

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E APLICAÇÃO NO SOLO**

Darlene Lopes do Amaral Oliveira
Química

2015

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E APLICAÇÃO NO SOLO**

Darlene Lopes do Amaral Oliveira

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Corá

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Agronomia (Ciências do Solo).

2015

O48c Oliveira, Darlene Lopes do Amaral
Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e aplicação
no solo / Darlene Lopes do Amaral Oliveira. -- Jaboticabal, 2015
xi, 137 p. : il. ; 29 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias, 2015

Orientador: José Eduardo Corá

Banca examinadora: Edson Luiz Mendes Coutinho, Carolina
Fernandes, Adolfo Valente Marcelo, Anice Garcia

Bibliografia

1. Biomassa herbácea. 2. Metais pesados. 3. Sílica cristalina. 4.
Grupos funcionais de superfície. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.417:634.31

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
– Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE JABOTICABAL
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS DE JABOTICABAL

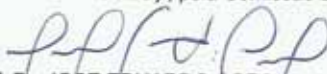
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

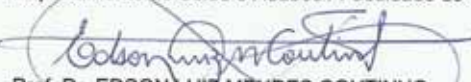
TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E APLICAÇÃO NO SOLO


AUTORA: DARLENE LOPES DO AMARAL OLIVEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSE EDUARDO CORA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR EM AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO), pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOSE EDUARDO CORA
Departamento de Solos e Adubos / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal


Prof. Dr. EDSON LUIZ MENDES COUTINHO
Departamento de Solos e Adubos / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal


Profa. Dra. CAROLINA FERNANDES
Departamento de Solos e Adubos / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal


Prof. Dr. ADOLFO VALENTE MARCELO
Ciência em Solo - Laboratório de Análises e Consultoria Agrícola LTDA / São José do Rio Preto/SP


Profa. Dra. ANICE GARCIA
Faculdade Dr Francisco Maeda / Ituverava/SP

Data da realização: 26 de janeiro de 2015.

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Em 1957, nasce aos nove dias do mês de setembro DARLENE LOPES DO AMARAL OLIVEIRA, em Catanduva, Estado de São Paulo na Fazenda Alegria, filha de Luiz Carlos do Amaral e de Maria Lopes do Amaral. Em 1982, diploma-se em Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas, pelo Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Neste mesmo ano inicia sua vida profissional em Catanduva onde atuou como professora de segundo grau e na indústria de detergentes Mustang Marcos de Camargo Farias na área de controle de qualidade de matérias primas e produtos acabados. Ministrou aulas em colégios da Secretaria de Ensino Estadual do Paraná até 1989. Em 1987, presta concurso e em outubro integra-se ao laboratório de solos do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) em Campo Mourão onde permanece até fevereiro de 1996. Em janeiro de 1996, é nomeada por concurso público professora do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET-PR), Unidade de Campo Mourão, atuando nos Cursos Técnicos de Alimentos e Edificações. Participou do Curso de Aperfeiçoamento em Ciência e Cidadania em 1996. Em outubro de 1997 conclui o Curso de pós-graduação, a nível de especialização em Planejamento Ambiental. Em 1998, inicia o Curso de mestrado no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, onde conclui os créditos para Mestrado em 2000. Em 2004, inicia como aluna não regular o curso de Mestrado em Agronomia na Universidade Estadual de Maringá e o conclui em fevereiro de 2007. Inicia o curso de doutorado na Universidade Estadual Paulista– Câmpus de Jaboticabal em março de 2011 e o conclui em 2015. Ministra atualmente disciplina de química geral com ênfase em materiais de construção civil para o Curso de Engenharia Civil e química ambiental e analítica para o Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Câmpus Campo Mourão.

À minha querida mãe Maria e ao meu querido pai Luiz Carlos

(in memoriam)

que ficariam muito felizes, tenho certeza por mais esta etapa de minha vida;

Aos meus irmãos e cunhadas, pelo carinho;

À minha irmã, eterna companheira.

DEDICO

Ao meu esposo e filhos

Pelo esposo amoroso, pai dedicado e incentivador nos momentos cruciais.

Aos nossos filhos (Victor, Vivian e Tiago)

que nos trouxeram novas perspectivas de vida,

para quem e por quem sempre lutaremos e amaremos.

OFEREÇO

*Mas é claro que o sol vai voltar amanhã
Mais uma vez eu sei
Escuridão já vi pior
De endoidecer gente sã
Espera que o sol já vem
Nunca deixe que lhe digam
Que não vale a pena
Acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém
Tem gente que machuca os outros
Tem gente que não sabe amar
Mas eu sei que um dia a gente aprende
Se você quiser alguém em quem confiar
Confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança.*

Renato Russo e Flávio Venturini

AGRADECIMENTOS

Eu sinto que na minha caminhada, por mais que os pés doam, e as pernas sintam, e as costas reclamem, há sempre um anjo, para tornar o inviável possível.

Em atitudes simples, em pequenos gestos, ou em grandes atos, exibe suas imensas e angelicais asas, e alça voo, com os pés no chão, ou não-.

Como uma palavra de conforto, um presente inesperado ou uma visita querida, um convite gentil, uma conversa fiada, entre risadas, durante o almoço ou tomando um café, faz-me lembrar que ainda há família e amigos, e que pertencço a algum lugar. Seja apenas por um dia ou vários verões. Isso torna possível, acreditar em anjos e que eles cruzam meu caminho todos os dias.

MUITO OBRIGADA

À **Deus e ao Nosso Senhor Jesus Cristo**, por terem iluminado o meu caminho nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador **Prof. Dr. José Eduardo Corá**, pela oportunidade de realização desse trabalho, pelos ensinamentos, dedicação e paciência contribuindo de forma valiosa para a minha formação pessoal e profissional.

À **Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Campo Mourão** pela oportunidade para a realização desta qualificação a nível de doutorado.

À **Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias**, pela ótima estrutura e corpo docente qualificado oferecido para a realização do curso de Doutorado.

À **Usina Colombo**, pelo fornecimento da cinza e apoio logístico.

Aos produtores **Roberto Yochio Yamane e Paulo Roberto Volante**, ilustres profissionais que abriram as portas de suas propriedades para que pudéssemos desenvolver nossa pesquisa e que, sem isso, nada seria possível.

Ao **peçoal da Fazenda Experimental da UNESP Jaboticabal** pela inestimável ajuda na coleta de solos.

À **Profa. Dra. Célia Regina Paes Bueno e Profs. Dr. Adolfo Valente Marcelo, Dr. Edson Luiz Mendes Coutinho e Dr. José Carlos Barbosa** pelo Exame Geral de Qualificação e pelas sugestões apresentadas para a melhoria do presente trabalho.

Às **Profas. Dra. Carolina Fernandes e Dra. Anice Garcia** e aos **Profs. Dr. Edson Luiz Mendes Coutinho e Dr. Adolfo Valente Marcelo** pela participação na banca de defesa da tese.

Ao **Prof. Dr. José Carlos Barbosa** pelo auxílio nas análises estatísticas.

À **Universidade Federal do Paraná** pelas análises de difração e fluorescência de raios-X, de Microscopia Eletrônica de Varredura e de EDS.

À **Ivania** do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá pelas análises de Ressonância Magnética de Silício e de Carbono e ao **Prof. Dr. Eduardo** pelo auxílio na interpretação dos resultados.

Ao **Instituto de Química de Araraquara** pelas análises de infravermelho e a **Universidade Federal de São Carlos** pela análise superficial tipo BET da cinza.

Ao **Tiago Fieno**, pelo auxílio nas avaliações do experimento e pela amizade.

À todos os **funcionários do Depto. de Solos e Adubos**, sem os quais não seria possível a realização do presente estudo. Aos técnicos de laboratório **Marines, Plínio e Eliana** pelo auxílio nas análises laboratoriais no espectrômetro de absorção atômica.

Aos amigos da Pós-Graduação, **Liliane Campos, Priscila Volante, Danilo Yamane, Roniram, Priscila Truber, Júnior (Peruano), Getúlio, Marcos, Llerme e Marcio**, pela amizade e boa convivência.

À **toda a minha família**, que mesmo distante me encorajaram e não permitiram que eu desanimasse e a todos os demais **amigos**, que sempre me incentivaram e permaneceram ao meu lado, me apoiando em todos os momentos, contribuindo para essa importante conquista em minha vida.

SUMÁRIO

RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	6
2.1 CINZAS DE CARVÃO MINERAL E BIOMASSA FLORESTAL: SUA APLICAÇÃO NO SOLO E EFEITO NAS PLANTAS.....	6
2.2 QUEIMA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM CALDEIRAS E A GERAÇÃO DE CINZAS E ENERGIA ELÉTRICA.....	11
2.3 SISTEMAS DE LIMPEZA DE FULIGEM E TRATAMENTO DOS DESPEJOS	14
2.4 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL EM QUE SÃO GERADAS AS CINZAS	16
2.5 BIOMASSAS, PROCESSOS TERMOQUÍMICOS E CARBONO PIROGÊNICO.....	19
2.6 GRUPOS FUNCIONAIS DE SUPERFÍCIE DE MATERIAIS DERIVADOS DE CARBONO PIROGÊNICO.....	24
2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
3. APLICAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM SOLOS: I – CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO DO SUBPRODUTO	31
3.1 INTRODUÇÃO	32
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	34
3.2.1 Caracterização do processo industrial em que são geradas as CBCAs	34
3.2.2 Caracterização da CBCA.....	35
3.2.3 Experimento de incubação	36
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.3.1 Caracterização das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA).....	38
3.3.2 Carbono acumulado na forma de CO ₂	48

3.3.3	Taxa de degradação da fração orgânica da CBCA.....	51
3.3.4	Cinética de degradação da fração orgânica da CBCA.....	53
3.4	CONCLUSÕES.....	55
3.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
4.	APLICAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM SOLOS: II- ASPECTOS AMBIENTAIS E PREDIÇÃO DO COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS EM EXPERIMENTOS DE CAMPO.....	60
4.1	INTRODUÇÃO.....	61
4.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	63
4.2.1	Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar.....	63
4.2.2	Condução do experimento.....	63
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.3.1	Análise química e classificação da CBCA segundo a NBR 10004: 2004 da ABNT.....	66
4.3.2	Efeitos dos tratamentos nos atributos do solo.....	69
4.4	CONCLUSÕES.....	80
4.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
5.	ELEMENTOS MOBILIZADOS DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR APLICADAS EM SOLOS DE DIFERENTES TEXTURAS: MACRONUTRIENTES E METAIS PESADOS.....	85
5.1	INTRODUÇÃO.....	86
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
5.3.1	Caracterização do solo das colunas indeformadas.....	93
5.3.2	Caracterização das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.....	93
5.3.3	Características físico-químicas dos lixiviados coletados das colunas indeformadas de solo no período de 24 semanas (pH, condutividade, Ca, Mg, K e Na).....	100
5.3.4	Características físico-químicas dos lixiviados coletados das colunas indeformadas de solo no período de 24 semanas (Cr, Ni, Mn, Cu e Zn).....	117
5.3.5	Efeito dos tratamentos no teor de metais pesados (Cr, Ni, Mn, Cu e Zn) no Latossolo das colunas indeformadas após 24 semanas da aplicação da CBCA.....	122

5.4 CONCLUSÕES	132
5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si da CBCA (a) e estrutura da sílica com grupos siloxanos (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH) (b)	40
Figura 3.2 – Difração de raios X da CBCA.....	41
Figura 3.3 – Espectro de infravermelho da CBCA com diferentes granulometrias....	42
Figura 3.4 – Espectro de Ressonância magnética nuclear ^{13}C da CBCA.	45
Figura 3.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando detalhes das fibras do bagaço de cana carbonizado evidenciando a formação de diferentes morfologias das fases mineralógicas(a), Agregado tubular (fibras do bagaço) (b, c), estrutura oca (d), a presença de poros (e) e estruturas cristalinas na superfície (f).	47
Figura 3.6 – Distribuição granulométrica da CBCA realizado com granulometro a laser.	48
Figura 3.7 – Quantidades de C-CO ₂ acumulado (em Mg Kg ⁻¹ de solo) emanados na aplicação das diferentes doses de CBCA nos diferentes solos: a) Latossolo I, b) Latossolo II e c) Latossolo III em 182 dias de incubação.....	49
Figura 4.1. - Aspecto geral das áreas sob Argissolos em Taquaritinga SP cultivados com citros. (a, b, c)- Aplicação da CBCA, (d)- incorporação da CBCA por meio de gradagem e (e, f)- plantio das mudas de citros.	64
Figura 4.2.- Aspecto da área em Taquaral cultivado com citros (plântulas de 1,5 anos) em que foram aplicadas as CBCAs na superfície sem incorporação (a) antes e (b) depois da aplicação da CBCA.....	65
Figura 5.1. - Fotos evidenciando o experimento das colunas indeformadas na casa de vegetação (a) e detalhe do quite de gotejamento (b).	91
Figura 5.2. - Fotos evidenciando a abertura das colunas indeformadas de solo após 24 semanas do experimento (a), retirada do PVC (b), imagem do solo no interior da coluna (c) e Fracionamento do solo em diferentes profundidades (d).	92

Figura 5.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando detalhes das fibras do bagaço de cana carbonizado evidenciando a formação de macroporos.....	95
Figura 5.4 – Resultado das Análises de EDS da estrutura porosa da fibra do bagaço de cana carbonizado (cinzas).	96
Figura 5.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando detalhes das fibras do bagaço de cana carbonizado (cinzas) evidenciando a formação de estruturas cristalinas na superfície e a presença de poros.....	97
Figura 5.6 - Resultado das Análises de EDS da estrutura da CBCA contendo estruturas cristalinas na superfície.	98
Figura 5.7 – Quantidade de água adicionada (mL) nas colunas indeformadas de solos (a) e o volume dos percolados gerados em função da textura (b) nas 24 semanas do experimento.	100
Figura 5.8 – Curvas de variação média do pH e da condutividade elétrica dos percolados em função das diferentes doses de CBCA aplicadas (a, c respectivamente) e do teor de argila (b, d respectivamente).	102
Figura 5.9 – Concentração de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) e quantidades acumuladas ao longo das percolações (média de três repetições de doses e solos).....	105
Figura 5.10 – Concentração de potássio (K) e sódio (Na) e quantidades acumuladas ao longo das percolações (média de três repetições de doses e solos).....	106
Figura 5.11 – Valores médios de pH no Latossolo após 24 semanas da aplicação de CBCA em função de solos e doses de CBCA.	108
Figura 5.12 – Gráficos da regressão polinomial do efeito dose dentro de textura (a) e do efeito dose (b) dos teores de cálcio no solo das colunas indeformada após 24 semanas na profundidade de 0-10 cm.....	109
Figura 5.13 – Gráficos da regressão polinomial do efeito dose dentro de textura (a) e do efeito dose (b) dos teores de magnésio no solo das colunas indeformada após 24 semanas na profundidade de 0-10 cm.....	110
Figura 5.14 – Gráficos da regressão polinomial do efeito dose dentro de textura (a) e do efeito dose (b) dos teores de potássio no solo das colunas indeformada após 24 semanas na profundidade de 0-10 cm.....	112

Figura 5.15 – Gráficos da regressão polinomial do efeito dose dentro de textura (a) e do efeito dose (b) dos teores de sódio no solo das colunas indeformada após 24 semanas na profundidade de 0-10 cm.	115
Figura 5.16 – Concentração de Manganês (Mn) e cobre (Cu) no efluente e quantidades acumuladas ao longo das percolações.....	119
Figura 5.17 – Concentração de Zinco (Zn) no efluente e quantidades acumuladas ao longo das percolações (média de três repetições de doses e profundidades)	121
Figura 5.18 – Gráfico do efeito dose dentro de textura de solo para o Manganês na profundidade de 0-10 cm de profundidade.....	125
Figura 5.19 – Gráfico do efeito dose dentro de textura de solo para o Cromo na profundidade de 0-10 cm de profundidade.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Resultado da análise de fluorescência de raios-X e do poder de neutralização (PN) da CBCA.].....	38
Tabela 3.2 – Resultados da análise de pH e carbono na CBCA quantificado por 3 diferentes métodos: e N _{Total} por destilação Kjeldahl e caracterização dos grupos superficiais orgânicos da CBCA pelo método de Boehm e determinados por RMN ¹³ C.....	43
Tabela 4.1 – Resultados dos parâmetros inorgânicos e orgânicos do teste de lixiviação e solubilização da CBCA segundo a NBR 10.005 e 10.006 de 2004.	67
Tabela 4.2 – Resultado da análise química da CBCA segundo métodos preconizados pelo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).....	69
Tabela 4.3 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e de vários atributos do solo (pH, Si, P, SO ₄ ⁻² , C.E.) após 300 dias da aplicação da CBCA em Argissolo (disposta na superfície incorporada e sem incorporação)	71
Tabela 4.4 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e dos atributos do Argissolo (Ca, Mg, K e Na) extraídos pelo Método USEPA 3050) amostrado aos 300 dias após a disposição da CBCA na superfície com incorporação e sem incorporação.	72
Tabela 4.5 – Resultados da análise química de metais segundo método USEPA 3050B no Argissolo depois de 300 dias da aplicação de diferentes doses de CBCA.....	74
Tabela 4.6 – Teores dos metais pesados analisados no Argissolo sem a aplicação da CBCA e os valores máximos da Resolução CONAMA 420 de 2009	76
Tabela 4.7 – Resultados da análise química dos metais disponíveis (Cu, Mn, Zn, Cr e Ni) em Argissolo depois de 300 dias da aplicação de diferentes doses de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA).....	77
Tabela 5.1. Quantidade de areia, silte e argila (g kg ⁻¹) em diferentes camadas dos Latossolos utilizados no ensaio de percolação.	89

