas com o pico sendo obtido na temperatura de 550 °C (68% v/v). A CRA está intrinsecamente relacionada com a porosidade e grupos funcionais da superfície dos biocarvões, e essas duas características, por sua vez, são dependentes da temperatura e do material de origem.

Em um estudo para investigar o papel da porosidade e hidrofobicidade na absorção de água pelos biocarvões, Gray *et al.* (2014) verificaram que a retenção de água pelos poros é determinada pela porosidade residual da matéria-prima, enquanto o efeito da hidrofobicidade na absorção de água é governado pelas mudanças nos grupos funcionais de superfície em função da temperatura. Dessa forma, a produção de biocarvão com finalidade de retenção de água deve levar em consideração, (i) a escolha da matéria-prima que maximize a porosidade, e (ii) a temperatura que reduza a hidrofobicidade.

As matérias-primas vegetais com maiores conteúdo de lignina tendem a apresentar também maior porosidade residual (TOMCZYK; SOKOLOWSKA; BOGUTA, 2020). Já a hidrofobicidade, está fortemente correlacionada ($R^2 = 0,87$; $p < 0,001$) com grupos funcionais alquila, que são degradados na faixa de 400 – 500 °C (KINNEY *et al.*, 2012), enquanto a hidrofobicidade tem relação com os grupos funcionais polares como C–O/C=O, que agem como núcleos para ligações com a água, favorecendo a formação de filmes d'água na superfície do biocarvão (KINNEY *et al.*, 2012; SULIMAN *et al.*, 2017).

Apoiando o resultado encontrado no presente trabalho, Kinney *et al.* (2012) atingiram o melhor potencial de retenção de água, independente da matéria-prima (palhada de milho, folhas de Magnolia e madeira de macieira), no intervalo de temperatura de 500 - 600 °C, sendo essa a faixa na qual se obteve a maior capacidade de campo e menor hidrofobicidade.

Algumas propriedades dos biocarvões são mais dependentes da temperatura de produção, a exemplo do rendimento, massa de compostos voláteis, recalcitrância e pH, enquanto outras são mais dependentes do material de origem, como CTC, conteúdo de C total e C fixado, capacidade de sequestro de carbono, quantidade de cinzas e concentração de minerais (ZHAO *et al.*, 2013). Em vista disso, é possível determinar uma combinação dos fatores-chave de produção do biocarvão, especialmente a temperatura de pirólise e a matéria-prima, de forma que se obtenha um produto com as características físico-químicas em níveis adequados para o seu emprego pretendido.

Para o bagaço de cana-de-açúcar, a temperatura de 550 °C se mostrou a mais

adequada para a produção do biocarvão visando seu uso como condicionador de solos. O biocarvão obtido dessa combinação apresentou rendimento de 24,8%, com valores de CTC e CRA acima dos exigidos pela legislação que regulamenta os condicionadores de solo (BRASIL, 2006a), e com pH próximo da neutralidade, o que pode potencialmente melhorar o pH de solos ácidos (LIANG *et al.*, 2014), principalmente pelo efeito tamponante que os biocarvões agregam aos solos (LU *et al.*, 2022; SHI *et al.*, 2017).

5.4 Contaminantes orgânicos, inorgânicos e materiais inertes

A análise dos materiais contaminantes mostrou que apenas o BC350 ultrapassou o limite definido para o metal pesado Cádmio (Tabela 3). Quanto aos demais contaminantes, todos os biocarvões estão dentro dos limites estabelecidos.

Tabela 3 - Comparação dos valores máximos admitidos de contaminantes em condicionadores de solos e os valores obtidos nos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar produzidos a 350, 450, 550 e 650 °C

Contaminantes	Valor máximo admitido ^a	Valor obtido			
		BC350	BC450	BC550	BC650
Inorgânicos					
Arsênio (mg/kg)	20,00	ND ^c	ND ^c	ND ^c	ND ^c
Cádmio (mg/kg)	3,00	3,34	2,28	2,22	2,90
Chumbo (mg/kg)	150,00	< LD	< LD	< LD	< LD
Cromo hexavalente (mg/kg)	2,00	< LD	< LD	< LD	< LD
Mercurio (mg/kg)	1,00	ND ^c	ND ^c	ND ^c	ND ^c
Níquel (mg/kg)	70,00	< LD	< LD	< LD	< LD
Selênio (mg/kg)	80,00	ND ^c	ND ^c	ND ^c	ND ^c
Materiais inertes					
Vidros, plásticos, metais > 2mm	0,5% na massa seca	0,00	0,00	0,00	0,00
Pedras > 5mm	5,0% na massa seca	0,00	0,00	0,00	0,00

^aDados de BRASIL (2006b), ^bNN - Não necessário, devido à natureza do método de produção, ^cND - Não determinado, LD – Limite de detecção

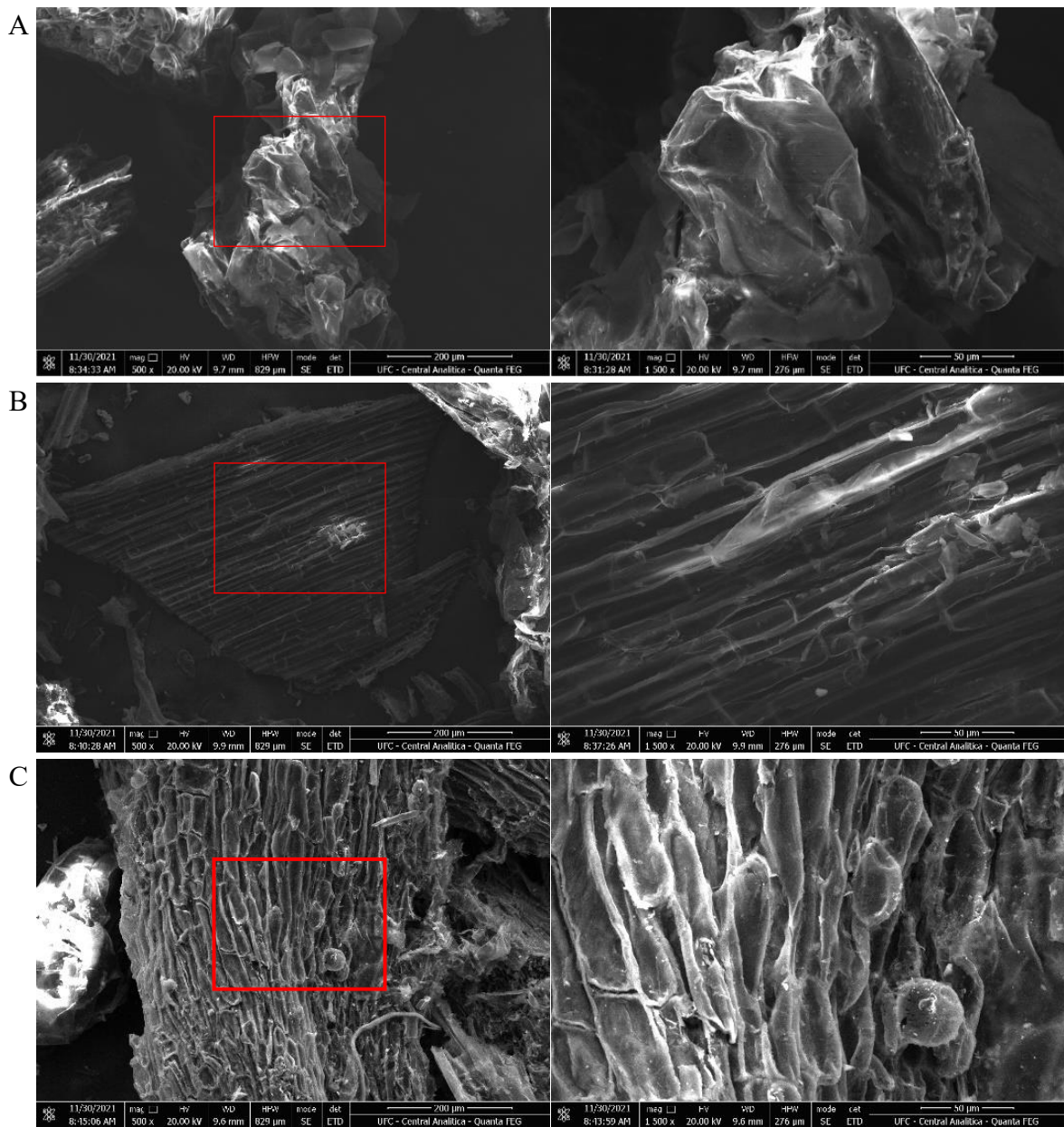
Fonte: elaborado pelo autor (2022).

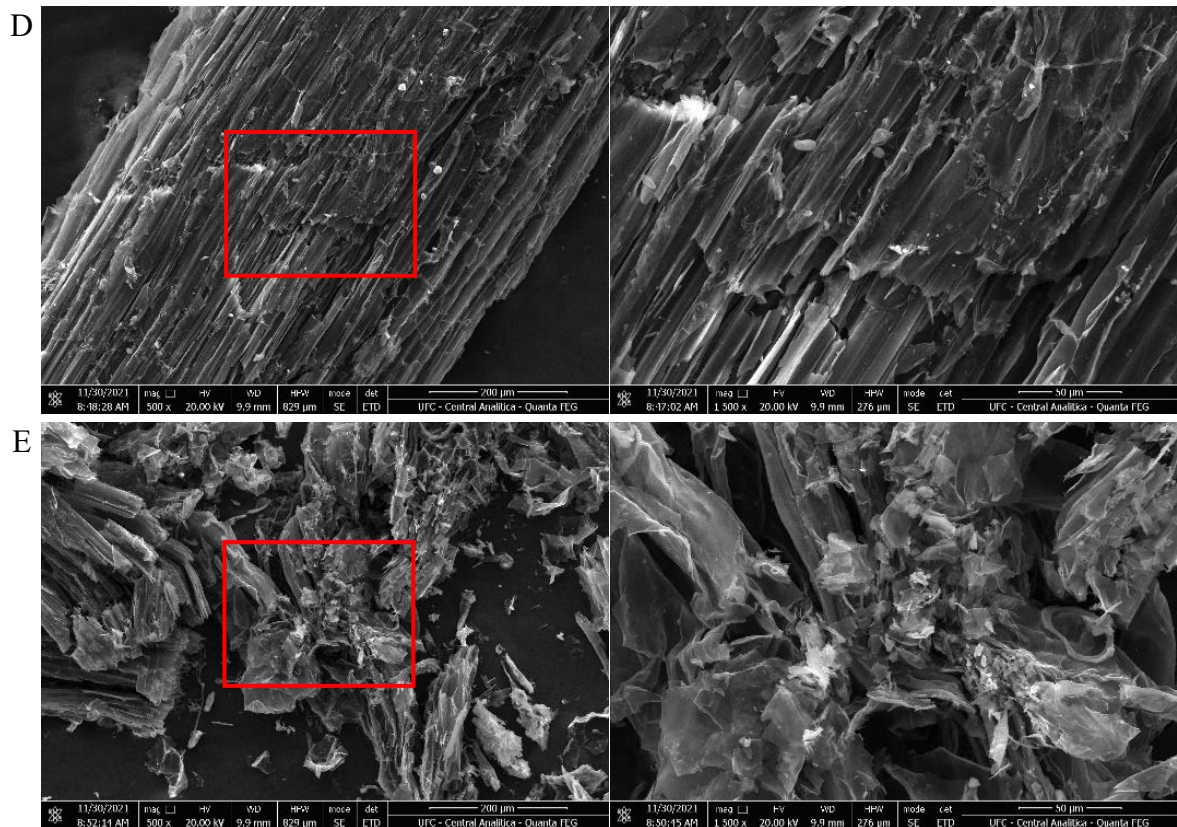
Os materiais inertes não foram encontrados em nenhum dos biocarvões. O que demonstra que não houve contaminação do resíduo com fragmentos de vidro, plástico, metais ou mesmo pedras durante o armazenamento. A presença desses materiais afetaria o resultado da pirólise pelas possíveis degradações sofridas em função das elevadas temperaturas, e consequente contaminação dos biocarvões.