Tabela 5.2. Análise química dos solos das colunas indeformadas.....	93
Tabela 5.3 – Análise química da CBCA utilizada no experimento conforme métodos de análise de solo segundo Raij et al., (2001) e o Poder de Neutralização (PN).	93
Tabela 5.4 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e do teor de cálcio no Latossolo das colunas indeformadas nas diferentes profundidades avaliadas submetidas a diferentes tratamentos (doses de CBCA) após 24 semanas	109
Tabela 5.5 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e do teor de Magnésio nos latossolos das colunas indeformadas nas diferentes profundidades avaliadas submetidas a diferentes tratamentos (doses de CBCA) após 24 semanas.....	110
Tabela 5.6 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e do teor de Potássio nos latossolos das colunas indeformadas, nas diferentes profundidades avaliadas submetidas a diferentes tratamentos (doses de CBCA) após 24 semanas.....	112
Tabela 5.7 – Resultados da Análise de Variância para Regressão Polinomial para o efeito dose e efeito de dose dentro de textura para os teores de potássio no solo das colunas nas profundidades de 10-20 e 20-30 cm.....	113
Tabela 5.8 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e do teor de Sódio nos Latossolos das colunas indeformadas nas diferentes profundidades avaliadas submetidas a diferentes tratamentos (doses de CBCA) após 24 semanas.....	115
Tabela 5.9 – Resultados da Análise de Variância para Regressão Polinomial para o efeito dose e efeito de dose dentro de textura para os teores de sódio no solo das colunas nas profundidades de 10-20 e 20-30 cm.....	116
Tabela 5.10 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Mn nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas	124
Tabela 5.11 – Resultados da análise de regressão para o Mn nas diferentes profundidades.....	124

Tabela 5.12 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Cu nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas.....	125
Tabela 5.13 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Zn nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas.....	126
Tabela 5.14 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Cr nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas.....	126
Tabela 5.15 – Resultados da análise de regressão para o Cr nas diferentes profundidades	127
Tabela 5.16 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Ni nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas.....	128

CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E APLICAÇÃO NO SOLO

RESUMO – O aumento do uso do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia elétrica no Estado de São Paulo tem resultado em grandes quantidades de cinzas que necessitam de manuseio e disposição adequada. O destino corrente deste resíduo em grande escala tem sido a utilização no solo de áreas plantadas com cana-de-açúcar, porém esse método não é autorizado pelas agências ambientais do país ou pelo Ministério da Agricultura e são escassas as avaliações sobre vantagens ou desvantagens de sua aplicação. Esta pesquisa foi proposta visando avaliar os efeitos da aplicação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) em diferentes doses nos atributos químicos do solo. Para isso foram propostos três estudos: a) ensaio de incubação visando avaliar a biodegradação da fração orgânica da CBCA; b) ensaios em colunas de solo em casa de vegetação com estrutura preservada com o objetivo de detectar possíveis alterações em água percolada, e sua possível implicação ecológica, em solos representativos da região de Jaboticabal- SP (Latossolo) e c) ensaio de campo em duas áreas sob Argissolo com cultivo de citros com diferentes manejos da CBCA (incorporado e sem incorporação na superfície). A CBCA foi caracterizada por meio de diferentes métodos físicos químicos. Foram avaliadas nos estudos o efeito de diferentes doses de CBCA (0, 5, 10, 20, 40 e 80 Mg ha⁻¹) quanto ao comportamento dos metais: tóxicos (Cr) e fitotóxicos (Zn, Cu, Mn e Ni); do semimetal (Si) e dos ânions (SO₄²⁻ e PO₄²⁻). Os resultados evidenciaram que a CBCA é rica em SiO₂ (82,2%) com predomínio de quartzo cristalino e em menor concentração silicato de potássio. A fração de mineralização de C em C-CO₂ foi menor do que 1,6 % em 182 dias de incubação. A taxa de mineralização do carbono adicionado pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar foi alterada em função da textura do solo sendo que a inibição da respiração da microflora do solo foi mais pronunciada no solo arenoso. A aplicação da CBCA não contribuiu para os teores totais e disponíveis de Mn, Cu, Zn, Cr ou Ni, não alterou o pH e não contribuiu para a elevação dos teores de Si disponível no Argissolo. A lixiviação acumulada dos cátions avaliados aumentou com a dose aplicada (com exceção do Cr e Ni, os quais não puderam ser detectados pelo método utilizado) e foram mais intensas quanto maior a quantidade de água percolada no perfil. Embora a aplicação de CBCA aumente a concentração de Ca, Mg e K no solo esta também promove a sua lixiviação provavelmente facilitada pela presença dos ânions acompanhantes sulfato e cloretos. A lixiviação acumulada em ordem decrescente nas 24 semanas do experimento foi Na>Zn>Ca>K>Mg>Cu>Mn. A aplicação da CBCA modificou o pH do Latossolo nas colunas e o teor de cálcio e magnésio aumentou de forma linear na camada superficial (0-10 cm), enquanto que os teores de K aumentaram linearmente até a profundidade de 30 cm. A aplicação de CBCA promoveu acréscimo linear do teor de Mn no Latossolo textura argilosa em todas as profundidades e pode-se observar efeito cúbico em relação aos teores de Cr para o Latossolo de textura arenosa com teores máximos na dose de 60 Mg ha⁻¹. Não foram observadas alterações dos teores de Ni, Zn e Cu em relação às doses aplicadas de CBCA no Latossolo das colunas indeformadas.

Palavras chave: metais pesados, biomassa herbácea, sílica cristalina, grupos funcionais de superfície.

SUGARCANE BAGASSE ASHES CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN SOIL

ABSTRACT - The increased use of sugarcane bagasse for electric energy production in the State of São Paulo has resulted in large amounts of ashes that requires its proper handling and disposal. The current target of this large-scale residue has been its use in sugarcane soil areas, though this method is not authorized by the country's environmental agencies or by the Ministry of Agriculture and the assessments about advantages or disadvantages of its application are scarce. This research was proposed to evaluate the effects of sugar bagasse ashes (SBA) application in different doses on chemical soil attributes. Three studies were proposed for this: a) The incubation test to evaluate the biodegradation of the organic fraction of the SBA; b) Tests in soil columns with preserved structure using completely randomized design with 3 replications in order to detect possible changes in water percolated, and its possible implication in vegetation ecological conditions on soils, representing the region of Jaboticabal-SP (Oxisol); and c) Field trial in two areas under Ultisol with citrus cultivation with different SBA managements (incorporated and surface application) through the randomized block designs with 5 repetitions. The SBA was characterized through different physical chemical methods, to identify their organic and inorganic fraction. Were evaluated in the studies the effect of different doses of SBA (0, 5, 10, 20, 40 and 80 Mg ha⁻¹) as regards the behavior of metals: toxic (Cr) and phytotoxic (Zn, Cu, Mn and Ni); the semimetal (Si) and anions (SO₄²⁻ and PO₄²⁻). The results showed that the SBA is rich in SiO₂ (82.2%) with predominance of crystalline quartz and potassium silicate in lower concentration. The mineralization fraction of C in C-CO₂ was less than 1.6% in 182 days of incubation and this indicated that the SBA contributes to increase the stocks of soil organic matter. The carbon mineralization rate added by sugarcane bagasse ashes has changed as a function of soil texture and the respiration inhibition of soil's microflora was more pronounced in the sandy soil. The application of SBA has not contributed to the total and available levels of Mn, Cu, Zn, Ni, Cr, did not change the pH and has not contributed to the elevation of Si "available" levels on Ultisol. The leaching of accumulated cations assessed increased with the dose applied (with the exception of Cr and Ni, which could not be measured by the method used) and were more intense, the greater the amount of water percolated in the profile. Although the application of SBA increase the concentration of Ca, Mg, K and Na in soil that also promotes its leaching, probably facilitated by the presence of accompanying anions, sulfates and chlorides. The accumulated leaching in descending order in the 24 weeks was Na>Zn>Ca>K>Mg>Cu>Mn. The application of SBA changed the Oxisol pH in the columns and the calcium and magnesium content increased linearly in the surface layer (0-10 cm), while K levels increased linearly up to the depth of 30 cm. The SBA application promoted a linear increase content of Mn in clayey soil and can be observed a cubic effect in relation to levels of Cr for the sandy soil with maximum levels at a dose of 60 Mg ha⁻¹ in all depths evaluated. Were not observed changes of Ni, Zn and Cu levels in the Oxisol undeformed columns about the SBA doses applied.

Key words: heavy metals, herbaceous biomass, crystalline silica, surface functional groups.

1. INTRODUÇÃO

A eletricidade é uma necessidade essencial de qualquer sociedade urbana e industrial e o crescimento em sua demanda durante as últimas décadas tem sido fenomenal e superado todas as projeções.

A matriz energética brasileira se destaca pela grande incidência de fontes renováveis. Segundo Jank (2010), nesta década, a participação do petróleo e derivados diminuiu de 45,5% em 2000 para 37,9% em 2009. Este autor cita que ao fim desse período, cerca de 18% da energia consumida no país já provinha de derivados da cana-de-açúcar.

A previsão do total de cana-de-açúcar para ser moída no Brasil na safra 2013/2014 é de 653,81 milhões de toneladas, com aumento de 11,0% em relação à safra 2012/13, que foi de 588,92 milhões de toneladas (CONAB, 2013). Na safra passada, não fosse à utilização do bagaço, principalmente para geração de energia, pelo menos 147 milhões de toneladas do resíduo estariam superlotando os pátios das usinas, já que, de cada tonelada de cana sobram 250 quilogramas de bagaço (CORDEIRO et al., 2009).

É fundamental ressaltar que, além de utilizado nas usinas e destilarias, o bagaço é empregado como combustível em outras indústrias, como substituto dos derivados de petróleo e da lenha. A indústria de alimentos e bebidas paulista, em especial a cítrica e da soja, são grandes consumidoras de bagaço, devido à proximidade de suas unidades de esmagamento com as regiões canavieiras, e pelo fato de sua sazonalidade coincidir com a safra da cana-de-açúcar (JANK, 2010).

Cerca de 95% de todo o bagaço de cana produzido no Brasil é queimado em caldeiras para geração de vapor (ANA, 2009). Após a queima deste subproduto sobram cinzas residuais cuja composição química revela a presença predominante de dióxido de silício (SiO_2) (CORDEIRO et al., 2009). Segundo Paula et al. (2008), o bagaço de cana-de-açúcar apresenta rendimento de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) de 10%, com teor de SiO_2 de 84%. Frias et al. (2007), argumentam que as CBCAs são minerais ferro alumino silicato com principais elementos da matriz, como, Si, Al e Fe, juntamente com quantidade significativa de carbono não queimado, Ca, Mg, K, P e S. Segundo estes autores em menor escala podem ser

encontrados nas cinzas a presença de metais pesados (MPs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), dioxinas e furanos.

A comercialização de cinzas volantes (que representa a fração de cinzas finas) como fertilizante na agricultura não é comum na maioria dos países, porque este resíduo pode conter elementos não essenciais (por exemplo: As, Cd, Cr, Se e Ba) que afetam negativamente as culturas e o solo. Ainda que o acúmulo de MPs no solo pareça ser pequeno, requer monitoramento em face ao uso repetitivo e em excesso de fertilizantes fosfatados, fungicidas, pesticidas e resíduos orgânicos e inorgânicos e também devido o solo ser a maneira mais fácil e barata para deposição de resíduos (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Do ponto de vista prático no Brasil, as cinzas geradas na combustão do bagaço de cana-de-açúcar têm sido lançadas em grandes depósitos e como substrato para compostagem junto à torta de filtro produzida nas indústrias sucroenergéticas, apesar de ser um material pobre em nutrientes minerais e de difícil degradação (CONAB, 2013). Tem também sido utilizada como elemento de correção da acidez do solo e como fertilizante sem uma investigação própria sobre o seu potencial em potássio e fósforo ou da presença de MPs (BRUNELLI; PISANI JR, 2006).

Segundo Vassilev et al. (2010), os problemas relacionados com a utilização de cinzas de biomassa ainda estão em fase inicial de investigação e precisam de maiores esclarecimentos. Por exemplo, não há dúvida de que as cinzas de biomassa contêm os nutrientes das plantas precursoras (compostos de Ca, Mg, Na, K e P) que podem ser reciclados de volta para o solo. Os autores argumentam que, parte destes compostos ocorre em formas acessíveis (biodisponíveis) nas cinzas. No entanto há indícios de que outra parte significativa destes nutrientes está presente como fase insolúvel em água (tais como a sílica, silicatos e fosfatos), enquanto outros oligoelementos perigosos são altamente móveis e são impurezas dos sais enriquecidos dispostos na superfície das partículas de cinzas.

Nos incêndios naturais e provocados, na queima de combustíveis fósseis, madeira e carvão, bem como na incineração de detritos, geralmente, ocorre combustão incompleta do material orgânico, o que leva à formação de uma série de compostos genericamente denominado carbono pirogênico. Esses compostos, pela sua recalcitrância, representa um importante reservatório de carbono estável, podendo mitigar o aumento da concentração atmosférica de CO₂, e também

desempenha importante papel na fertilidade dos solos, especialmente quando química e biologicamente alterados (CUNHA et al., 2009).

Lin et al. (2008), argumentam que a queima de resíduos agrícolas como bagaço de cana para aquecimento ou co-geração de eletricidade gera o dobro de compostos orgânicos carcinogênicos e mutagênicos do que o gerado pelo petróleo. Demirbas (2007) por sua vez cita que a queima da lignina contida nas matérias vegetais libera, em comparação com o carvão, quatro vezes mais MPs como Arsênio, Cádmio, Cromo, Mercúrio e Cobre. Vassilev et al. (2010), relatam que os MPs em cinzas de biomassa tendem a ocorrer em compostos muito mais móveis e perigosos do que em cinzas de carvão.

A adsorção individual e as características de mobilidade de MPs em solos são, obviamente, fundamentais para compreender o potencial perigo para a saúde humana por meio do cultivo de culturas (ALLOWAY, 1995), embora não tão vital na florestal. A adsorção de MPS varia de solo para solo e pode ser correlacionada com propriedades tais como: pH, CTC, matéria orgânica, argila silicatada e óxidos de Fe, Mn e Al (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

A adequação de cinzas como adsorvente para íons de metais pesados tem sido amplamente estudada por diversos autores (AYALA et al., 1998; BAYAT, 2002), mas há pouca contribuição sobre a capacidade de adsorção da CBCA. As propriedades de adsorção da CBCA parecem ser muito diferentes de outras cinzas (de biomassa lenhosa, por exemplo) devido o predomínio na sua composição de dióxido de silício (sílica) a qual apresenta na sua superfície grupos siloxanos (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH) que são responsáveis por sua reatividade química (RICOU-HOEFFER et al., 2000).

Imobilização Química consiste em minimizar a migração de metais pesados para a subsuperfície do solo. Essa técnica de remediação *in situ* é baseada na incorporação de agentes com potencial para complexação e/ou precipitação causando a imobilização química. Estes produtos ao serem aplicados aos solos irão reduzir a disponibilidade e mobilidade, desses elementos, através do aumento da adsorção específica na superfície das partículas e da precipitação na solução do solo (AMARAL SOBRINHO et al., 1998), dessa forma, reduzindo a sua toxicidade, sem, entretanto, reduzir a concentração no solo. Segundo Alcantara et al. (2006), a adição de carbonatos, óxidos, fosfatos e matéria orgânica, com essa finalidade, tem sido utilizada. Segundo Pandey & Singh (2010) cinzas alcalinas são eficazes na

imobilização de metais pesados embora esta eficácia possa variar dependendo da matéria prima (precursor) da cinza apresentada.

Neste contexto é necessário se estudar diferentes formas do uso da CBCA definindo seus efeitos sobre o solo. Diante do exposto, os objetivos gerais deste trabalho foram:

- Caracterizar física e quimicamente a CBCA visando o seu uso agrícola e avaliar aspectos ambientais quanto à lixiviação de íons.
- Avaliar os efeitos da aplicação de CBCA nos atributos do solo com dois métodos de aplicação na superfície incorporada e sem incorporação em experimentos de campo.

1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS; FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO; UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR; CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. **Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética**. Brasília: 288 p.: II. ANA, 2009.

ALCANTARA, A. M.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; OLIVEIRA, C.; MAZUR, N. Avaliação da estratégia de imobilização química em solos contaminados com zinco proveniente de lodo de esgoto. **EDAFOLOGÍA**, v. 13. (2), p. 103-116. 2006.

ALLOWAY, B. (ed.). **Heavy metals in soils**. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London. p. 283-312. 1995.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 22. p. 345-353, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N. M.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (ed.). **Química e mineralogia do solo parte II- aplicações**. Viçosa: SBCS, 2009.

AYALA, J. BLANCO, F.; GARCIA, P.; RODRIGUEZ, P.; SANCHO, J. Asturian fly ash as a heavy metals removal material. **Fuel** v.77. (11), p.1147-1154. 1998.

BAYAT, B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). **Journal of Hazardous Materials**. v 95(3), p. 251-273. 2002.

BRUNELLI, A. M. M. P.; PISANI JÚNIOR, R. Proposta de Disposição de Resíduo Gerado a partir da Queima do Bagaço de Cana em Caldeiras como Fonte de Nutriente e Corretivo do Solo. In: **Anais... CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL**, p. 30, 2006.

CONAB- Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira cana-de-açúcar, terceiro levantamento, janeiro/2013**. Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília: CONAB, 2013.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R., Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozalana em materiais cimentícios. **Química Nova**.v. 32 (1),p. 82-86. 2009.

CUNHA; T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M. MARTINETO, L.; SANTOS, G. A. O carbono pirogênico In: TEIXEIRA, W. G., et al., **As terras pretas de índio da amazônia**: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, p. 172-188, 2009.

DEMIRBAS, A. Combustion of biomass, in: **Energy Sources**, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, v. 29: p 549-561. 2007.

FRIAS, M.; E. VILLAR-COCINA, E.; VALENCIA-MORALES, E. Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. **Waste Management**. v. 27, p. 533–538, 2007.

JANK, M. S. Uma matriz de combustíveis para o Brasil. In coord. e org. SOUZA, E. L. L.; MACEDO, I. C. **Etanol e bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética**. São Paulo: Luc Projetos de Comunicação, 315 p. 2010.

LIN, J. X.; ZHAN, S. L.; FANG, M. H.; QUIAN, X. Q.; YANG, H. Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash. **J. Environ. Manage**.v. 87, p 193–200. 2008.

PANDEY, V. C.; SINGH, N. Impact of fly ash incorporation in soil systems, **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v.136, p.16–27. 2010.

PAULA, M. O. TINOCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2008.

RICOU-HOEFFER, P.; HEQUET, V.; LECUYER, I.; LE CLOIREC, P. Adsorption and stabilization of nickel ions on fly ash/lime mixing. **Water Science and Technology**. v. 42(5-6), p. 79-84. 2000.

VASSILEV, S. V. BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. In: **Fuel**, v.89: p.913-933. 2010.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CINZAS DE CARVÃO MINERAL E BIOMASSA FLORESTAL: SUA APLICAÇÃO NO SOLO E EFEITO NAS PLANTAS

Cinza é um produto sólido orgânico-inorgânico biogênico complexo gerado por processos antropogênicos (tecnológicos) ou naturais. A grande quantidade de pesquisas voltadas para a reciclagem de cinzas está relacionada aos milhões de toneladas produzidas pelos países que tem grande parte dos seus sistemas elétricos baseados na combustão do carvão mineral em centrais térmicas (Índia, China, Estados Unidos e Austrália, por exemplo) e em menor escala cinzas provenientes de biomassa florestal (China, Índia, Estados Unidos e Japão).

As pesquisas direcionadas ao aproveitamento das cinzas resultaram, principalmente, no emprego desse material na construção civil e na fabricação de cimento Portland pozolânico. No entanto, o uso industrial de cinzas da combustão de carvão mineral e biomassa florestal tem sido sempre muito menor que sua produção (LEANDRO, 2005).

Segundo Gupta e Ali (2000), Gupta e Sharma (2003) as cinzas também tem sido utilizadas como adsorventes para remover matéria prima ou produtos petroquímicos de águas residuais; para remover substâncias tóxicas que exalam odor de soluções aquosas residuais; para remover determinadas tinturas em águas de fabricas têxteis, e na eliminação de metais pesados de efluentes industriais (SRIVASTAVA, et al., 2006).

Cinzas segundo Rohde et al. (2006), podem ser classificadas em:

- a) Escórias: são as maiores partículas que ficam no fundo da fornalha, frequentemente misturadas com impurezas minerais, não são transportadas por arraste hidráulico;
- b) Cinzas de fundo (*bottom ash*): são partículas que se alojam no fundo da fornalha e são transportadas por arraste hidráulico;
- c) Cinzas leves ou Cinzas volantes (*Fly ash*): essas são constituídas de partículas extremamente finas, chega a ter uma forma granulométrica de 100% menor que

0,15 mm, isso faz com que possibilite o arrasto das mesmas com os próprios gases de combustão produzidos nas fornalhas.

Verificou-se repetidamente (VASSILEV et al., 2010) que cinzas apresentam uma grande diversidade e que sua composição é significativamente e altamente variável especialmente no que diz respeito aos componentes inorgânicos. As características químicas, físicas e mineralógicas das cinzas dependem de uma variedade de fatores, incluindo o tipo e composição da matéria prima combustível [carvão mineral ou vegetal, biomassa florestal, gramínea ou herbácea (tal como a cana-de-açúcar, por exemplo), biomassa agrícola, biomassa animal, biomassa de resíduos industriais, dentre outras]; as condições de combustão e a eficiência e os tipos de aparelho de controle de emissão (ADRIANO et al., 1980). Consequentemente, é difícil generalizar sobre a composição das cinzas ou ainda o seu comportamento no ambiente.

Vassilev et al. (2010), completa ainda que a composição da biomassa natural e consequentemente de suas cinzas, depende de vários fatores, nomeadamente: tipo de biomassa, espécies de plantas ou parte de plantas; processos de crescimento incluindo a capacidade de espécies de plantas para consumo extraírem compostos específicos da água, solo e ar; e o transporte e depósito dentro dos tecidos vegetais, condições de crescimento tais como a luz solar, a localização geográfica, o clima e estações; os tipos de solo e água, pH e nutrientes, próximas da borda da floresta, do mar ou em área poluída; idade das plantas, doses de fertilizantes e pesticidas utilizados, os quais são de grande importância para alguns elementos (Cl, K, N, P, S e certos elementos vestigiais); distância da planta da fonte de poluição, tais como estradas, cidades, fábricas e minas de minério; tempo e técnica de colheita, bem como as condições de transporte e armazenamento; materiais estranhos (poeira, sujeira, solo) que podem ser arrastados como inclusões da biomassa durante a colheita, transporte e manuseio, variação na fração de cinzas e tipo, mistura de diferentes tipos de biomassa, dentre outras.

As cinzas, não são inertes e podem mobilizar tanto metais da fração mineral, como compostos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), presentes na matéria orgânica das partículas não queimadas (PANDEY & SINGH, 2010). Adriano et al. (1980), citam que as cinzas volantes de carvão mineral (CVCM) são pobres em nitrogênio (devido sua oxidação em componentes gasosos durante o processo de combustão) e em fósforo solúvel em decorrência da presença excessiva de Fe e Al

presentes na composição química da cinza, os quais podem converter o P solúvel em compostos insolúveis que não são prontamente disponíveis às plantas. Em cinzas alcalinas o P pode estar associado ao cálcio formando compostos pouco solúveis (PAGE et al., 1979). O enxofre e o cloro no processo de combustão formam tanto compostos gasosos como sólidos, podendo surgir na CVCM sob a forma de sulfatos e cloretos, respectivamente (PITA, 2009).

Segundo Pandey e Singh (2010), o Al encontra-se principalmente ligados em estruturas de alumínio insolúvel (o que limita consideravelmente a sua toxicidade biológica) e os elementos traços estão concentrados nas menores partículas das CVCMs. Em alguns países é proibida a aplicação de cinzas volantes no solo devido aos altos teores de metais pesados e a capacidade de adsorção dos herbicidas aplicados minimizando sua eficiência (AUGUSTO et al., 2008).

Page et al. (1979), argumentam ainda que fatores que restringem a aplicação da CVCM no solo são a salinidade elevada e redução na solubilidade de alguns nutrientes pelo pH elevado de algumas cinzas.

O pH das cinzas de carvão mineral varia de 4,0 a 12,0 em função do teor de enxofre, mas na maioria dos países do mundo predominam cinzas alcalinas (RAM et al., 2010). Cinzas de carvão mineral são classificadas pela ASTM C618-99 como classe C (alto conteúdo de CaO, como encontrado no carvão sub-betuminoso ou lenhite) ou classe F (baixo teor de CaO, como encontrados em carvão betuminoso). A grande maioria das cinzas de carvão mineral da Austrália e Índia pertence à classe F e é produzida pela queima do antracite, carvão betuminoso e sub-betuminoso e tem menos que 10 % de CaO, enquanto que a queima da lenhite produz cinzas que pertencem à classe C, com até 15 % de CaO (RAM et al., 2006a; RAM et al., 2006b). Cinzas alcalinas ricas em Ca tem provado ser útil na agricultura para neutralização de solos ácidos (MISHRA et al., 1986a e 1986b), e para facilitar a revegetação de solos contaminados com metais pesados (PANDEY & SINGH, 2010).

Duas importantes propriedades das cinzas são: o seu pH elevado e o seu valor neutralizante (AUGUSTO et al., 2008;). O valor ou poder neutralizante (PN) ou equivalente em carbonato de cálcio (ECC) de um corretivo depende essencialmente do seu conteúdo em óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos e fosfatos (JACOBSON, 2000). Em relação aos metais pesados Zhang et al. (2001), citam que qualquer tipo de elemento vestigial aplicado com a cinza representa uma fração

adicional que posteriormente poderá vir a solubilizar-se e mobilizar-se para a solução do solo à medida que o pH diminui, sendo tanto maior essa fração quanto mais vezes se recorrer à neutralização da acidez utilizando a cinza.

Altas taxas de aplicação de cinzas volantes de carvão mineral (CVCM) no solo, segundo Turn et al. (2003), causam acúmulo de concentrações de As no tecido de gramíneas acima do nível considerado tóxico para ovinos ($3,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Segundo estes autores vários trabalhos citam, concentração tóxica de Se, B e Mo em forragem cultivada em solos tratados com CVCM.

Estudos em colunas de solo de Ghodrati et al. (1995), caracterizaram o lixiviado de um solo areia franca corrigido com seis doses de CVCM (0; 5; 10; 20; 30 e 40 p p⁻¹). Eles encontraram que os picos de concentração iniciais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn eram menores do que 1,0; 11,0; 16,0; 1,0 e 12,0 mg L^{-1} , respectivamente, mas reduziram-se a menos de 0,1 mg L^{-1} depois de terem sido coletados 25 mL do lixiviado. Neste mesmo estudo, a condutividade elétrica (CE) e as concentrações de boro (B) foram reduzidas, respectivamente para aproximadamente 3 mmho cm^{-1} e 5 mg L^{-1} , depois de ter sido aplicado 35 mL de água. Estes estudos sugerem que a incorporação de CVCM num solo arenoso, no qual se possa realizar lixiviamentos subsequentes resultaria na remoção de fitotóxicos da zona da raiz das plantas. Os autores também concluem que as concentrações de elementos traços nos lixiviados, enquanto inicialmente elevadas, declinaram rapidamente, não devendo ameaçar a água superficial e subterrânea dada à capacidade de adsorção natural de muitos solos.

Estudos de Adriano et al. (1982), evidenciaram que uma CVCM não intemperizada (recém-saída da unidade geradora e que não passou por processo de estabilização) alcalina (pH 12,4) foi misturada com um solo ácido (pH 4,8) e com outro neutro (pH 7,1) a uma taxa de 0; 2,5 e 5 p p⁻¹. Essa CVCM também foi intemperizada no laboratório, sendo usado além dela resíduo de esgoto. A aplicação das diferentes doses de cinzas fez diminuir a concentração de Cd no solo (o qual era proveniente do resíduo de esgoto) pelas plantas de sorgo devido ao aumento do pH do solo. Foi observado prejuízo às plantas por sal quando crescidas na cinza não intemperizada. A intemperização induzida pela carbonatação não somente manteve a capacidade tamponante do pH da cinza, como também reduziu os efeitos nocivos da salinidade. Grande aumento no pH do solo causado pela adição da cinza, juntamente com grande redução na absorção de Cd pelas plantas, indicou que a

utilização conjunta do resíduo de esgoto e da cinza alcalina pode proporcionar melhora em solos agrícolas. Os resultados do estudo de Adriano et al. (1982), sugerem que o efeito alcalinizante da adição de CVCM pode ser utilizado para reduzir a acumulação pelas plantas de elementos potencialmente tóxicos que tenham disponibilidade dependente do pH. Segundo Pandey & Singh (2010), a CVCM é um resíduo alcalino com alta capacidade de sorção o que torna os metais menos móveis no solo.

A cinza de biomassa é constituída, principalmente, por elementos minerais (nutrientes e não nutrientes) exportados pelas espécies lenhosas ou herbáceas, carbono não queimado e partículas de solo que entram nas caldeiras juntamente com a biomassa (ZHANG et al., 2001).

A cinza de biomassa florestal (CBF) possui em sua composição química elementos capazes de neutralizar a acidez do solo (SANTOS et al., 1995). Darolt et al., (1993) complementa que a cinza possui efeito fertilizante e corretivo do solo, cujos efeitos podem diferir dependendo do tipo de solo. Para Santos et al. (1995), o efeito benéfico da CBF usada como fertilizante de base no plantio da cultura e, principalmente, como fertilizante de cobertura, é resultado do modo mais equilibrado e da forma mais lenta de solubilização dos macro e micronutrientes.

Pesquisa de Osaki & Darolt (1991), foi realizada com o objetivo de estudar a qualidade de cinzas florestais da região metropolitana de Curitiba - PR para uso como adubos e corretivos. As espécies avaliadas foram bracatinga, eucalipto e pinheiro. Os resultados evidenciaram que em 40% das amostras predominaram teores entre 20 a 25% de CaO, enquanto que para MgO em 60% das amostras predominaram teores em torno de 10%. Observou-se grande variação nos teores de poder relativo de neutralização total (P.R.N.T.) calculados; o valor médio foi de 43%, tendo um máximo de 75%. Nas amostras destas CBFs os teores médios de Cu, Zn, Fe e Mn, expressos em ppm foram, respectivamente, de 120; 161; 4.300 e 6.100. As cinzas de eucalipto foram ricas em P e Ca, enquanto as de bracatinga foram mais ricas em K. Comparativamente com o calcário, os valores de P.R.N.T. da cinza ficaram abaixo em função da menor eficiência relativa da cinza.

Vance (1996) calculou a partir de 18 amostras diferentes de cinzas de biomassa lenhosa o equivalente de carbonato de cálcio (ECC) que variou entre 13,2% e 92,4%, com uma média de 48,1%. Valores de alcalinidade díspares como os encontrados em Vance (1996) podem resultar de diferenças na temperatura de

combustão ou até mesmo no período de armazenamento (DEMEYER et al., 2001). Com base no exposto, pode-se concluir que a aplicação de cinza de biomassa florestal, em solos agrícolas, é uma forma de reposição dos nutrientes exportados do solo pelas culturas (RAIJ et al., 1997). Segundo este autor a utilização de cinza de biomassa florestal reduz a necessidade do uso de fertilizantes químicos, contribuindo para a redução da acidificação do solo e aumento do suprimento de cálcio. No entanto, antes de ser utilizada como corretivo, é importante realizar a análise química para conhecer a quantidade de nutrientes nela contida e seu potencial corretivo, pois a concentração de nutrientes varia de acordo com o tipo de material vegetal queimado (PITA, 2009).

2.2 QUEIMA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM CALDEIRAS E A GERAÇÃO DE CINZAS E ENERGIA ELÉTRICA

Cerca de 20 milhões de hectares de cana-de-açúcar são cultivados em todo o mundo. Por ser uma lavoura tropical, é cultivada principalmente na América Latina, Índia e Extremo Oriente. Brasil, Índia, China, Tailândia e Paquistão cultivam mais de um milhão de ha, sendo que a área no Brasil aumentou 40% na última década (CONAB, 2011) e conseqüentemente a geração de bagaço e cinzas.

O Brasil possuía 434 usinas e destilarias de álcool cadastrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) em 2011. O estado de São Paulo concentra a maioria de unidades de produção, com 199 delas. Em segundo lugar vem Minas Gerais, com 43, seguido de Goiás, com 33, e do Paraná, com 31. Toda a energia necessária na fabricação de açúcar e etanol é proveniente da queima do bagaço em fornalhas que aquecem caldeiras, que geram vapor na sua maioria a uma pressão de 22 bar e temperatura de 300°C (ANA, 2009).

A grande demanda por excedentes de energia elétrica tem levado as usinas a optarem pela geração de vapor em alta pressão (em torno de 65 bar) e temperatura (entre 480 e 515°C), havendo estudos para se implantar caldeiras com pressão superior (até 90 a 105 bar) (TEIXEIRA et al., 2008).

Um fato apurado por vários autores reside na maior volatilização dos elementos da cinza com temperaturas crescentes de incineração (CORDEIRO et al.,

2006, FRIAS et al., 2007, PAYA et al., 2002). De acordo com a literatura, a temperatura de combustão de resíduos agrícolas é responsável pela maior ou menor sublimação dos componentes químicos de sua composição e determina o surgimento de fases amorfas ou cristalinas da sílica presente nas cinzas (TASHIMA, 2006). É importante esclarecer que a sílica cristalina, em estado puro, pode apresentar-se sob diferentes fases polimórficas. Os polimorfismos mais importantes são quartzo, tridimita e cristobalita. (DEER et al., 1992).

Morales et al. (2009), citam que além de influenciar no grau de cristalinidade da sílica na CBCA, as condições de queima também afetam a área de superfície específica das partículas, propriedade com estreita relação com a reatividade da cinza. A areia (quartzo), oriunda da lavoura, pode contribuir com o teor de sílica na composição da cinza, quando não é removida totalmente através do processo de lavagem da cana-de-açúcar (SOARES, 2010). Esta areia é facilmente identificada nas operações de limpeza das caldeiras, onde ocorre a combustão. Dias chuvosos podem contribuir com o aumento dos teores de areia (sílica em forma de quartzo) na composição da CBCA como também, a poeira em período de seca.

Os sólidos minerais dependem dos processos de colheita e transporte da cana, bem como, da existência e dos tipos de sistemas de lavagem da cana na indústria (ANA, 2009). Com o aumento da colheita mecanizada, e conseqüente redução da utilização de água de lavagem na cana, maior quantidade desses sólidos vêm sendo admitida nas caldeiras.

As características das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar são algo distinta das oriundas de outras biomassas de origem vegetal. Tomando como referência os dados da Tabela 2.1, constata-se que o silício é o elemento mineral dominante na cinza da queima do bagaço, representando, nas nove amostras, valores superiores a 59%. Os restantes elementos possuem proporções variáveis, mas de um modo geral surge por ordem decrescente o ferro, alumínio, cálcio, magnésio e o potássio como elementos mais importantes.

É importante destacar as variações dos valores de perda ao fogo (0,34 a 19,38%) que são função das condições de queima e do sistema de tratamento de águas de fuligem utilizado. O tipo de incinerador (ou caldeira) influi na quantidade de carbono orgânico final, sendo que os mais eficientes, como os de leito fluidizado ou caldeiras de alta eficiência (pressão de até 100 bar e temperatura de vapor > que 500° C), deixam pouca quantidade de carbono orgânico não queimado, enquanto

Tabela 2.1 – Composição química da CBCA por espectroscopia de fluorescência de raios-X apresentada por diversos autores em diferentes pesquisas.