5.5 Morfologia de superfície, composição mineralógica e grupos químicos funcionais

As imagens obtidas por MEV mostraram que o bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma superfície ondulada, porém, contínua (Figura 18-A). As imagens do biocarvão BC350 apresentaram a exposição do esqueleto vegetal, evidenciado pelas paredes celulares, o que indica que a pirólise promoveu a perda da camada externa do material.

Figura 18 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da MP (A), e dos biocarvões BC350 (B), BC450 (C), BC550 (D) e BC650 (E), produzidas nos aumentos de 500x (esquerda) e 1500x (direita)





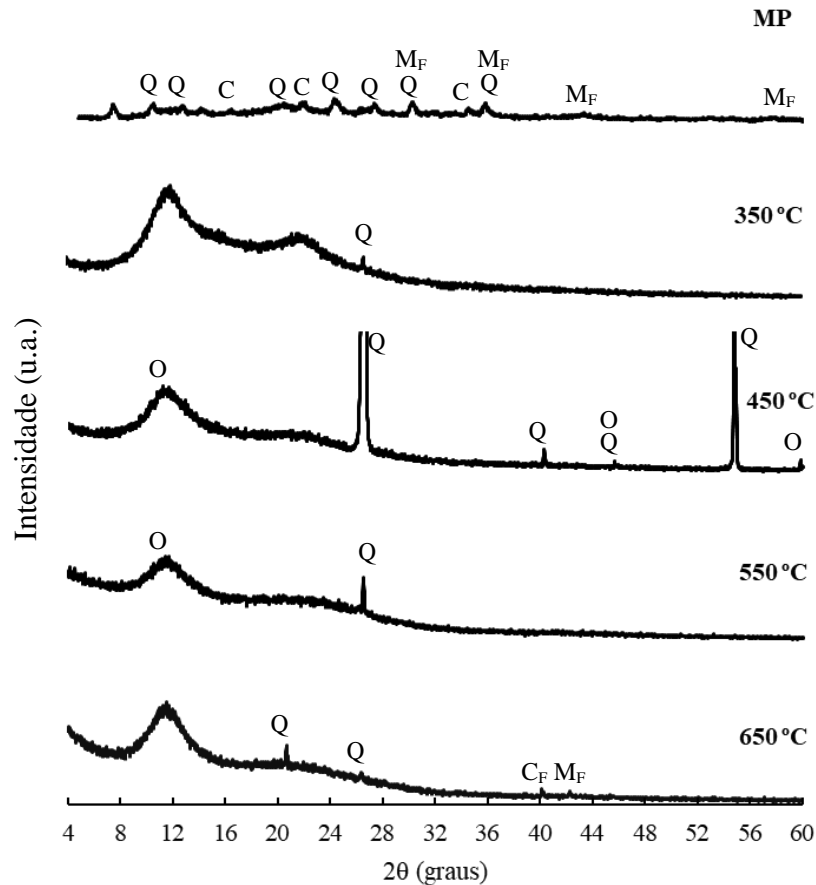
Fonte: elaborada pelo autor (2021).

O incremento de temperatura expôs cada vez mais o esqueleto carbonáceo, como apontado também por Fernandes *et al.* (2020). O contorno das estruturas observadas no BC350 é suave (Figura 18-B), mas à medida que a temperatura de pirólise aumenta, as estruturas apresentaram bordas mais afiadas e truncadas (Figura 18-B a E). As imagens de MEV dos biocarvões produzidos a 550 °C (Figura 18-D) e 650 °C (Figura 18-E) evidenciaram muitas arestas nos materiais, incluindo arestas geradas pela quebra da estrutura em função da elevação da temperatura. O aumento da superfície específica gerado por esse mecanismo pode justificar o aumento observado na CTC e CRA desses biocarvões, conforme apresentando antes, por expor mais grupos funcionais que vão interagir com os cátions e a água.

Além do aumento na superfície específica, a partir da temperatura de 450 °C é possível perceber o acúmulo de partículas na superfície dos biocarvões (Figura 18-C), predominantemente cinzas, e como explicado antes, isso contribui com o aumento no pH, CE e CTC dos biocarvões obtidos acima de 450 °C.

Os padrões de difração de raios-X com as correspondentes identificações das fases cristalográficas, obtidos tanto da matéria-prima quanto dos biocarvões resultantes, são mostrados na Figura 19.

Figura 19 - Perfis de Difração de Raios-X (DRX) do bagaço de cana-de-açúcar MP, e dos biocarvões BC350, BC450, BC550 e BC650. Q = Quartzo, M_F = Magnesioferrita, O = Oxidocloreto de Ferro, C_F = Calcioferrita, C = Celulose



Fonte: elaborada pelo autor (2022).

Na MP, a intensidade dos picos foi muito menor comparada aos biocarvões, porém muitos picos foram identificados em razão da diversidade de compostos presentes no material bruto. A maior parte dos picos foram associados a presença de Quartzo (SiO_2). O pico característico de Quartzo, $2\theta \approx 26,6^\circ$ (WU *et al.*, 2012), também foi identificado em todos os biocarvões, e além do Quartzo (SiO_2), outros minerais encontrados nos biocarvões foram: Magnesioferrita (MgFe_2O_4), Calcioferrita (CaFe_2O_3) e Oxidocloreto de Ferro (FeOCl) (Figura 19).

Em materiais carbonáceos derivados do bagaço de cana-de-açúcar, é comum a presença abundante de SiO_2 (SCHETTINO; HOLANDA, 2015). Essa fase mineral também é predominante em outros biocarvões, como os derivados da palha (MANDAL; SINGH; PURAKAYASTHA, 2017; WU *et al.*, 2012) e casca de arroz (MANDAL; SINGH; PURAKAYASTHA, 2017). O silício é considerado um elemento benéfico para o

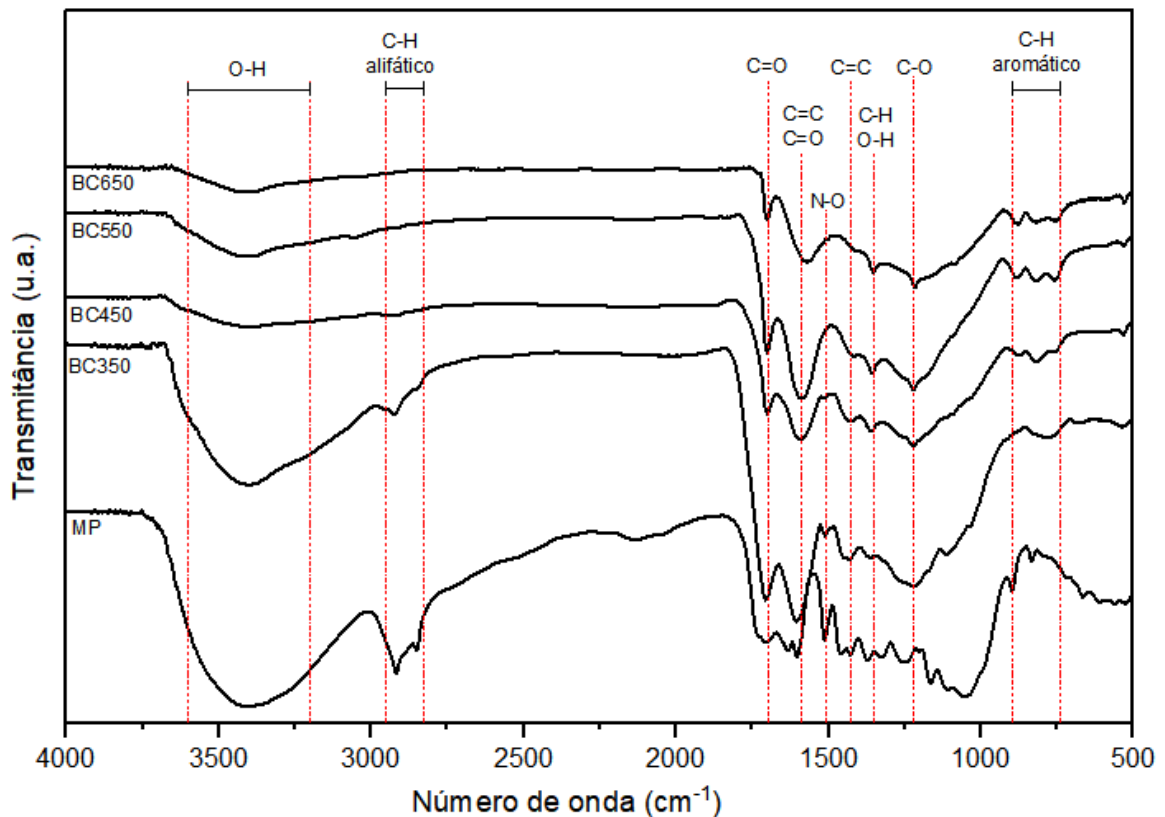
desenvolvimento das culturas, mas especialmente para as plantas da família Poaceae, a exemplo do arroz e cana-de-açúcar, que são consideradas plantas acumuladoras desse elemento (CAMARGO; KEEPING, 2021; RAO; PI; SYRIAC, 2017).

Na MP é possível identificar ainda os picos associados a presença da celulose, $2\theta \approx 16,5^\circ$; $22,5^\circ$ e $34,6^\circ$ (KUMAR *et al.*, 2014) (Figura 19), mas que não aparecem nos difratogramas dos biocarvões (TMT > 350 °C), o que é indicativo da sua decomposição em função da pirólise. Wu *et al.* (2012) também verificaram, através da difração de Raios-X, a decomposição da celulose nos biocarvões de palha de arroz quando a temperatura passou de 300 °C para 400 °C, uma vez que os picos característicos das regiões cristalinas da celulose não foram mais identificados.

Ainda de acordo com Wu *et al.* (2012), somente em temperaturas de pirólise acima de 600 °C é que foi observada a presença do pico atribuído ao ordenamento dos átomos de carbono em lâminas de grafite ($2\theta \approx 44^\circ$). No entanto, esse pico não foi identificado no biocarvão BC650 (produzido a 650 °C) (Figura 19), o que pode estar relacionado a diferenças na composição e alterações dependentes da temperatura para as matérias-primas bagaço de cana-de-açúcar e palha de arroz.

A análise dos grupos funcionais da superfície da matéria-prima e dos biocarvões, obtida por FTIR, é mostrada na Figura 20.

Figura 20 - Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do bagaço de cana-de-açúcar MP e dos biocarvões BC350, BC450, BC550 e BC650



Fonte: elaborada pelo autor (2022).