Composto químico (%)	Autor, ano								
	Paula et al., (2009)	Paya et al., (2009)	Cordeiro et al., (2009)	Frias et al., (2007)	Silveira (2010)	Lima et al., (2009) *CBC-J	Lima et al., (2009) *CBC-I	Lima et al., (2009) *CBC-B	Lima et al., (2009) *CBC-A
SiO ₂	83,7	59,87	60,97	70,2	62,58	88,2	96,2	62,7	93,5
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	6,6	26,45	0,18	4,02	11,63	7,4	1,9	13,3	3,8
K ₂ O+Na ₂ O	6,1	1,48	9,72	3,55	2,62	1,4	0,3	1,9	0,8
CaO	1,2	3,36	5,97	12,2	1,13	0,6	0,1	0,9	0,4
MgO	----	1,87	8,65	1,95	1,14	0,4	<0,1	0,6	0,3
SO ₃	0,7	1,03	-----	4,1	---	<0,1	0,1	0,2	<0,1
P ₂ O ₅	-----	-----	8,34	1,4	----	0,4	0,1	0,7	0,2
P. F.	5,00	0,63	5,7	1,81	19,38	0,35	1,04	16,28	0,34

P.F.= Perda ao fogo; *; CBC-B: cinza coletada na Usina Da Barra em Barra Bonita; CBC-A: cinza coletada na Usina Tamoio, em Araraquara; CBC-J: cinza coletada na Usina Diamante em Jau; CBC-I: cinza coletada na Usina Da Serra, em Ibaté.

que os sistemas mais antigos, como os incineradores de grelha ou caldeiras de baixa eficiência (pressão de 21 bar e temperatura de vapor de 300° C) podem deixar entre 5 a 30% de carbono orgânico não incinerado (ANA, 2009).

Normalmente o teor em silício nas cinzas de biomassa de gramíneas é muito superior ao que se observa na maioria das restantes espécies vegetais (Figura 2.1) (JENKINS et al., 1998). Segundo estes autores a composição das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz é similar à composição do vidro comum.

Ainda segundo estes autores, comparativamente às cinzas de biomassa lenhosa, o potássio e o cloro surgem em maiores concentrações nas cinzas de biomassa herbácea. Segundo Obernberger et al. (1997), a concentração de cálcio difere fortemente entre as cinzas destes dois tipos de biomassa, estando presente em maior quantidade nas de biomassa lenhosa. Estes autores verificaram ainda que a concentração de metais pesados é mais elevada nas cinzas de biomassa lenhosa que nas de palhas de gramínea, isto devido ao longo período de crescimento das espécies lenhosas que resulta numa maior acumulação destes elementos. Aparentemente a presença de íons ácidos na cinza é uma das causas para a redução do seu valor de ECC (PITA, 2009). A presença de íons como o sulfato, nitrato ou cloreto diminuem o poder alcalinizante das cinzas, pois substituem os vulgares ânions alcalinizantes (O²⁻, OH⁻, CO₃²⁻) (HANSEN et al., 2001). Segundo estes autores esta é uma situação comum nas cinzas volantes de gramíneas onde o

pH pode baixar até 5,9. O alumínio e ferro existentes na cinza também podem contribuir para a redução do ECC, visto que ao dissolverem-se irão formar hidróxidos insolúveis. (ZHANG et al., 2002).

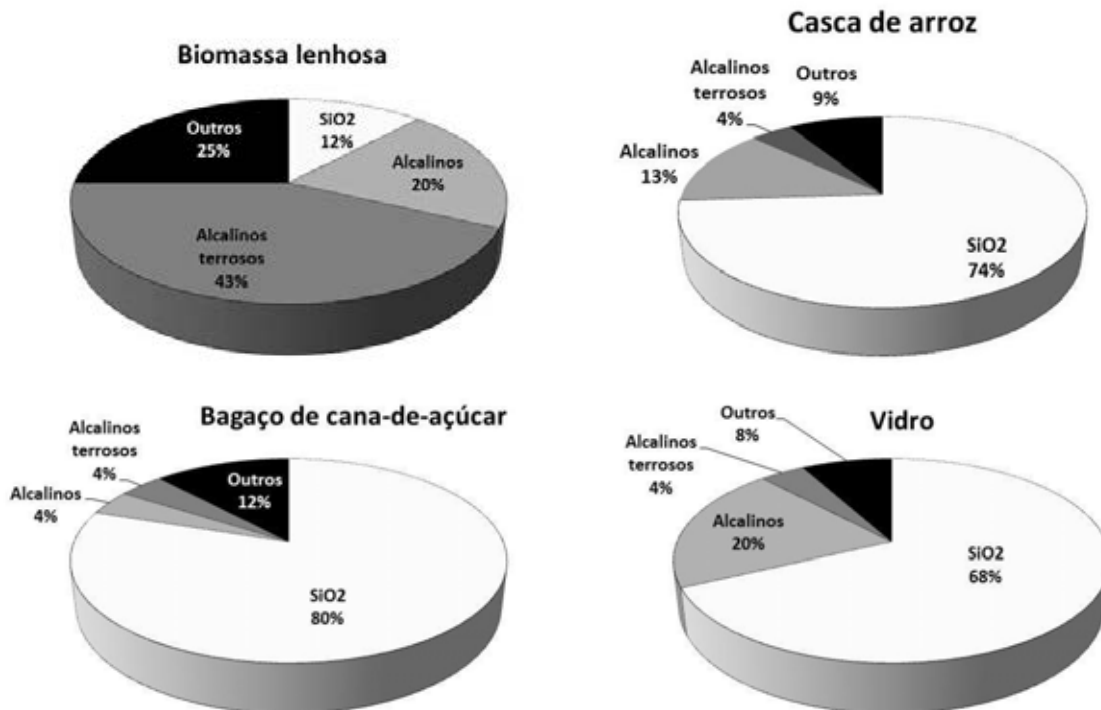


Figura 2.1 – Composição inorgânica de biomassas que sofreram combustão: a) biomassa lenhosa, b) casca de arroz, c) bagaço de cana-de-açúcar; comparados com d) o vidro comum. Fonte: modificado de Jenkis et al., (1998).

No Brasil, assim como na Indonésia, os dois tipos de CBCA (*fly ash* e *boiler ash*) normalmente são misturadas e utilizadas no campo para adubação orgânica nas lavouras de cana apesar de terem poucos nutrientes e contribuírem muitas vezes para o aumento da acidez do solo (TEIXEIRA et al., 2008).

2.3 SISTEMAS DE LIMPEZA DE FULIGEM E TRATAMENTO DOS DESPEJOS

Estudos realizados pela COOPERSUCAR (1983) indicam que na utilização do bagaço como combustível é produzido material particulado da ordem de 2,2 a 3,6 Kg/ ton. cana em matéria seca. Deste total, aproximadamente 20% depositam-se nas fornalhas, cinzeiros e salões das caldeiras e o restante é arrastado com os gases para a atmosfera (*fly ash*).

Com a aprovação da Resolução CONAMA 382 em 26/12/2006, as caldeiras licenciadas após esta data devem atender parâmetros de emissão de óxidos de nitrogênio (NOx), de enxofre (SOx) e de material particulado (MaP), que está associado ao residual de cinzas volantes ou fuligens. Os equipamentos mais eficientes para o controle da emissão atmosférica são os retentores de fuligem via úmida sendo preteridos aos sistemas multiciclones (via seca) por não terem eficiência para o atendimento do padrão de emissão de MaP.

Nos sistemas via úmida (lavadores de gases), a limpeza dos gases e dos cinzeiros da caldeira deve ser feita com água limpa. No caso de uma operação em circuito fechado, a água de lavagem, após passar pelas caldeiras, deve seguir para um sistema de tratamento (Figura 2.2), para separação do material sólido (cinzas) que foi removido dos gases e dos cinzeiros a fim de permitir o seu reciclo (ANA, 2009).

O tratamento do material sólido em suspensão do lavador de gases pode ser realizado em caixas de areia (similar às de lavagem de cana) ou por equipamentos mais compactos como os decantadores/flotadores de fuligem (Figura 2.2 e 2.3).

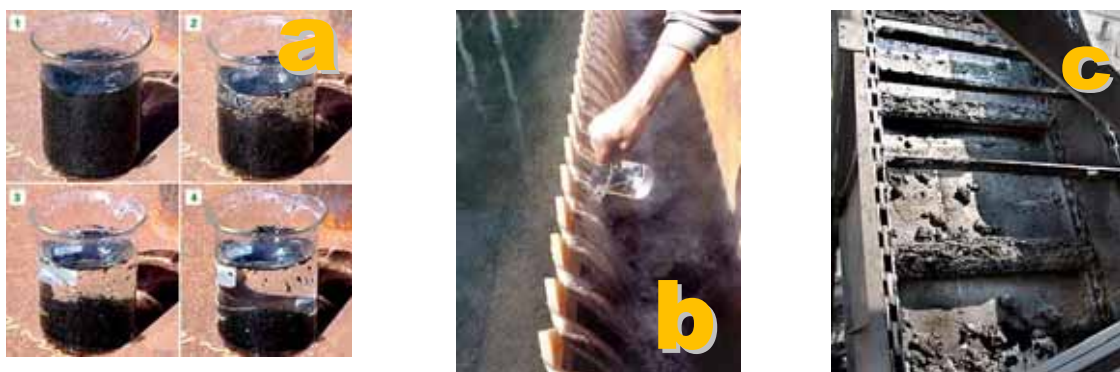


Figura 2.2 – Etapas do processo de remoção de sólidos (cinzas + fuligem): (a) decantação da fuligem como ocorre no interior do sistema de tratamento. (b) Água limpa na saída da célula de decantação e (c) Fuligem e sólidos da água de lavagem de gases retirada por peneiras.

Fonte: Disponível em: <<http://www.engenhonovo.com.br>>, 2012.

Nestes equipamentos se utilizam polieletrólitos para auxiliar a coagulação/decantação dos sólidos (poliacrilamida, por exemplo), sendo o lodo recolhido por bombas ou roscas transportadoras, encaminhando-o para uma prensa que diminuirá a perda de água no processo de tratamento, e otimizará o transporte deste resíduo para a lavoura.



Figura 2.3 – Nas usinas a água suja dos lavadores de gases pode seguir para um decantador (a) onde em seu fundo sai o lodo (cinzas+ fuligem). A Figura 3b apresenta um sistema completo de tratamento de água de fuligem e a saída das cinzas geradas em moegas as quais são dispostas em caminhões para serem transportadas para as lavouras de cana.

Fonte: Disponível em: <<http://www.engenhonovo.com.br>>. 2012.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL EM QUE SÃO GERADAS AS CINZAS

As CBCAs foram coletadas em indústria sucroenergética do município de Ariranha- SP a qual possui cinco caldeiras aquatubulares com queima em suspensão sendo 2 de baixa, 2 de média e 1 de alta pressão de trabalho; sendo de 21, 30 e 65 Kgf cm⁻² de pressão respectivamente. Segundo dados das companhias, a temperatura de queima varia conforme o teor de umidade do bagaço, cerca de 500°C a 700°C para 50% de umidade. Pode-se observar que a queima do bagaço nas caldeiras não ocorre de forma controlada.

Esta indústria tem duas linhas de produção: uma que utiliza cana inteira na qual a produção de vapor conta com as caldeiras de baixa e média pressão e outra que utiliza a cana picada em que a queima do bagaço é feita em caldeira de alta pressão em processo de cogeração de energia (Figura 2.4a).

A cana inteira pode ser lavada com água, já a cana picada é limpa com sopragem de ar (limpeza a seco) para a retirada das impurezas vegetais. A cana inteira colhida manualmente após a queima da palha é amontoada em “ruas”, sendo, daí carregada com máquinas, ocasião em que terra é trazida junto neste processo mecânico de carregamento. Quando a colheita é mecanizada, no corte da base da cana há eventualmente o arranque de raízes que trazem terra agregada, sendo parte soprada pela colheitadeira para o terreno e parte carregada junto com a cana. Assim, a cana inteira, colhida manualmente, e a cana picada, colhida com máquinas, vêm acompanhadas de terra.

O valor da variação média anual das impurezas minerais em porcentagem de peso de cana situa-se em torno de 1% e a faixa varia de 0,14 a 3,21% (ANA, 2009) dependendo da época da colheita (com chuvas, a impureza mineral é maior, a indústria sucroenergética desta pesquisa apresenta um aumento significativo das impurezas minerais nos meses chuvosos de novembro e dezembro), do tipo de solo (se argiloso ou arenoso) e tipo de procedimentos utilizados na colheita. Vale a pena ressaltar que a indústria sucroenergética desta pesquisa está localizada em região em que predominam Argissolos (de textura arenosa na camada superficial) o que pode contribuir para o maior percentual de quartzo (sílica) na composição química da CBCA.

Na indústria sucroenergética pode-se distinguir duas frações de cinzas independentemente da tecnologia de combustão utilizada: cinzas pesadas ou de fundo (*botton ash*) e cinzas leves ou volantes (*fly ash*) (ROHDE et al., 2006). As cinzas de fundo são resíduos sólidos de granulometria maior que as cinzas e são geradas nas fornalhas das caldeiras aquatubulares com queima em suspensão. São retiradas por meio de grelhas rotativas do tipo “*pin hole*” em que a retirada das cinzas é constante e feita a seco (Figura 2.4b).

A parte mais leve dos sólidos residuais (cinzas leves ou volantes + fuligem) é arrastada junto aos gases de exaustão e retirada por lavadores de gases que utilizam um circuito fechado de água. A água da lavagem (efluente) é encaminhada para uma peneira rotativa, onde parte das partículas sólidas (cinzas volantes + fuligem) é retirada. Após esse processo o efluente é encaminhado para um decantador, onde são adicionados cal e polieletrólito (poliacrilamida) para a coagulação das partículas e o lodo gerado (cinzas mais finas + fuligem) é encaminhado para as moegas.

A água de lavagem depois de limpa retorna ao processo de lavagem de gases e as cinzas da grelha, da peneira e do decantador são transportadas juntas por caminhões basculantes para a lavoura. O lodo úmido (cinzas + fuligem) sai a uma temperatura próxima de 80° C dos lavadores de gases e a cinza de fundo disposta seca nas grelhas rotativas em temperatura em torno de 200 a 300° C.

A cinza pesada, de fundo de grelha, é colhida automaticamente por uma esteira e se junta ao lodo (cinza leve + fuligem), proveniente da lavagem dos gases das chaminés. Os dois tipos de cinzas (úmida e seca) se juntam em um único duto, são recolhidas por caminhões e levadas para a lavoura.

2.5 BIOMASSAS, PROCESSOS TERMOQUÍMICOS E CARBONO PIROGÊNICO

Fontes de biomassa, como resíduos agrícolas, são precursores muito bons para a produção de combustíveis novos e renováveis e são alternativas importantes para os combustíveis fósseis convencionais (CONAB, 2011). A recuperação de energia a partir destes resíduos sólidos tem se concentrado em processos termoquímicos como a combustão direta (das indústrias sucroenergéticas), gaseificação e pirólise (decomposição térmica na ausência de oxigênio).

Idealmente, no processo de combustão deveria ocorrer a reação indicada abaixo (SPOKAS, 2010), a qual corresponde à combustão completa de um combustível orgânico arbitrário.



Na prática, é possível encontrar compostos orgânicos que não sofreram combustão (JENKINS et al., 1998) ou novos compostos provenientes de combustão parcial. Uma combustão incompleta traduz-se no aparecimento de PIC (produtos de combustão incompleta), VOC (compostos orgânicos voláteis), CO, NO, etc.

Uma das características mais importantes e comuns a todos os metais é que, tal como na natureza, também no processo termoquímico eles não se destroem nem se formam. A quantidade total de metais que entra na câmara de combustão é

apenas redistribuída nos efluentes do processo, ou seja, nos sólidos (escórias), nos gases e nos efluentes líquidos (sistema de tratamento de água de fuligem).

Enquanto a combustão (ou seja, a queima na presença de oxigênio (ar)) permite reter, nas cinzas, apenas 2 a 3% do carbono inicialmente contido na biomassa, a pirólise aumenta este teor para mais de 50% (MADARI et al., 2009). Segundo estes autores, na combustão incompleta da biomassa, como no procedimento da produção de biomassa carbonizada ou em diferentes processos de pirólise, forma-se uma série de compostos genericamente denominados de carbono pirogênico.

A presença de estruturas orgânicas internas semelhantes a do grafite contribui para que o carbono pirogênico tenha sua recalcitrância mantida por um maior período de tempo. Contudo, sua degradação no solo pode ser acelerada por ação de fungos saprofíticos (REZENDE et al., 2011), de maneira que os filamentos da microfauna oxidam e dissolvem as partículas do carvão, formando anéis aromáticos condensados que podem ser detectados no carbono orgânico dissolvido do solo.

Segundo González-Pérez et al. (2004), carbono pirogênico pode ser entendido como “um contínuo entre materiais de plantas parcialmente carbonizadas, tais como carvão e material gráfitico e partículas de fuligens condensadas na fase gasosa” (Figura 2.5 e 2.6).

	Biomassa levemente queimada	Carvão vegetal	Carvão	Fuligem	Grafite
Origem	Pirogenica				Geológica
T de formação	Baixa	→		Alta	Alta T e P
Tamanho	mm e maiores	mm a submicro		submicro	
Fase de formação	Fase residual sólida			Fase gasosa condensada	
Reservatório					
Inicial	Solo		Solo e atmosfera		
Reatividade	Alta	←		Baixa	Baixa
O/C	Alta	←		Baixa	Baixa

Figura 2.5 – Relação entre o contínuo de produtos de combustão, que se estende da lábil e levemente queimada biomassa aos altamente refratários fuligem e grafite e os seus principais fatores de formação e deslocamento.

Fonte: Spokas, 2010.

Nessa definição é importante acrescentar, como precursores do carbono pirogênico, todos os materiais orgânicos, sintéticos ou naturais; por conseguinte, tanto carvão, grafite e fuligem de materiais carbonáceos são considerados como carbono pirogênico, sendo essa uma forma altamente recalcitrante de carbono orgânico e, assim, embora sofra alguma degradação nos solos (CUNHA et al., 2009) e no ambiente, sua incorporação neste é de suma importância para o sequestro de carbono.