A forte redução de intensidade nas bandas de $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ e $2950 - 2850 \text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas, respectivamente, ao estiramento dos grupos funcionais hidroxilas (-OH) e alcanos alifáticos (-CH₂ e -CH₃) (WU *et al.*, 2012), entre os espectros de infravermelho da MP e o BC350, indica a desidratação e despolimerização do bagaço de cana-de-açúcar, isto é, a perda de grandes quantidades O e H dos componentes orgânicos celulose e hemicelulose, que são mais facilmente degradados nessa faixa de temperatura. Com o aumento da temperatura de pirólise, a intensidade dessas bandas continua a diminuir, até quase não serem mais perceptíveis no espectro de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 20).

O pico identificado na região dos números de onda de $1740 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, que é atribuído ao estiramento da ligação C=O de grupos carboxilas e cetonas (WU *et al.*, 2012), teve redução da área com o aumento da temperatura, mas persistiu mesmo na temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 20). Os grupos funcionais oxigenados estão relacionados com maiores valores de CTC e CRA (CHENG; LEHMANN; ENGELHARD, 2008; GRAY *et al.*, 2014; KINNEY *et al.*, 2012; LEHMANN; JOSEPH, 2009; SULIMAN *et al.*, 2017), o que leva, inclusive, ao emprego de técnicas de oxidação pós-pirólise dos biocarvões para aumentar a quantidade e diversidade

desses grupos.

A região característica do estiramento nas ligações C=O de grupos carbonila e C=C de anéis aromáticos (1630 – 1600 cm^{-1}), também reduziu de intensidade, mas permaneceu com o aumento da temperatura. A maior intensidade de ambas as bandas (1740 – 1700 cm^{-1} e 1630 – 1600 cm^{-1}) foi observada no biocarvão produzido a 350 °C, seguida pelo biocarvão produzido a 550 °C (Figura 20).

O pico observado na MP em 1512 cm^{-1} pode ser associado ao estiramento das ligações N-O em compostos nitrogenados (IBRAHIM *et al.*, 2021). Esse pico se torna menos intenso com o aumento da temperatura, até não ser mais identificado nos biocarvões acima de 450 °C (Figura 20), sugerindo a degradação de tais compostos.

A região de deformação angular dos grupos alifáticos CH_2/CH_3 e de hidroxilas fenólicas ($\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$) (WU *et al.*, 2012), bem como a faixa atribuída ao estiramento da ligação C-O de éteres aromáticos (1230 – 1270 cm^{-1}) (COATES, 2000), tiveram os picos estreitados e mais definidos com o aumento da temperatura (Figura 20). A região característica de deformação angular fora do plano das ligações C-H aromáticas (900 – 750 cm^{-1}) (WU *et al.*, 2012) também sofreu influência das maiores temperaturas, com múltiplos picos se apresentando distintos a partir de 450 °C.

As alterações fundamentais observadas na análise dos grupos funcionais indicam que o aumento da temperatura promove a perda de grupos oxigenados, nitrogenados e alifáticos, enquanto os grupos aromáticos ficam mais evidentes. Esse comportamento aponta para o aumento da recalcitrância dos biocarvões produzidos sob temperaturas mais elevadas, uma vez que essa propriedade está relacionada com o grau de aromaticidade dos biocarvões (FERNANDES *et al.*, 2020; PARIYAR *et al.*, 2020; PICCOLLA, 2013).

Baseando-se nas análises de DRX e FTIR, Wu *et al.* (2012) afirmaram que a temperatura de 500 °C foi suficiente para produzir um biocarvão recalcitrante a partir de palha de arroz. Para o bagaço de cana-de-açúcar, a análise de FTIR também aponta para a temperatura de 550 °C como a mais adequada para a obtenção de um biocarvão com intensidade elevada tanto de grupos oxigenados (C-O, C=O e O-H) quanto aromáticos, comparado aos obtidos nas demais temperaturas. Os grupos funcionais oxigenados do BC550 podem explicar a maior CTC obtida nessa temperatura, bem como a CRA.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os biocarvões produzidos a partir do resíduo orgânico bagaço de cana-de-açúcar, nas temperaturas de pirólise de 350, 450, 550 e 650 °C, são diferentes em termos de suas propriedades físico-químicas, e conseqüentemente no seu potencial de uso como condicionador de solos. Desta forma, o biocarvão obtido na temperatura de 550 °C foi o único que apresentou valores de CTC e CRA adequados para ser considerado um condicionador de solo, de acordo com a legislação brasileira atual.

As análises das imagens de MEV e dos espectros de FTIR corroboram a escolha do BC550 como o material mais indicado para melhorar as características dos solos, uma vez que evidenciaram grande área superficial e presença de cinzas (nutrientes), bem como uma quantidade alta e equilibrada de grupos funcionais oxigenados e aromáticos. Essas características, por sua vez, estão relacionadas a maior capacidade de armazenamento e interação com os nutrientes e a água no solo.

Ademais, recomenda-se que outras análises laboratoriais, assim como experimentos em campo, sejam levadas em consideração na confirmação do potencial de um material como condicionador de solos. Não obstante, a legislação que atribui critérios e normatiza os métodos analíticos para condicionadores de solo deve ser revista, buscando nos resultados bibliográficos o embasamento necessário para melhorar tais critérios e métodos, em função do tipo de material.

Destaca-se ainda que os resultados obtidos aqui refletem as características de biocarvões produzidos em escala laboratorial, em condições pouco controladas, e que podem ser maximizadas em plantas industriais de produção. Desta sorte, um resíduo orgânico abundante tem potencial para ser convertido em condicionador de solos, agregando valor a cadeia produtiva e reduzindo os impactos ambientais do descarte incorreto.

REFERÊNCIAS

- ABREU JUNIOR, Cássio Hamilton; MURAOKA, Takashi; LAVORANTE, André Fernando. Relationship between acidity and chemical properties of Brazilian soils. **Scientia agricola**, v. 60, p. 337-343, 2003.
- AGEGNEHU, Getachew; SRIVASTAVA, A. K.; BIRD, Michael I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. **Applied soil ecology**, v. 119, p. 156-170, 2017.
- AGUIAR, Ada Cristina Pontes. **Más-formações congênicas, puberdade precoce e agrotóxicos: uma herança maldita do agronegócio para a Chapada do Apodi (CE)**. 2017. 199 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Medicina, Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- ALBUQUERQUE, A. F. *et al.* Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779-787, 2016.
- ALOKIKA *et al.* Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, p. 564-582, 2021.
- ARMYNAH, Bidayatul *et al.* Analysis of chemical and physical properties of biochar from rice husk biomass. *In: Journal of Physics: Conference Series*, v. 979, n. 1, p. 012038, 2018.
- BARBOSA, Cristiane Francisca. **Caracterização de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600° C**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2016.
- BASSO, Andres S. *et al.* Assessing potential of biochar for increasing water-holding capacity of sandy soils. **Gcb Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 132-143, 2013.
- BEZERRA, Joana *et al.* The promises of the Amazonian soil: shifts in discourses of Terra Preta and biochar. **Journal of Environmental Policy & Planning**, v. 21, n. 5, p. 623-635, 2016.
- BIBAR, Maria Paula Silveira. **Potencial agrícola de biocarvão proveniente de biomassas alternativas**. 2014. 115 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP, 2014.
- BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 jan. 2004. Seção 1, p. 2-11. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm. Acesso em: 14 mar. 2020.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 35, de 4 de julho de 2006. Aprova as normas sobre

especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 jul. 2006a. Seção 1, p. 32. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-35-de-4-7-2006-corretivos.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2020.

BRASIL. Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006. Estabelece os limites de concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas para produzir, importar ou comercializar fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 9 jun. 2006b. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2020.

BRASIL. Instrução Normativa nº 17, de 21 de maio de 2007. Aprova os Métodos Analíticos Oficiais para Análise de Substratos e Condicionadores de Solos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 maio 2007a. Seção 1. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-17-de-21-05-2007-aprova-metodo-substrato.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2020.

BRASIL. Instrução Normativa nº 24, de 20 de junho de 2007. Reconhece os métodos analíticos para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 21 jun. 2007b. Seção 1, p. 23. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-24-de-20-06-2007-metodos-met-pesados-em-fert-corret-cond-solo-e-substratos.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2020.

BRASIL. Instrução Normativa nº 31, de 23 de outubro de 2008. Altera os subitens 3.1.2, 4.1 e 4.1.2, do Anexo à Instrução Normativa SDA nº 17, de 21 de maio de 2007. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 out. 2008. Seção 1. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-31-de-23-10-2008-altera-metodo-substrato.pdf>. Acesso em: 18 maio 2020.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Seção 1, p. 3-7. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 4 maio 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Sistema de Informações Sobre a Gestão de Resíduos Sólidos – SINIR. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, DF: MMA, 2012. 106 p. Disponível em: https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos_diversos_do_portal/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf. Acesso em: 4 maio 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária – SDA. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF: MAPA, 2017. 240 p. Disponível em:

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/legislacoes-e-metodos/fertilizantes-substratos/manual-de-metodos>. Acesso em: 16 mar. 2020.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS. **Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos – 2018**. Brasília, DF: SNS/MDR, 2019. 247 p. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/diagnostico-anual-residuos-solidos/diagnostico-do-manejo-de-residuos-solidos-urbanos-2018>. Acesso em: 10 maio 2020.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAMARGO, Mônica Sartori; KEEPING, Malcolm G. Silicon in sugarcane: availability in soil, fertilization, and uptake. **Silicon**, v. 13, n. 10, p. 3691-3701, 2021.

CHENG, Chih-Hsin; LEHMANN, Johannes; ENGELHARD, Mark H. Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 6, p. 1598-1610, 2008.

COATES, John. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *In*: MEYERS, R. A. (ed.) **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. p. 10815–10837.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Brasília, DF: CONAB. v. 9, n. 2. p. 1-58. agosto 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 23 ago. 2022.

CREAMER, Anne Elise; GAO, Bin; ZHANG, Ming. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 174-179, 2014.

DING, Yang *et al.* Biochar to improve soil fertility. A review. **Agronomy for sustainable development**, v. 36, n. 2, p. 36, 2016.

DOMINGUES, Rimena R. *et al.* Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PloS one**, v. 12, n. 5, p. e0176884, 2017.

ELKHALIFA, Samar *et al.* Food waste to biochars through pyrolysis: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 144, p. 310-320, 2019.

FERNANDES, Bruno Caio Chaves *et al.* Impact of pyrolysis temperature on the properties of eucalyptus wood-derived biochar. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5841, 2020.

GALINATO, Suzette P.; YODER, Jonathan K.; GRANATSTEIN, David. The economic value of biochar in crop production and carbon sequestration. **Energy Policy**, v. 39, n. 10, p. 6344-6350, 2011.

GAMA, Allyne F. *et al.* Occurrence, distribution, and fate of pesticides in an intensive farming region in the Brazilian semi-arid tropics (Jaguaribe River, Ceará). **Journal of soils and sediments**, v. 17, n. 4, p. 1160-1169, 2017.

GAMA, Allyne F.; OLIVEIRA, André H. B. de; CAVALCANTE, Rivelino M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462-467, 2013.

GONDIM, Rubens Sonsol *et al.* Explaining the water-holding capacity of biochar by scanning electron microscope images. **Revista Caatinga**, v. 31, n. 4, p. 972-979, 2018.

GRAY, Myles *et al.* Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. **Biomass and bioenergy**, v. 61, p. 196-205, 2014.