Segundo Spokas (2010), o carbono pirogênico pode ser formado por 2 caminhos fundamentalmente distintos: resíduos sólidos de carbonização direta do material vegetal são denominados *char-BC*, enquanto que a parte fuliginosa (*soot-BC*) é forma da via de recondensação de partículas voláteis. Este autor discute que a distinção entre suas partículas é resultante das diferenças em suas propriedades químicas e físicas, tais como o tamanho de partícula, temperatura de formação, morfologia, grau de aromaticidade, área superficial, densidade, proporção molar de carbono/hidrogênio (C/H) e razão molar carbono oxigênio (C/O).

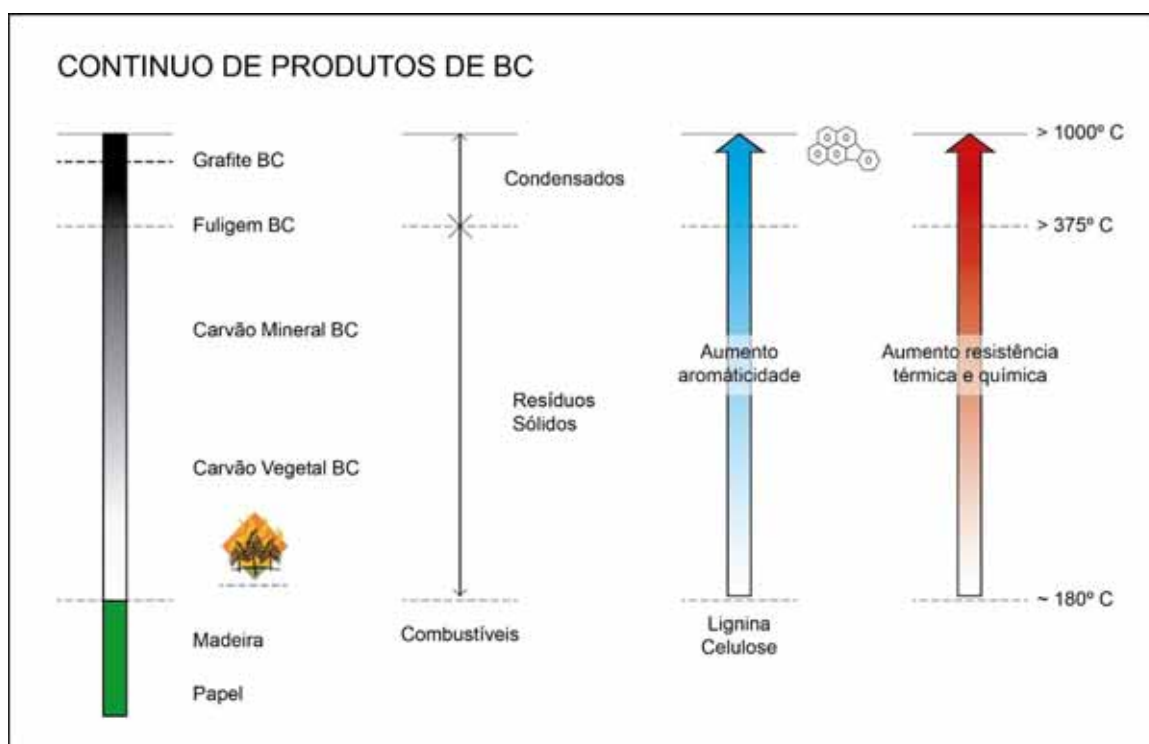


Figura 2.6 – Características de resistência do carbono pirogênico também chamado de carbono negro (Black carbon= BC).

Fonte: Spokas, 2010.

Materiais carbonizados, especialmente o carbono pirogênico, são recalcitrantes contra a degradação química e biológica (REZENDE et al., 2011), o que dificultaria a formação de novas substâncias a partir desses materiais. Entretanto, Kumada (1983) e Haumaier & Zech (1995) não concordam com essa afirmativa e reportaram a possível formação de substâncias húmicas a partir de materiais carbonizados. Kumada (1983) reportou que resíduos de plantas queimadas favorecem a formação de ácidos húmicos por oxidação química.

Glaser et al. (2000), afirmaram que a lenta oxidação de cadeias laterais do carbono pirogênico cria grupos carboxílicos que aumentam a CTC e mantêm a estabilidade da matéria orgânica do solo, além de formar complexos órgão-minerais (Figura 2.7). Altos conteúdos de material orgânico recalcitrante encontrado em solos antrópicos (ZECH et al., 1990) podem ser atribuídos à utilização de resíduos de combustão e até mesmo ao uso de cinzas como fertilizantes.

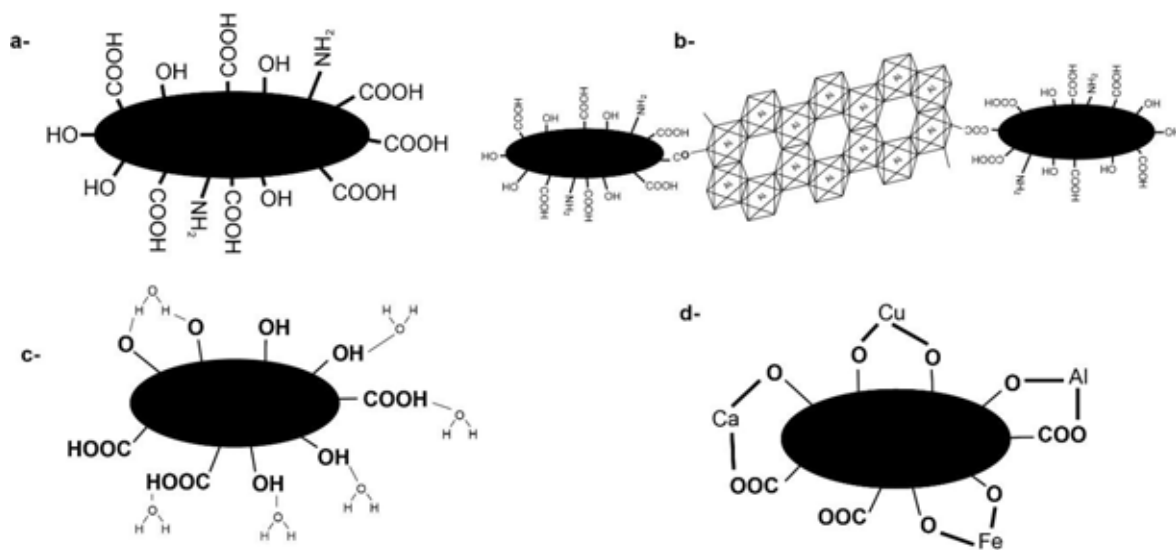


Figura 2.7 – Esquematização do carbono pirogênico com estrutura interna inerte e estrutura periférica funcionalizada (A), estruturando o solo (B), retendo água (C), Coordenando íons metálicos nutrientes- ou tóxicos- para as plantas (D).

Fonte: REZENDE et al., (2011).

As propriedades que determinam funções e transformações dos ácidos húmicos nos solos são estabilidade, reatividade e suscetibilidade a mineralização. A estabilidade é determinada por estruturas aromáticas e hidrofóbicas; a reatividade química deve-se a concentração de grupos ácidos nas superfícies moleculares; a

susceptibilidade a mineralização depende das quantidades de estruturas alifáticas hidrofílicas nas associações moleculares dos ácidos húmicos (MADARI et al., 2009).

Lima (2004) retrata a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) como sendo intrínseca a formação de material fuliginoso, onde a primeira etapa para a produção de fuligem é a formação das primeiras espécies aromáticas e de hidrocarbonetos alifáticos. A variedade de HPAs formados vai depender das condições existentes no momento da queima e estes participam ativamente como precursores moleculares da fuligem em seu processo de nucleação como é exemplificado na Figura 2.8.

Uma correlação inversa pode ser observada entre as concentrações de HPAs e fuligem durante o processo de combustão, com o decréscimo das concentrações de HPAs à medida que há formação de fuligem (LIMA, 2004).

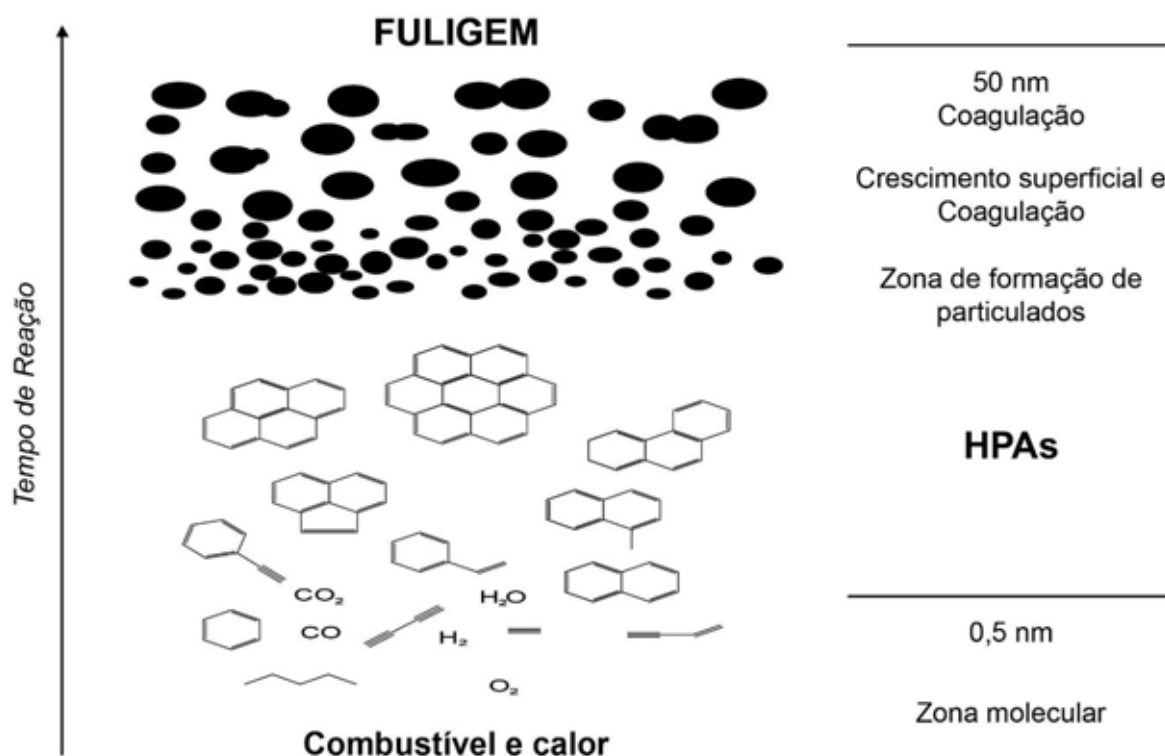


Figura 2.8 – Formação de HPAs por diferentes rotas e posterior formação de fuligem durante o processo de combustão. Fonte: Lima, 2004.

Segundo Cunha et al. (2009), o termo carvão é usado para descrever uma grande variedade de materiais orgânicos de coloração preta e altamente aromáticos formados durante a combustão, mas que não precisam ter a estrutura grafítica. A formação da fuligem é fundamentalmente diferente do carvão. A fuligem forma-se

durante a queima, pela condensação de pequenas partículas voláteis na fase gasosa, que são recombinadas por reações de radicais livres, formando estruturas aromáticas condensadas com diferentes números de anéis. O resultado dessas reações é uma variedade de compostos, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e materiais altamente grafitizados (SCHMIDT & NOACK, 2000).

2.6 GRUPOS FUNCIONAIS DE SUPERFÍCIE DE MATERIAIS DERIVADOS DE CARBONO PIROGÊNICO

A complexa e heterogênea composição química do carbono pirogênico estende-se a sua superfície química, o que por sua vez explica a forma como este material interage com uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos no meio ambiente (BOEHM, 2002). A quebra e o rearranjo das ligações químicas na biomassa durante o processo termoquímico resultam na formação de vários grupos funcionais (Figura 2.9) (hidroxil-OH, amina-NH₂, cetona-OR, ester-(C=C)OR, nitro-NO₂, aldeído-(C=O)H, carboxil-(C=O)OH), ocorrendo predominantemente na superfície externa e na superfície dos poros (BOURKE et al., 2007). Estes grupos funcionais (Figura 2.10) fazem com que a superfície da matriz carbonácea se torne quimicamente reativa, afetando as propriedades adsorventes.

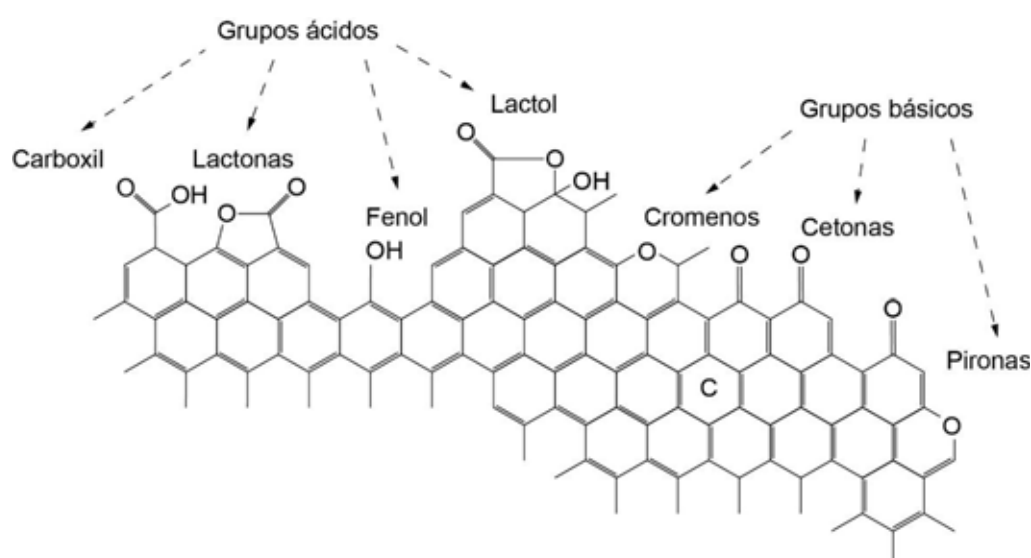


Figura 2.9 – Grupos funcionais ácidos e básicos de superfície do carbono pirogênico. Fonte: Montes Moran, 2004.

Segundo Moreno-Castilla (2004), além da estrutura física e porosa (descritas pela área superficial específica e porosidade), a capacidade de adsorção de um dado material carbonizado é influenciada fortemente pela natureza química de superfície. A química da superfície determina o caráter ácido-base dos materiais carbonizados, e é governada pela quantidade de cinzas e heteroátomos incorporados na matriz carbônica (BOEHM, 2002). A matéria mineral do adsorvente tem por regra geral um efeito deletério sobre o processo de adsorção já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (MORENO-CASTILLA, 2004).

Os métodos para determinação dos grupos funcionais encontrados na superfície da biomassa carbonizada incluem: técnicas titulométricas (titulação de Boehm), espectrometria de infravermelho (NIR ou FTIR), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de C^{13}), medidas eletrocinéticas, análises termogravimétricas, entre outras (BOEHM, 2002).

Sob o entender de Moreno Castilla (2004), os ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres tornam a biomassa carbonizada mais hidrofílica e ácida, diminuindo o valor do pH e o valor do ponto de carga zero. Por outro lado, o grupo cetona e os éteres podem ser responsáveis pelas propriedades básicas da superfície de um biocarvão, juntamente com as pironas e os cromenos (Figura 2.9).

Estabilização de metais pesados em solos com aplicação de materiais carbonizados pode envolver diversos mecanismos com a participação dos grupos funcionais de superfície como ilustrado na Figura 2.10.

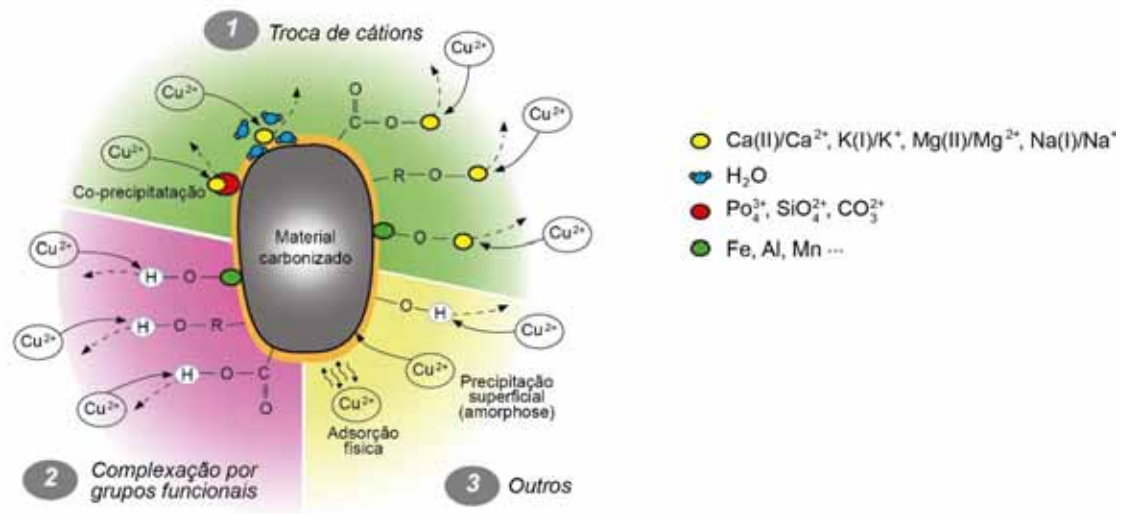


Figura 2.10 – Ilustração esquemática dos possíveis mecanismos de imobilização do metal pesado Cu em material carbonizado adaptado de Lu et al., (2012).

2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C.; WEBER, J.; BOLAN, N. S.; PARAMAVISAN, S.; KOO, BOM-JUN; SAJWAN, K. S. Effects of high rates of coal fly ash on soil, turfgrass, and groundwater quality. **Water Air Soil Pollut-** v. 139, p. 365–385. 1980.