GUO, Mingxin. Pyrogenic carbon in Terra Preta soils. *In*: GUO, Mingxin; UCHIMIYA, Sophie Minori; HE, Zhongqi (eds.). **Agricultural and Environmental Applications of Biochar: Advances and Barriers**. SSSA Special Publications, 2016. p. 15-27

GUPTA, Dipak Kumar *et al.* Role of Biochar in Carbon Sequestration and Greenhouse Gas Mitigation. *In*: **Biochar Applications in Agriculture and Environment Management**. Springer, Cham, 2020. p. 141-165.

HOWARD, Albert. The manufacture of humus by the Indore process. **Journal of the Royal Society of Arts**, v. 84, n. 4331, p. 26-59, 1935.

HOWARD, Albert; WAD, Yeshwant D. **The waste products of agriculture**. Oxford University Press, 1931. 6 ed.

HUSSAIN, Mubshar *et al.* Biochar for crop production: potential benefits and risks. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, n. 3, p. 685-716, 2017.

IBRAHIM, Izzudin *et al.* Surface functionalization of biochar from oil palm empty fruit bunch through hydrothermal process. **Processes**, v. 9, n. 1, p. 149, 2021.

INYANG, Mandu *et al.* Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, v. 101, n. 22, p. 8868-8872, 2010.

JEFFERY, Simon *et al.* A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. **Agriculture, ecosystems & environment**, v. 144, n. 1, p. 175-187, 2011.

JEONG, Chang Yoon; DODLA, Syam K.; WANG, Jim J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. **Chemosphere**, v. 142, p. 4-13, 2016.

JUURLINK, David N. Activated charcoal for acute overdose: a reappraisal. **British journal of clinical pharmacology**, v. 81, n. 3, p. 482-487, 2016.

KAMEYAMA, Koji *et al.* Effects of biochar produced from sugarcane bagasse at different pyrolysis temperatures on water retention of a calcareous dark red soil. **Soil Science**, v. 181, n. 1, p. 20-28, 2016.

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KARTIKA, Kartika *et al.* Effects of particle size and application rate of rice-husk biochar on chemical properties of tropical wetland soil, rice growth and yield. **Australian J. of Crop Sci.**, v. 12, n. 05, p. 817-826, 2018.

KASHEFI, Kazem; LOVLEY, Derek R. Extending the upper temperature limit for life. **Science**, v. 301, n. 5635, p. 934-934, 2003.

KHALID, Sana *et al.* A critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application. **Science of The Total Environment**, v. 711, p. 134645, 2020.

KINNEY, T. J. *et al.* Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, p. 34-43, 2012.

KONDE, Kakasaheb S. *et al.* Sugarcane bagasse based biorefineries in India: potential and challenges. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 1, p. 52-78, 2021.

KOOKANA, Rai S. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. **Soil Research**, v. 48, n. 7, p. 627-637, 2010.

KUMAR, Anuj *et al.* Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. **Journal of materials physics and chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1-8, 2014.

KUMARI, Sinu; DAS, Debabrata. Biohythane production from sugarcane bagasse and water hyacinth: A way towards promising green energy production. **Journal of cleaner production**, v. 207, p. 689-701, 2019.

LAGHARI, Mahmood *et al.* Effects of biochar application rate on sandy desert soil properties and sorghum growth. **Catena**, v. 135, p. 313-320, 2015.

LAIRD, David A. *et al.* Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, v. 3, n. 5, p. 547-562, 2009.

LEE, Chang-Gu *et al.* Production of biochar from food waste and its application for phenol removal from aqueous solution. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 3, p. 70, 2019.

LEE, Jechan; SARMAH, Ajit K.; KWON, Eilhann E. Production and formation of biochar. *In: OK, Yong Sik; TSANG, Daniel C.W.; BOLAN, Nanthi; Novak, J. M. (eds.) Biochar from Biomass and Waste: Fundamentals and Applications.* Elsevier, 2019. p. 3-18.

LEHMANN, Johannes *et al.* Biochar effects on soil biota—a review. **Soil biology and biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 1812-1836, 2011.

LEHMANN, Johannes; JOSEPH, Stephen. **Biochar for environmental management: science and technology**. London, GB: Earthscan, 2009.

LI, Jinghao *et al.* Efficient conversion of lignin waste to high value bio-graphene oxide nanomaterials. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 623, 2019.

LIANG, Feng *et al.* Crop yield and soil properties in the first 3 years after biochar application to a calcareous soil. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 13, n. 3, p. 525-532, 2014.

LIU, Jingxin *et al.* Preparation of biochar from food waste digestate: Pyrolysis behavior and product properties. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122841, 2020.

LIU, Wu-Jun; JIANG, Hong; YU, Han-Qing. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. **Chemical reviews**, v. 115, n. 22, p. 12251-12285, 2015.

LU, Hai-long *et al.* Effects of the increases in soil pH and pH buffering capacity induced by crop residue biochars on available Cd contents in acidic paddy soils. **Chemosphere**, v. 301, p. 134674, 2022.

LU, Yanhong *et al.* Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors. **Carbon**, v. 124, p. 64-71, 2017.

LUCON, Isabella Menuzzo. **Biocarvão nos atributos físicos, químicos e produtividade do milho em solo sob clima tropical**. 2019. 92 f. Tese (Doutorado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico, Campinas, SP, 2019.

MAJUMDER, Supriya *et al.* The impact of biochar on soil carbon sequestration: Meta-analytical approach to evaluating environmental and economic advantages. **Journal of environmental management**, v. 250, p. 109466, 2019.

MANDAL, Abhishek; SINGH, Neera; PURAKAYASTHA, T. J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. **Science of the Total Environment**, v. 577, p. 376-385, 2017.

MATOVIC, Darko. Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective. **Energy**, v. 36, n. 4, 2011.

MORALES, Marina Moura. **Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado**. 2010. 75 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 2010.

MUKOME, Fungai N. D. *et al.* Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 9, p. 2196-2204, 2013.