ADRIANO, D.C. Cadmium availability to sundangrass grown on soil amended with sewage sludge and fly ash. **Journal of Environmental Quality**. v. 11, n. 2, p. 197-203. 1982.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS; FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO; UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR; CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. **Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética**. 288 p. Brasília: Il. ANA, 2009.

ASTM C618-99. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as mineral admixture in concrete. **ASTM International**. 10-Jun-3 p. 1999.

AUGUSTO, L, BAKKER, M. R., MEREDIEU, C., Wood ash applications to temperate forest ecosystems – Potential benefits and drawbacks. **Plant Soil**. v. 206, p. 181-198. 2008.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**. p. 145-149. 2002.

BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K.; NUNOURA, T.; ANTAL, M. J. JR. Do all carbonized charcoals have the same structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 46, p. 5954-5970. 2007.

CONAB- Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira cana-de-açúcar, terceiro levantamento, janeiro/2011**. Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília: CONAB, 2011.

CORDEIRO, G. C., **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 445 f. 2006. Tese (doutorado) em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

CUNHA; T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M. MARTINETO, L.; SANTOS, G. A. O carbono pirogênico In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E. LIMA, E. N. **As terras pretas de índio da amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, p. 172-188, 2009.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas—uma introdução**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1992.

DEMEYER, A.; NKANA, J. C. V.; VERLOO, M. G. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource Technology**. v. 77, p. 287-295. 2001.

FRIAS, M.; E. VILLAR-COCINA, E.; VALENCIA-MORALES, E. Characterization of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. **Waste Management**. v. 27, p. 533–538, 2007.

GHODRATI, M. SIMS, J. T.; VASILAB, B. L. Evaluation of fly ash as a soil amendment for the Atlantic Coastal Plain: I Soyl hydraulic properties and elemental leaching. **Journal Water Soil Air Pollution**, v 81, p 349-361, 1995.

GONZÁLES-PÉREZ, J. A.; GONZÁLES-VILA, F. J.; ALMENDROS, G.; KNICKER, H. The effect of fire on soil organic matter – a review. **Environment International**, Elmsford, v. 30, p. 855-870, 2004.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v.18: p.131–140. 2000.

GUPTA, V. K. AND SHARMA, S. Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash a low cost adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42(25), p. 6619-6624. 2003.

HANSEN, H. K.; PEDERSEN, A. J.; OTTOSEN, L. M.; VILLUMSEN, A. Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash. **Chemosphere**. v.45, p. 123-128. 2001.

HAUMAIER, L.; ZECH, W. Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids. **Organic Geochemistry**, Elmsford, v. 23, p. 191-196, 1995.

KUMADA, K. Carbonaceous materials as a possible source of soil humus. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 29, p. 383-386, 1983.

JACOBSON, S. Forest application of granulated wood ash on mineral soils in Sweden. In **The forest alternative: Principles and practice of residuals use**. Henry, C. L., Harrison, R. B., Bastian, R. K. (eds.), Col. For. Res. Publications, Washington, EUA. p. 123-126. 2000.

JENKINS, B. M., BAXTER, L. L., MILES JR, T. R., MILES, T. R. Combustion properties of biomass. In: **Fuel Processing Technology**, v.54: p. 17-46. 1998.

LEANDRO, R. P. Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis. 2005. 195 F.Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos.

LIMA, A. L. C.; **Molecular and Isotopic Records of Combustion Inputs to the Environment Over the Last 250 Years**. Cambridge. 2004. 267 f. Tese (Doutorado - Chemical Oceanography and Environmental Engineering), Massachusetts Institute of Technology.

LU, H.; ZHANG, Y. Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Wat. Res.** v.46. p. 854–862. 2012.

MADARI, B. E. CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; MARTINETO, L.; BENITES, V. M.; COLEHO, M. R.; SANTOS, G. A. Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da Fertilidade do Solo. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, E. N.; WOODS, W. I. **As terras pretas de índio da amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa Nº 27**, DE 05 de Junho de 2006. Diário Oficial da União de 09/06/2006 Seção 1, p. 15. 2006.

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

MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E. A.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, JR, H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. **Cement & Concrete Composites**. v.31 p. 22–28. 2009.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**. v. 42, p.83-94, 2004.

OBERNBERGER, I.; BIEDERMANN, F.; WIDMANN, W.; RIEDI, R. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. **Biomass and Bioenergy**. v.12 (3), p. 211-224. 1997.

OSAKI, F.; DAROLT, M. R. Estudo da qualidade de cinzas vegetais para uso como adubos na região metropolitana de Curitiba. **Revista Setor Ciências Agrárias**, Guarapuava, v. 11, n. 1, 1991.

PAGE, A. L.; ELSEEWI, A. A.; STRAUGHAM, I. Physical and chemical properties of fly ash from coal fired plants with reference to environmental impacts. **Residue Rev.** v.71, p. 83–120. 1979.

PANDEY, V. C.; SINGH, N. Impact of fly ash incorporation in soil systems, **Agriculture, Ecosystems and Environment** .v.136. p. 16–27. 2010.

PAYA, J.; MONZO, J.; BORRACHERO, M. V.; DIAZ-PINZON, L.; ORDENEZ, L. M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v.77. p. 321-325, 2002.

PITA, P. V. V. **Valorização agrícola de cinza da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônômica) da Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.

RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônômico/Fundação IAC, 285p. Boletim Técnico, 100. 1997.

RAM, L. C.; TRIPATHI, R. C.; JHA, S. K.; SINHÁ, A. K.; SINGH, G.; MANOHARAN, V. Management of mine spoil for crop productivity with lignite fly ash and biological amendments. **J. Environ Management**, v. 79, p. 173–187, 2006a.

RAM, L. C.; SRIVASTAVA, N. K.; JHA, S. K.; SINHÁ, A. K. Eco-friendly reclamation of mine spoil for agro-forestry through fly ash and biological amendments. In: **Proc. of the 23rd Annual International Pittsburgh Coal Conf.**, Session 52, p. 1–25. 2006b.

RAM, L. C.; MASTO, R. E. Review: An appraisal of the potential use of fly ash for reclaiming coal mine spoil. **J. of Environmental Management**, v. 91, p. 603–617, 2010.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. .49 p. 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. .49 p. 2006.

REZENDE, E. I. P.; ÂNGELO, L. C.; DOS SANTOS, S. S.; MANGRICH, I. A. Biocarvão (Biochar) e sequestro de carbono. **Rev. Virtual Quim**. v. 3 Nº. 5. p. 426-433, novembro de 2011.

ROHDE, G. M. CHIES, F e SILVA, N. L. W. **Cinzas e Carvão Fóssil no Brasil**, Editora CIENTEC, 202 p, 2006.

SANTOS, J. A. G.; MOREAU, A. M. S. S.; REZENDE, J. O.; COELHO, I. A. Efeito da Aplicação de Cinza, Oriunda de Biomassa Vegetal, na Atividade Microbiana de um Solo Podzólico Amarelo Cultivado com Eucalipto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25. **Resumos Expandidos**, 2: p.457-459,1995.

SCHMIDT, M. W. I.; NOACK, A. G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges (review). **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 14, p. 77-79, 2000.

SOARES, M. M. N. S. **Influência das condições de queima nas características físico químicas das cinzas de bagaço de cana**. 2010. 115 f. Dissertação (mestrado) Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte.

SPOKAS, K. A.; Review of the stability of the biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, v.1(2), p 289-303; 2010.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v.117 (1), p.79-91. 2006.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. 2006. 81 dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

TEIXEIRA, R.; SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A. PENA, A. F. V.; MIGUEL, A. G. Sugar cane bagasse ash (SCBA) as a potential quartz replacement in red ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, p. 1551-2916- 2008.

TURN, S. Q.; KINOSHITA, C. M.; JAQUEWAY, L. A.; JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L. WU, B. C.; BLEVINS, L. G. Fuel characteristics of processed, high-fiber sugarcane. **Fuel Processing Technology**. v.81, p. 35-55. 2003.

VANCE, E.D., Land application of wood-fired and combination boiler ashes: an overview. **Journal of Environmental Quality**. v.25, p. 937-944. 1996.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. In: **Fuel**, v.89: p. 913-933. 2010.

ZHANG, F.-S.; YAMASAKI, S.; NANZYU, M. Application of waste ashes to agricultural land effect of incineration temperature on chemical characteristics. **The Science of the Total Environment**. v.284, p. 205-214. 2001.

ZHANG F. S.; YAMASAKI, S.; NANZYU, M. Waste ashes for use in agricultural production I.-Liming effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals. **Sci Total Environ**. v.284:p. 215–225. 2002.

3. APLICAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM SOLOS: I – CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO DO SUBPRODUTO

RESUMO: Esta pesquisa foi proposta com o objetivo de caracterizar as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) para conhecimento de suas propriedades físico químicas visando avaliar a aplicação em solos brasileiros. A caracterização da CBCA foi feita por fluorescência de raios-X, titulação de Boehm, análise de infra vermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C , microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da área superficial específica pelo método BET. Foi também analisada a mineralogia por meio de difração de raios-X e a estrutura da CBCA por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si . O processo de degradação da matéria orgânica foi avaliado usando modelos matemáticos de cinética de primeira ordem considerando duas fases a partir de estimativas de liberação de C-CO₂ em Latossolos com diferentes texturas. Os resultados evidenciaram que a CBCA é rica em SiO₂ (82,2%) com predomínio de quartzo cristalino e em menor concentração microclínio (KAlSi₃O₈). A CBCA tem caráter predominantemente básico, é bifásica contendo parte de C lábil (grupos alquil) e parte de C-estável (grupos aril). A baixa área superficial (39,77 m² g⁻¹), o predomínio de macroporos e de sílica cristalina e a ineficiência em elevar o pH dos solos (evidenciado pelo baixo poder de neutralização (PN) de 2,45%) poderão influenciar sua capacidade de sorção. A fração de mineralização de C em C-CO₂ foi menor do que 1,6 % em 182 dias de incubação e isto indicou que a CBCA contribui para aumentar os estoques de matéria orgânica do solo. A taxa de mineralização do carbono adicionado pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar foi alterada em função da textura do solo sendo que a inibição da respiração da microflora do solo foi mais pronunciada no solo arenoso.

Termos de indexação: biomassa herbácea, sílica cristalina, grupos funcionais de superfície, biodegradação.

THE APPLICATION OF SUGARCANE BAGASSE ASHES IN SOILS: I - CONTRIBUTION TO RESIDUES CHARACTERIZATION

ABSTRACT: This research was proposed with the aim to characterize the sugarcane bagasse ashes (SBA) for the knowledge of its physical chemical properties in order to evaluate the application in Brazilian soil. The SBA characterization was made by x-ray fluorescence, Boehm titration, infrared analysis, C-¹³ nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area by the BET method. It was also analyzed the mineralogy through x-ray diffraction, the SBA structure by nuclear magnetic resonance of ^{29}Si and the degradation process of MO was evaluated using mathematical models of kinetics first-order considering two phases from estimates of C- CO₂ release in Oxisol with different textures. The results showed that the SBA is rich in SiO₂ (82.2%) with predominance of crystalline quartz and microclínio (KAlSi₃O₈). in lower concentration. The SBA has character predominantly basic, is biphasic containing part of labile C (alkyl groups) and part of C-stable (aryl groups). The low surface area (39.77 m² g⁻¹), the predominance of macropores and crystalline silica and the inefficiency in elevating the pH of soils (evidenced by the NP of 2.45%) may influence their sorption ability. The mineralization fraction of C in C-CO₂ was less than 1.6% in 182

days of incubation and this indicated that the SBA contributes to increase the soil organic matter stocks. The Carbon mineralization rate added by the sugarcane bagasse ashes has changed in function of the soil texture and the respiration inhibition of the soil's microflora was more pronounced in the sandy soil.

Index Terms: herbaceous biomass, crystalline silica, surface functional groups, biodegradation.

3.1 INTRODUÇÃO

Diante da crise energética mundial, processos termoquímicos se tornaram tema de interesse para a conversão de resíduos agrícolas baratos para a produção de energia limpa.

A maior parte do bagaço de cana-de-açúcar consumido atualmente em usinas termoelétricas é queimado em caldeiras aquatubulares com queima em suspensão. Neste tipo de caldeira, mais de três quartos da cinza produzida é leve o bastante para ser arrastada com os gases de combustão (cinza leve ou volante), sendo na sua maior parte coletada por equipamentos de retenção, como os lavadores de gases que utilizam um circuito fechado de água. As cinzas remanescentes são densas o suficiente para não serem emitidas para a atmosfera e caem, no fundo da caldeira, fundidas em partículas maiores (cinza pesada ou residuária).

A cinza é constituída, principalmente, por elementos minerais (nutrientes e não nutrientes), carbono não queimado e partículas de solo que entram nas caldeiras juntamente com a biomassa (ZHANG et al., 2001). As cinzas não são inertes e podem mobilizar tanto metais da fração mineral, como compostos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), presentes na matéria orgânica das partículas não queimadas (PANDEY & SINGH, 2010). A discussão sobre os fatores restritivos ou benéficos ao uso das cinzas geradas na queima de bagaço de cana-de-açúcar por usinas termelétricas não tem sido amplamente divulgada nas publicações científicas. Segundo Vasselev et al. (2010), problemas relacionados com a utilização de cinzas de biomassa ainda estão em fase inicial de investigação e precisam de maiores esclarecimentos. Cinzas apresentam uma grande diversidade e sua composição é significativamente e altamente variável especialmente no que diz respeito aos componentes inorgânicos. As características químicas, físicas e

mineralógicas das cinzas dependem de uma variedade de fatores, incluindo o tipo e composição da matéria prima combustível [carvão mineral ou vegetal, biomassa florestal, gramínea ou herbácea (tal como a cana-de-açúcar), biomassa agrícola, biomassa animal, biomassa de resíduos industriais, dentre outras]; condições de combustão, a eficiência e os tipos de aparelho de controle de emissão (ADRIANO et al., 1980). Conseqüentemente, é difícil generalizar sobre a composição das cinzas ou ainda o comportamento dessas no ambiente.

As características das CBCAs são algo distinto das oriundas de outras biomassas de origem vegetal. Normalmente, o teor em silício nas cinzas de biomassa de gramíneas é muito superior ao que se observa na maioria das restantes espécies vegetais (JENKIS et al., 1998). Segundo Paula et al. (2008), o bagaço de cana-de-açúcar apresenta rendimento de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) de 10%, com teor de SiO_2 de 80%.

Segundo Madari et al. (2009), na combustão incompleta da biomassa, forma-se uma série de compostos genericamente denominados de carbono pirogênico sendo essa uma forma altamente recalcitrante de carbono orgânico (CUNHA et al., 2009). A complexa e heterogênea composição química do carbono pirogênico estende-se a sua superfície química, o que por sua vez explica a forma como este material interage com uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos no meio ambiente (LEHMANN et al., 2006). A quebra e o arranjo das ligações químicas na biomassa durante o processo termoquímico resulta na formação de vários grupos funcionais (hidroxil-OH, amina- NH_2 , cetona-OR, ester-(C=C)OR, nitro- NO_2 , aldeído-(C=O)H, carboxil-(C=O)OH) que fazem com que a matriz carbonácea se torne quimicamente reativa, afetando as propriedades adsorventes (BOEHM, 2002). Segundo este autor, os grupos funcionais de superfície, a área superficial, porosidade e outras propriedades do carbono não queimado influenciam fortemente a capacidade de adsorção.

Países tropicais como o Brasil possuem características bem diferentes dos solos de regiões temperadas e faltam dados sobre a biodegradação de cinzas. No presente estudo, a liberação de dióxido de carbono foi escolhida como um indicador da atividade microbiana a qual tem sido amplamente aceita por muitos microbiologistas de solo para a avaliação dos efeitos tóxicos de poluentes ambientais (WONG & WONG, 1986, PITCHEL, 1990, ARTHUR, 1984, PATI & SAHU, 2004). Na avaliação do comportamento da matéria orgânica no solo, é

importante determinar o modelo de cinética de degradação, pois através de parâmetros numéricos, como constante de velocidade, o processo pode ser relacionado com diferentes variáveis. Com base no exposto este estudo teve dois objetivos – 1- caracterizar a CBCA visando a definição de parâmetros físicos, químicos e mineralógicos, através dos quais se pretende identificar alternativas viáveis para o melhor uso deste resíduo no solo e 2- Quantificar a degradação de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar após aplicação em diferentes solos e correlacionar com a composição da fração orgânica remanescente do processo de combustão.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Caracterização do processo industrial em que são geradas as CBCAs

As CBCAs foram coletadas em indústria sucroenergética do município de Ariranha-SP, a qual possui 5 caldeiras aquatubulares com queima em suspensão sendo 2 de baixa, 2 de média e 1 de alta pressão de trabalho, sendo de 21, 30 e 65 Kgf cm⁻², respectivamente. Podem-se distinguir duas frações de cinzas: pesadas ou de fundo (botton ash) que são dispostas em grelhas tipo pin hole e cinzas leves ou volantes (fly ash) que são arrastadas junto aos gases de exaustão e retiradas por lavadores de gases que utilizam um circuito fechado de água.

A água da lavagem é encaminhada para uma peneira rotativa, onde parte das partículas sólidas é retirada. Após esse processo o efluente é encaminhado para um decantador, onde são adicionados cal e polímero (poliacrilamida) para a coagulação das partículas e o lodo gerado (cinza úmida) é encaminhado para as moegas. A água de lavagem depois de limpa retorna ao processo de lavagem de gases. Os dois tipos de cinzas (úmida e seca) se juntam em um único duto e são recolhidas por caminhões basculantes para a lavoura com umidade próxima de 50%.

3.2.2 Caracterização da CBCA

Amostras de CBCA foram caracterizadas utilizando diferentes técnicas analíticas que diferiram em (i) o tipo de informação fornecida (qualitativa versus quantitativa), (ii) as diferentes propriedades que dependem em caracterizar os grupos funcionais orgânicos de superfície e os grupos inorgânicos relacionados ao Silício (Si) e (iii) caracterização física e mineralógica.