MUNERA-ECHEVERRI, J. L. *et al.* Cation exchange capacity of biochar: An urgent method modification. **Science of the total environment**, v. 642, p. 190-197, 2018.

NANDA, Sonil *et al.* Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 2, p. 201-235, 2016.

PANDEY, Deepshikha; DAVEREY, Achlesh; ARUNACHALAM, Kusum. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120267, 2020.

PANDIT, Naba Raj *et al.* Biochar improves maize growth by alleviation of nutrient stress in a moderately acidic low-input Nepalese soil. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 1380-1389, 2018.

PARIYAR, Priya *et al.* Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application. **Science of The Total Environment**, v. 713, p. 136433, 2020.

PATTANANANDECHA, Thanawat *et al.* Preparation of high performance activated charcoal from rice straw for cosmetic and pharmaceutical applications. **International Journal of Applied Pharmaceutics**, v. 11, n. 1, p. 255-260, 2019.

PICCOLLA, Cristiano Dela. **Características químicas de biocarvões produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e a disponibilidade de fósforo no solo**. 2013. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciências: Solos e nutrição de plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

PINHEIRO, Carlos Alberto Figueiredo. **Levantamento detalhado de solos da Estação Experimental de Pacajus, CE, do Centro Nacional de Pesquisa de Agroindústria Tropical**. 1994. 75p. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Fitotecnia) - Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1994.

PINHO, Juliany Barbosa *et al.* Sugarcane Biochar for Agricultural Use Produced in Different Conditions of Pyrolysis. **Journal of Experimental Agriculture International**, p. 1-8, 2019.

PUDASAINI, K. *et al.* Effects of biochar addition on plant available water of a loamy sandy soil and consequences on cowpea growth. *In: XXIX International Horticultural Congress on Horticulture: Sustaining Lives, Livelihoods and Landscapes (IHC2014): 1112*. 2014. p. 357-364.

RAFAEL, Rogerio Borguete Alves *et al.* Benefits of biochars and NPK fertilizers for soil quality and growth of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp.) in an acid Arenosol. **Pedosphere**, v. 29, n. 3, p. 311-333, 2019.

RAO, Guntamukkala Babu; PI, Poornima Yadav; SYRIAC, Elizabeth K. Silicon nutrition in rice: A review. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 6, n. 6, p. 390-392, 2017.

- SCHETTINO, Myrian Aparecida S.; HOLANDA, José Nilson F. Characterization of sugarcane bagasse ash waste for its use in ceramic floor tile. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 190-196, 2015.
- SHI, Ren-yong *et al.* Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic Ultisol by crop residue-derived biochars. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 65, n. 37, p. 8111-8119, 2017.
- SHIUE, Angus *et al.* Adsorption kinetics and breakthrough of carbon dioxide for the chemical modified activated carbon filter used in the building. **Sustainability**, v. 9, n. 9, p. 1533, 2017.
- SING, Kenneth S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and applied chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.
- SMITH, Pete. Soil carbon sequestration and biochar as negative emission technologies. **Global change biology**, v. 22, n. 3, p. 1315-1324, 2016.
- SULIMAN, Waled *et al.* Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 37-48, 2016.
- SULIMAN, Waled *et al.* The role of biochar porosity and surface functionality in augmenting hydrologic properties of a sandy soil. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 139-147, 2017.
- TOMCZYK, Agnieszka; SOKOŁOWSKA, Zofia; BOGUTA, Patrycja. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, n. 1, p. 191-215, 2020.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051a** – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 1998.
- VARJANI, Sunita; KUMAR, Gopalakrishnan; RENE, Eldon R. Developments in biochar application for pesticide remediation: current knowledge and future research directions. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 505-513, 2019.
- VASSILEV, Stanislav V. *et al.* An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40-76, 2013.
- VERHEIJEN, F. *et al.* **Biochar application to soils**: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. Joint Research Centre. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2009. 149p.
- VIMAL, Vineet; PATEL, Manvendra; MOHAN, Dinesh. Aqueous carbofuran removal using slow pyrolyzed sugarcane bagasse biochar: equilibrium and fixed-bed studies. **RSC advances**, v. 9, n. 45, p. 26338-26350, 2019.

WEBER, Kathrin; QUICKER, Peter. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240-261, 2018.

WU, Haipeng *et al.* The interactions of composting and biochar and their implications for soil amendment and pollution remediation: a review. **Critical reviews in biotechnology**, v. 37, n. 6, p. 754-764, 2016.

WU, Weixiang *et al.* Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass and bioenergy**, v. 47, p. 268-276, 2012.

YANG, Xiaodong; ALI, Arshad. Biochar for Soil Water Conservation and Salinization Control in Arid Desert Regions. *In*: OK, Yong Sik; TSANG, Daniel C.W.; BOLAN, Nanthi; Novak, J. M. (eds.) **Biochar from Biomass and Waste: Fundamentals and Applications**. Elsevier, 2019. p. 161-168.

YE, Lili *et al.* Biochar effects on crop yields with and without fertilizer: A meta-analysis of field studies using separate controls. **Soil Use and Management**, v. 36, n. 1, p. 2-18, 2020.

YU, Ok-Youn; RAICHLE, Brian; SINK, Sam. Impact of biochar on the water holding capacity of loamy sand soil. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 4, n. 1, p. 44, 2013.

YUAN, Jin-Hua; XU, Ren-Kou; ZHANG, Hong. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 3488-3497, 2011.

ZHAO, Ling *et al.* Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of hazardous materials**, v. 256, p. 1-9, 2013.

ZHENG, Hao *et al.* Biochar for Water and Soil Remediation: Production, Characterization, and Application. *In*: JIANG, G. B.; LI, X. D. (eds.) **A New Paradigm for Environmental Chemistry and Toxicology**. Singapore: Springer, 2020. p. 153-196.