A amostragem obedeceu à sistemática de coleta descrita na NBR 10.007:2004 em que a CBCA se caracterizava por cinza de coloração preta e composição heterogênea, compreendendo restos de bagaço não queimados e partículas de fuligem e areia. A mineralogia foi determinada visando identificar fases cristalinas e amorfas de Si através de difração de Raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear de Si^{29} . Para a análise de RMN ^{29}Si foi utilizado rotor de nitreto de silício (com tempo de relaxamento 20 s, pulso de 90 graus, tempo de aquisição 0,05 sec e width 100 KHz e 2476 repetições) e a técnica Si^{29} -MAS (magic-angle spinning). Para auxiliar na interpretação da análise mineralógica foi também analisada a composição química dos elementos mais abundantes na amostra através de fluorescência de raios-X (FRX).

O potencial corretivo da CBCA foi analisado conforme preconizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Foi determinado o poder de neutralização (PN). Foram também avaliadas as características físicas das cinzas: (granulometria) através de ensaio por peneiramento a úmido e granulometro a laser. Análises químicas também foram feitas na CBCA para determinar o Nitrogênio total por destilação Kjeldahl. O carbono orgânico foi analisado por oxidação conforme descrito por Walkley Black, por ignição em mufla a $\pm 550^\circ \text{C}$ conforme Khier (1985) e por combustão seca por analisador elementar (950°C).

A caracterização microestrutural da cinza foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetro com fita adesiva de carbono as quais foram recobertas com uma película de ouro para promover um bom contato elétrico e descarregamento dos elétrons provenientes dos feixes. A análise da área superficial específica (ASE) das cinzas foi efetuada em equipamento Micromeritics ASAP2020 V3 2H (Accelerate Surface Area and Porosimetry) no Centro de caracterização e desenvolvimento de materiais

(CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). As amostras foram preparadas em sistema sob vácuo, na temperatura de 150°C por 3 horas, onde a área superficial foi medida por sorção de gás nitrogênio (método de B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller)).

A espectroscopia de infravermelho (IR), a Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN) e a titulação de Boehm foram utilizadas para avaliar os grupos funcionais na superfície do carbono pirogênico da CBCA e estimar sua biodegradabilidade. Para a análise de espectroscopia no estado sólido de RMN do C^{13} foi utilizada a técnica ^{13}C -CP-MAS: (cross polarisation, magic-angle spinning). Amostras foram empacotadas em um rotor cilíndrico de zircônio (7 mm de diâmetro) e decaimentos livres de indução foram adquiridos com um pulso de 90 graus (90H) e tempo relaxação de 3 s ($d1=3$), tempo de contato de 1000 ms ($\text{cntct} = 1000$ ms) e 4000 scans foram adquiridos ($\text{nt} \approx 4000$).

3.2.3 Experimento de incubação

O experimento foi conduzido com amostras de Latossolos com diferentes texturas, coletadas na camada de 0,0-0,20 m: Latossolo Vermelho eutroférico (LVef), com 707 g kg^{-1} ; Latossolo Vermelho distróférico (LVdf), com 374 g kg^{-1} e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), com 158 g kg^{-1} de argila; os quais serão denominados como Latossolo I, Latossolo II e Latossolo III, respectivamente. Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado com quatro repetições e seis tratamentos, totalizando 72 unidades experimentais. Os tratamentos foram compostos por doses de CBCA (base seca) = 0, 5, 10, 20, 40 e 80 (Mg ha^{-1}). Cada unidade experimental foi composta de um recipiente hermético de 1.000 mL de volume onde foram adicionadas 150 g de terra fina seca ao ar (TFSA). As amostras dos Latossolos foram incubadas em ambiente fechado, com temperatura de 25° C e o CO_2 foi capturado em solução de 10 mL de NaOH 0,5 mol L^{-1} , adicionado de 5 mL de BaCl_2 1 mol L^{-1} , que foi titulada com HCl 0,5 mol L^{-1} na presença de indicador ácido/base fenolftaleína 1%, seguindo os procedimentos descritos por Hopkins (2008).

A produção em mol de C foi calculada pela expressão:

$$CO_2 = 0,5 \times (((V_{NaOH} \times C_{NaOH})/1000) - ((V_{HCl} \times C_{HCl})/1000)) \quad (2)$$

Em que:

V_{NaOH} = volume do NaOH; C_{NaOH} = concentração de NaOH; V_{HCl} = volume de HCl e C_{HCl} = concentração de HCl.

A partir do valor em mol de C, foi calculada a taxa de mineralização de C em grama de solo por hora, por meio da expressão:

$$C-CO_2 = \text{mol de C} / (\text{massa do solo} \times \text{tempo de incubação em horas}) \times 10^6.$$

Foi adotado um modelo estendido de cinética de primeira ordem considerando-se mais de uma fase, como mostrado na equação:

$$C = C_1(1 - e^{-k_1 t}) + C_2(1 - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

Em que:

C = quantidade total acumulada de CO_2 liberada no tempo t de incubação;

C_1 = indica a quantidade de CO_2 produzida num tempo infinito, ou em termos práticos, a quantidade total de CO_2 produzida quando a liberação desse gás deixa de ter acréscimos mensuráveis após um período de incubação, na fase rápida;

C_2 = indica a quantidade de CO_2 produzida num tempo infinito, ou em termos práticos, a quantidade total de CO_2 produzida quando a liberação desse gás deixa de ter acréscimos mensuráveis após um período de incubação, na fase lenta;

t = tempo da reação

k_1 = constante de velocidade de primeira ordem de reação de degradação, na fase rápida.

k_2 = constante de velocidade de primeira ordem de reação de degradação, na fase lenta.

A meia-vida de mineralização, (C_0) durante os 182 dias de incubação, foi obtida segundo a equação: $\ln 2/k$ (LATHAM, 1974). A fração de mineralização foi calculada no final do período de incubação por meio da equação:

$$FM = 100 C_m / C_a \quad (4)$$

Em que:

FM= corresponde à fração de mineralização do carbono adicionado por meio da dose de CBCA em porcentagem;

Cm = à diferença entre C-CO₂ liberado acumulado no tratamento e na testemunha, e

Ca= à quantidade de carbono adicionado via dose de CBCA em mg Kg⁻¹.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) (Tabela 3.1) evidenciou que na composição química da CBCA há o predomínio de SiO₂ (82,2%). A presença de elevadas quantidades de silício na cinza do bagaço de cana-de-açúcar é uma característica inerente à própria espécie. A cana-de-açúcar é considerada uma planta acumuladora de silício (Si), podendo absorver grandes quantidades deste elemento, superiores ao nitrogênio e potássio, que são os dois nutrientes mais absorvidos por essa planta (KORNDORFER et al., 2004a). Outra possível fonte de sílica para a cinza é a areia (quartzo), oriunda da lavoura. Esta areia permanece aderida no bagaço e pode ser observada nas operações de limpeza dos salões das caldeiras, onde ocorre a combustão (CORDEIRO, 2006).

Tabela 3.1 – Resultado da análise de fluorescência de raios-X e do poder de neutralização (PN) da CBCA.]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	MgO	TiO ₂
-----%-----.							
82,2	2,7	2,7	1,7	0,9	0,8	0,7	0,6
SO ₃	Cl	Na ₂ O	MnO	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	PN	Outros
-----%-----.							
0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1	2,45	6,73

A Tabela 3.1 evidencia que a proporção de silício na cinza de bagaço acaba por ser superior a soma dos restantes elementos, com a exceção do oxigênio. Segundo Turn et al. (2003), a proporção dos restantes elementos minerais não

permitem que a cinza do bagaço veicule ao solo grandes quantidades de um dado elemento em particular, o que não a torna muito interessante como fertilizante. Contudo, do ponto de vista da sustentabilidade do agroecossistema, a restituição da cinza ao solo é uma mais-valia, já que parte dos seus elementos constituintes foi exportada do solo pela cultura da cana-de-açúcar.

A FRX evidencia que a CBCA apresenta baixos teores de óxidos de cálcio e magnésio (0,90 e 0,70% respectivamente). A concentração de cálcio e metais pesados da biomassa de gramíneas difere fortemente das cinzas de biomassa lenhosa, estando presente em maior quantidade na segunda, isto devido ao longo período de crescimento das espécies lenhosas que resulta numa maior acumulação destes elementos. O baixo valor de poder de neutralização (2,45%) (Tabela 3.1) pode ser atribuído à baixa concentração de alcalinizantes na CBCA como por exemplo CaO e MgO.

A presença de íons ácidos nas cinzas (como o nitrato, sulfato e cloreto diminuem o poder alcalinizante das cinzas (HANSEN et al., 2001). Deve-se ressaltar que as características da CBCA desta pesquisa são inerentes ao sistema de coleta que mistura a cinza pesada das caldeiras com a cinza leve das chaminés (fuligem dos lavadores de gases), bastante escura. No processo de combustão de biomassa são gerados compostos como os óxidos de nitrogênio (NOx), de carbono (COx) e de Enxofre (SOx) além de compostos orgânicos voláteis (COVs) e material particulado (que inclui SiO₂ e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)). Estes compostos são retidos nos lavadores de gases em que a coleta e eliminação de partículas tem ação de lavagem por água. As partículas (gases e particulados) em choque com as gotículas de água caem formando lodo, ou seja a CBCA. Possivelmente vários compostos solúveis foram solubilizados no lavador de gases (local em que a água permanece em torno de 80° C), diminuindo suas concentrações no material sólido resultante (CBCA).

No espectro de RMN de ²⁹Si (Figura 3.1a) uma linha de ressonância pode ser facilmente observada em torno de -110 ppm, com "ombros" na região entre -100 e -90 ppm. Deslocamentos químicos na faixa de -90 a -115 ppm são típicos de grupos silicatos, onde os átomos de silício encontram-se envolvidos em arranjo tetraédrico por quatro átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, constituindo as chamadas unidades Q⁴ (o número em sobrescrito indica o número de ligações do tipo siloxano (Si-O-Si) em torno do átomo central).

A forma da linha de ressonância nesse espectro, estreita e bem definida, é típica de uma fase de sílica cristalina. Os picos de menor intensidade na região adjacente são provavelmente devidos à ocorrência, em menor quantidade, de unidades Q^3 e Q^2 , correspondendo a presença de grupos hidroxila próximos ou conectados aos tetraedros silicatos. Segundo Ricou-Hoeffler et al. (2001), a sílica apresenta-se em unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos, $Si-O-Si$, em seu interior e contém grupos silanóis vicinais, $Si-OH$, e terminais $HO-Si-OH$, dispersos na superfície, os quais são sensíveis às reações e sofrem modificações (Figura 3.1b).

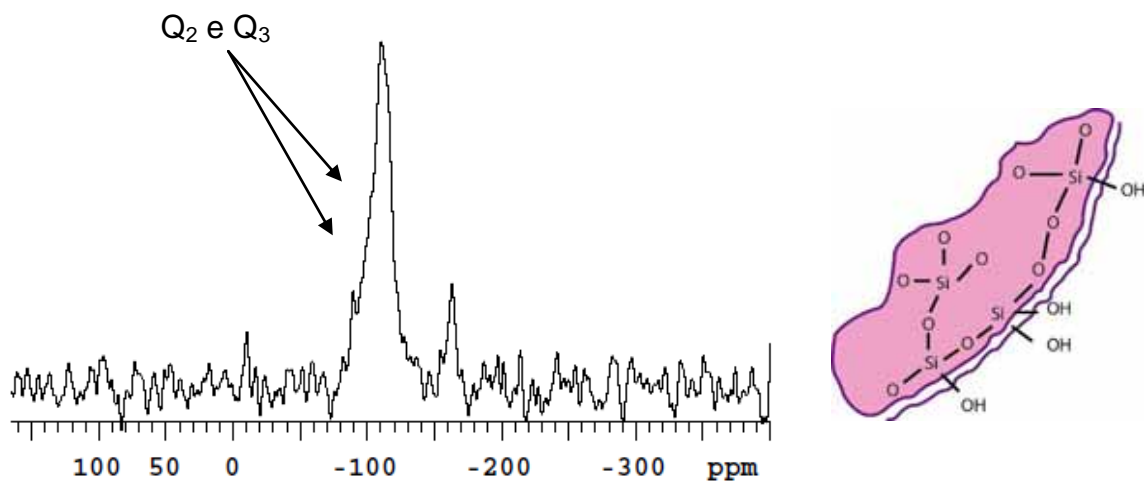


Figura 3.1 – Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si da CBCA (a) e estrutura da sílica com grupos siloxanos ($Si-O-Si$) e silanóis ($Si-OH$) (b)

Foram identificados no difratograma de Raio-X (DRX) (Figura 3.2) os minerais quartzo cristalino (SiO_2) e o microclínio ($KAlSi_3O_8$). Os picos ($2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 27^\circ$) indicam que a estrutura da CBCA apresenta a fase cristalina da sílica: quartzo, enquanto que os picos de baixa intensidade ($2\theta = 25,65^\circ$; $27,51^\circ$; $30,96^\circ$ e $44,67^\circ$) indicam a presença de microclínio. O DRX evidencia que não existem fases amorfas bem definidas visto que os backgrounds são razoavelmente retílineos e sem a curvatura característica de materiais amorfos o que corrobora o resultado encontrado no RMN ^{29}Si . A presença de material cristalino nas cinzas é devida às altas temperaturas de combustão nas caldeiras (MORALES et al., 2009). Segundo Pandey & Singh (2010), o grau de cristalinidade dos óxidos de silício tem importância na mobilidade de metais pesados, pois óxidos menos cristalizados têm maior potencial de adsorção dos metais. Os teores de SiO_2 (82,2%) e de K_2O (1,7%) apresentados na análise de Fluorescência de raio-X (Tabela 3.1) corroboram com a

difração de raio X que apresenta a presença de picos intensos para o quartzo e de menor intensidade identificando a presença do microclínio (silicato de K). Isto demonstra que nem todo silício está associado ao quartzo, mas há uma pequena parcela associada aos silicatos também.

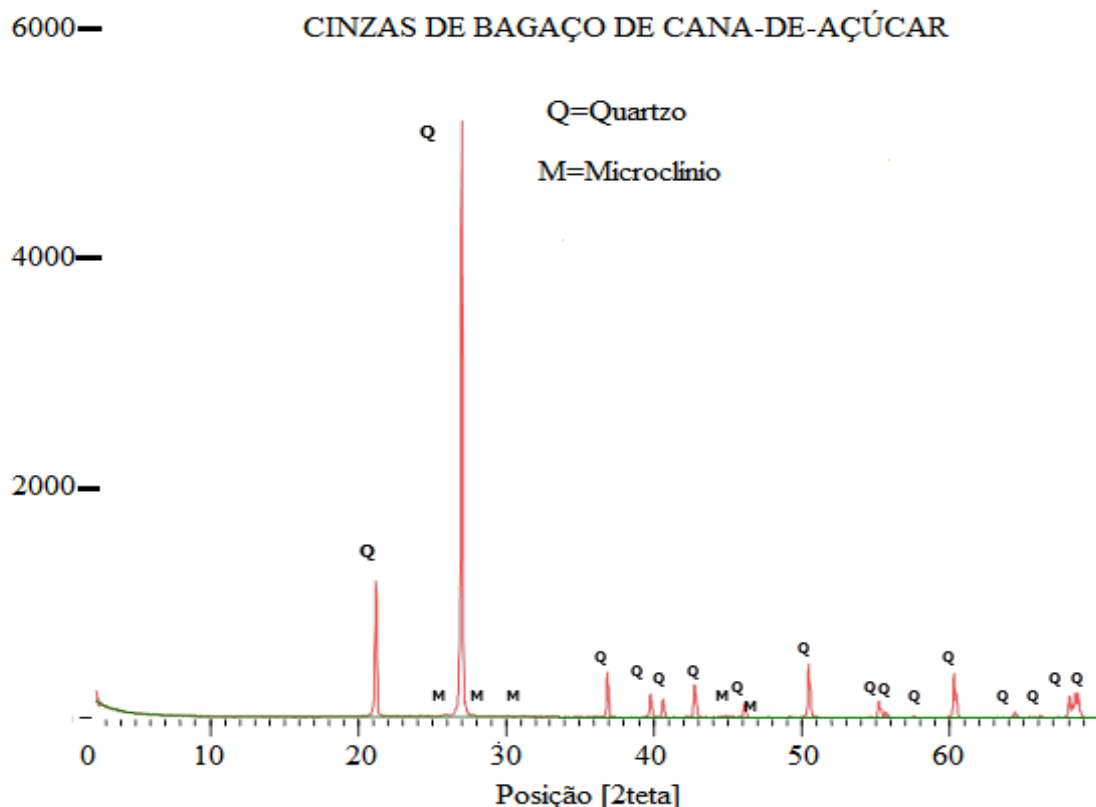


Figura 3.2 – Difração de raios X da CBCA

No espectro de infravermelho da CBCA foi possível distinguir duas regiões importantes, a primeira situada entre 4000 a 3000 cm^{-1} , e a segunda na faixa de menor frequência, abaixo de 1800 cm^{-1} . (Figura 3.3).

A banda larga em 3424 cm^{-1} é atribuída às vibrações de hidrogênio de grupos OH da água, álcoois, fenóis ou amins, bem como hidrogênios dos ácidos carboxílicos. Esta banda também é atribuída as vibrações de deformação axial de OH do grupo silanol (Si-OH) (SILVERSTEIN et al., 2006). A região de 1650 a 1000 cm^{-1} apresenta picos de uma grande diversidade de grupos funcionais (Figura 3.3) sendo difícil a atribuição exata dos picos nesta região do espectro. Segundo Silverstein et al. (2006), esta região do espectro é onde normalmente se observa a

sobreposição de várias bandas de absorção, que podem ser deslocadas para valores menores de comprimento de onda.

A absorção situada em 1614 cm^{-1} é característica do estiramento de carbonila $\delta(\text{C}=\text{O})$ podem sugerir a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ -lactonas ligados a grupos aromáticos). Pode se identificar o pico localizado em 1541 cm^{-1} , que é característico do estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ de grupos aromáticos. A absorção em 1378 cm^{-1} tem sido observada para pastilhas de fenóis, que resulta das interações entre as vibrações $\nu(\text{C}-\text{O})$ e $\nu(\text{OH})$.

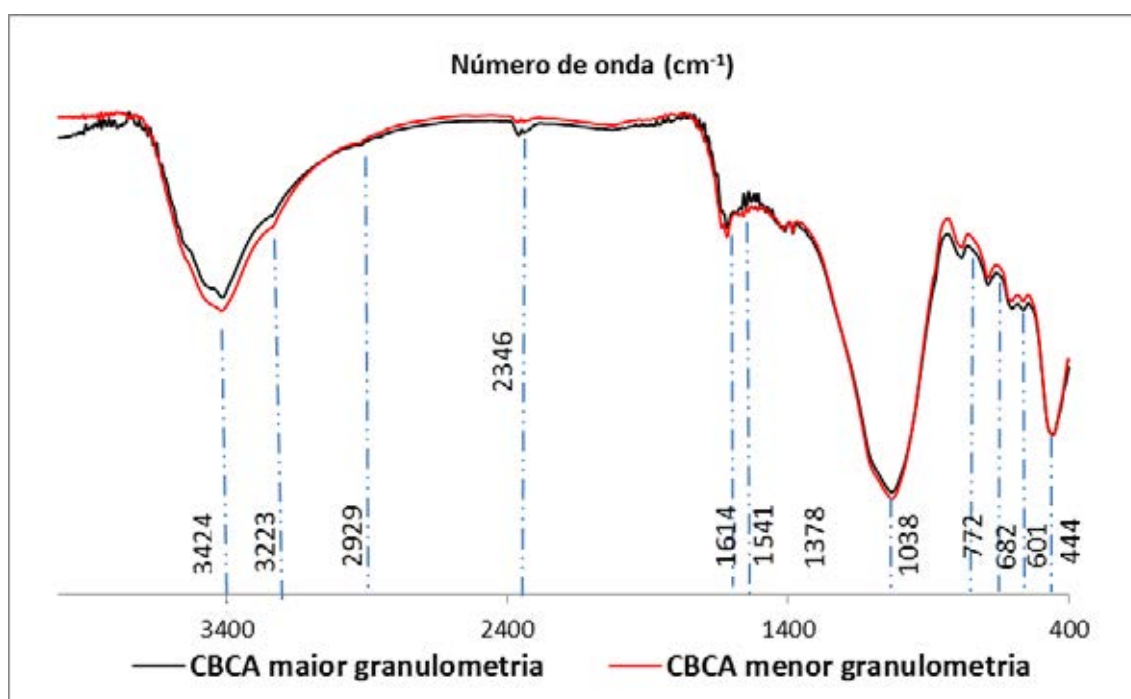


Figura 3.3 – Espectro de infravermelho da CBCA com diferentes granulometrias.

A sílica tipo quartzo proveniente da combustão do bagaço de cana-de-açúcar pode ser observada em bandas posicionadas em 1038, 772/682 e 444 cm^{-1} . Na Figura 3.3 ficou evidenciado que as bandas de maior intensidade foram representativas para OH (provavelmente de silanóis) e de siloxanos (Si-O-Si) e bandas de pequena intensidade estão relacionadas à matéria orgânica na matriz carbonácea da CBCA.

A Tabela 3.2 apresenta os resultados da análise do C orgânico da CBCA. Pode-se visualizar que os resultados de C orgânico segundo o método de Walkley

Black (CorgWB) foram inferiores aos de C analisados em mufla a 550°C e o C analisado por combustão seca. Segundo Calvelo Pereira et al. (2011), metodologias de baixo custo tais como a oxidação com dicromato (CorgWB) refletem o grau de carbonização de biocarvões e podem ser utilizados para estimar a fração de C lábil.

Tabela 3.2 – Resultados da análise de pH e carbono na CBCA quantificado por 3 diferentes métodos: e N_{Total} por destilação Kjeldahl e caracterização dos grupos superficiais orgânicos da CBCA pelo método de Boehm e determinados por RMN ¹³C.

-----C por diferentes métodos-----.					
pH _{H2O}	N _{Total}		*Corg _{WB}	**C _{Mufla} 550°C	***C _{LECO} 950°C
8,9	0,67		10,5	110	188,7
Boehm (mmol g ⁻¹)					
-----Grupos ácidos-----				Grupos básicos	
Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Acidez Total	Alcalinidade Total	
0,78	0,1	0,22	1,1	1,46	
Grupos estruturais determinados por RMN ¹³ C					
Alquil	Substituídos	Aril	Fenol	Carboxil	Carbonil
-----Comprimento de onda (ppm)-----					
0-50	50-90	90-145	145-163	160-190	190-220
-----%-----					
13	23	36	8	12	8

Subs= C substituído (incluindo alcoóis, carboidratos, eters, metil e grupos acetais)

*WB= Walkley Black, **Mufla= método Khjel e ***LECO= combustão seca

Na pesquisa supracitada por estes autores foi considerado como C_{total} aquele analisado por analisador elementar por combustão a seco de CHNS modelo LECO A relação calculada de CWB/ C_{total} na CBCA foi de 0,055, o que indica que apenas 5,5 % da matéria orgânica presente na CBCA é passível de ser mineralizada. Andrade et al. (2006), citam alguns parâmetros promissores para identificar a estimativa da biodegradabilidade de resíduos em solos, como a Razão de Carbono Oxidável que é a relação entre o C-total determinado por combustão a seco em analisador LECO e C-determinado pelo método Walkley-Black (C_{total} / CWB). Essa razão calculada para os valores da CBCA é de 17,9. Tal valor reflete a presença predominante de compostos orgânicos recalcitrantes na CBCA, isto é de difícil

degradação biológica em solos. O uso de reagentes de oxidação, tais como dicromato de potássio e permanganato de potássio, para a determinação da fração de C- lábil em biocarvão assume que estes reagentes não reagem com a estrutura aromática do carvão, o que não é sempre o caso (KNICKER et al., 2007).

A titulação de Boehm (Tabela 3.2) evidencia que a CBCA possui funcionalidades ácidas na superfície da matriz carbonácea, por meio de grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas com predomínio dos grupos carboxílicos. Pode-se observar que a CBCA tem caráter básico haja vista o maior valor da alcalinidade total comparada com a acidez total o que corrobora com o valor de pH da CBCA. (Tabela 3.2). Valores de pH da CBCA na faixa alcalina também foram encontrados por Bruneli & Pizani (2006) (pH em água de 10,2).

Cabe ressaltar que no sistema de tratamento de águas de fuligem foi adicionada cal (hidróxido de cálcio) como auxiliar de coagulação o que, provavelmente, contribui para o aumento da alcalinidade total da CBCA. Pesquisa de Uras et al. (2012), com biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar evidencia que a acidez total foi de 2,30 e a alcalinidade total de 0,31 mmol g⁻¹, sendo o resíduo, portanto caracterizado com caráter ácido, discordando do resultado da pesquisa aqui reportada.

A química de superfície dos materiais carbonizados está relacionada com o precursor (bagaço de cana-de-açúcar o qual possui em média cerca de 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina). No processo termoquímico, hemiceluloses se degradam primeiramente (197-257° C), seguida de celulose (237-347° C) e, por último a lignina (277-497° C) (CUNHA et al., 2009). O espectro RMN ¹³C (Figura 3.4) mostra significantes ressonâncias atribuídas à celulose e a hemicelulose. Estas estruturas de carboidratos são evidenciadas na faixa de ressonância de 65 a 110 ppm.

Pode-se visualizar no espectro RMN picos de maior intensidade em 134 ppm, e 145 ppm, atribuídos a oxigênios (O) substituídos de C aromáticos, provavelmente, derivados de lignina. O espectro RMN também evidencia outro pico de menor intensidade em 66 ppm, correspondente à O-alkil C, o que pode ser atribuído ao restante da celulose.

A CBCA apresentou estrutura orgânica primordialmente composta de anéis aromáticos (Tabela 3.2) (ligações C=C em estruturas aromáticas) policondensadas (35,71%) que segundo Lehmann (2006), são responsáveis pela estabilidade e

persistência no solo, importante no que se refere ao sequestro de C. Quanto maior a aromaticidade da estrutura orgânica presente no resíduo, maior a estabilidade, dificultando a degradação microbiana do resíduo no solo.

A estabilidade de biomassas queimadas também pode ser atribuída ao maior conteúdo de lignina da matéria prima não queimada, o que no bagaço de cana é de 25%. Pode-se observar grupos fenólicos em torno de 8% na fração orgânica da CBCA, o que segundo Lehmann (2006) são atribuídos a degradação térmica da lignina.

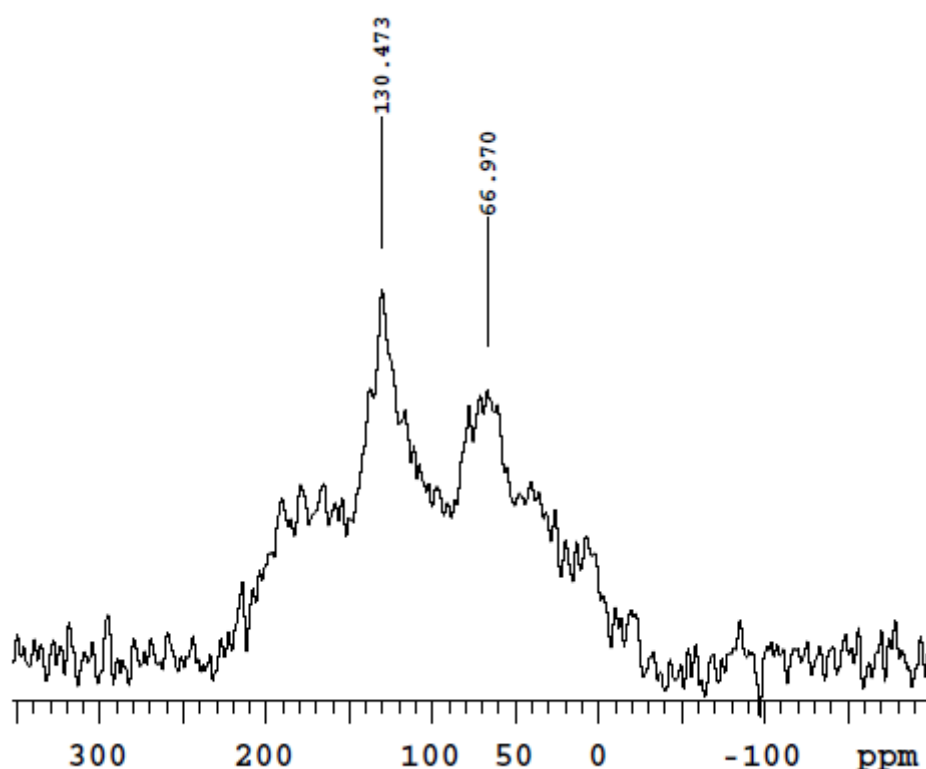


Figura 3.4 – Espectro de Ressonância magnética nuclear ^{13}C da CBCA.

A presença de grupos alifáticos (considerados lábeis): C-álquil (13,28%) e grupos substituídos (23,28%) (incluindo álcoois, carboidratos, éteres, metil e grupos acetais) evidenciam a baixa estabilidade da CBCA e mais susceptível à degradação microbiana. A fração lábil é importante do ponto de vista da fertilidade do solo como um estoque de nutrientes para as plantas que são disponibilizados em tempo relativamente curto. Durante a disponibilização destes nutrientes ao solo, há liberação de gás carbônico, evidentemente, o que reduz a importância desta fração para a imobilização de C da atmosfera.

O espectro de RMN evidencia a presença de oxigênio em vários grupos funcionais (fenóis, carboxílicos e carbonila) indicativos de grupos funcionais ácidos na superfície da matriz carbonácea da CBCA corroborando com a titulação de Boehm. Segundo Calvelo Pereira et al. (2011), materiais de processo tradicional de carbonização, apresentam evidências da existência de grupos carboxílicos (estiramento C=O de - COOH) que são fontes de reatividade química e lugar para sorção de cátions e disponibilização de nutrientes, sendo os mais adequados como condicionadores de solo. Pode ser observado na fração orgânica da CBCA 12,32% de C- COOH.

Observa-se que a CBCA foi formada por partículas de diferentes formas e tamanhos (Figura 3.5a). Verificou-se que tais fibras se mantêm quanto à disposição da estrutura original do bagaço de cana de açúcar (Figura 3.5b; 3.5c).

A Figura 3.5d demonstra a presença de macroporos, que segundo Teixeira et al. (2008), relacionam-se com a estrutura dos vasos condutores de seiva do bagaço de cana-de-açúcar. Segundo os autores, a comparação de amostras tratadas termicamente na temperatura de 1300° C demonstrou que fibras e macroporos são mantidas na estrutura dos vasos condutores mesmo quando submetidos à altas temperaturas. Os autores argumentam também que é notória a maior fragmentação da estrutura carbonácea nestas condições. Cabe ressaltar a formação de poros nas estruturas tubulares provavelmente pela liberação de CO₂ e H₂O no processo de combustão (Figura 3.5e). O processo de combustão da cinza do bagaço de cana é extremamente complexo pelo grande número de reações simultâneas e pela difusão de substâncias voláteis.

Os macroporos presentes nas partículas da cinza (Figura 3.5e) são importantes para o solo, por favorecem o arejamento e a hidrologia e promovem habitat para microorganismos. Já microporos favorecem a adsorção e transporte de moléculas (LEHMANN et al., 2006). A imagem de MEV de alta resolução (Figura 3.5f) mostrou evidência de cristais minerais aderidos na superfície da CBCA que segundo Pita (2009) não estão ligados por forças eletrostáticas fortes, mas se apresentam na forma de sais solúveis e, portanto prontamente disponíveis para as plantas.

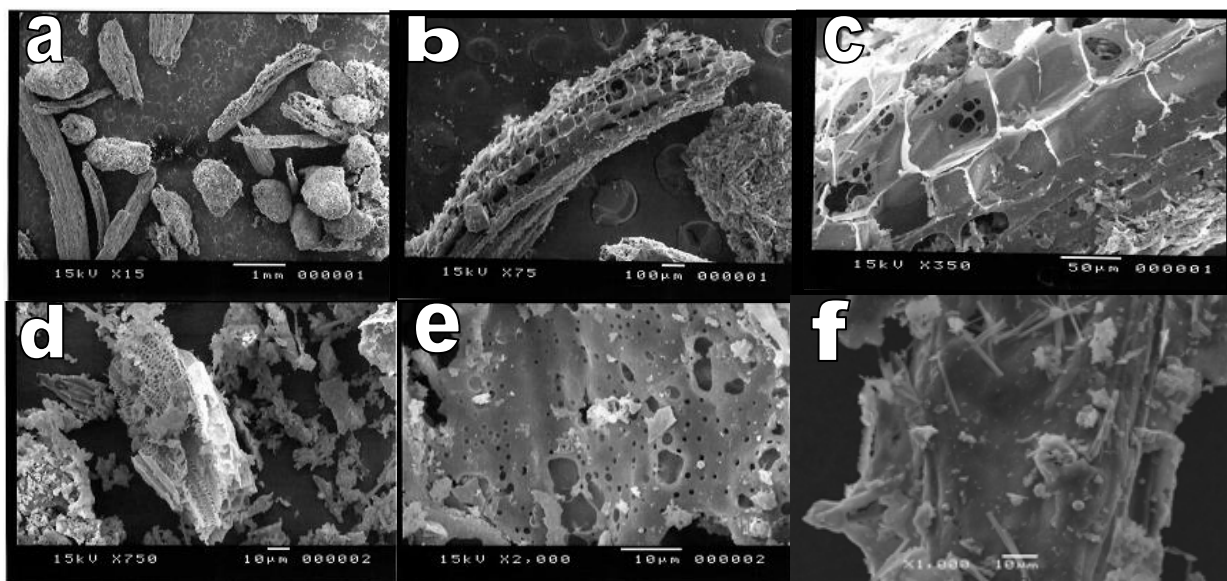


Figura 3.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando detalhes das fibras do bagaço de cana carbonizado evidenciando a formação de diferentes morfologias das fases mineralógicas(a), Agregado tubular (fibras do bagaço) (b, c), estrutura oca (d), a presença de poros (e) e estruturas cristalinas na superfície (f).

Os elementos aderidos na superfície das cinzas que não estão totalmente ligados às partículas são capazes de lixiviação em diferentes graus (ADRIANO et al., 1980). A taxa e quantidade de lixiviação são dependentes de um número de fatores sendo que a acidez exerce uma grande influência. Taxas mais elevada de lixiviação são geradas em cinzas com maior acidez (pH baixo). Menor contribuição na lixiviação de nutrientes é proveniente da mineralização da fração orgânica da CBCA já que na mesma há predomínio de material recalcitrante.

A área superficial BET da CBCA foi de $39,77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a qual pode ser considerada baixa (reflexo da baixa ou inexistência de microporos), se comparada com cinzas das pesquisas de Batra, (2008) e Silva et. al. (2012) (ASE BET de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e de biocarvão da pesquisa de Uras et al. (2012), (ASE BET de $259 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o que deve estar relacionado com o processo termoquímico, haja vista a CBCA ser proveniente de processo de combustão e o biocarvão de pirólise.

Segundo Madari (2009) a combustão permite reter nas cinzas pequenas concentrações de C inicialmente contido na biomassa comparada a pirólise. Ressalta-se que a área superficial está relacionada ao conteúdo de C na biomassa queimada. O biocarvão tem comportamento de sorção semelhante à matéria orgânica do solo e ao carvão ativado (URAS et al., 2012). No entanto, a CBCA aqui

avaliada pela baixa área superficial e pequenas concentrações de carbono não queimado e as quantidades elevadas de sílica cristalina possivelmente terá sua capacidade de sorção diminuída. A amostra de CBCA apresentou 50% (em massa) das partículas com valores de diâmetros inferiores a 39,27 μm (Figura 3.6), enquanto que o diâmetro médio de partículas foi de 41,27 μm o que corrobora com a baixa área superficial BET.

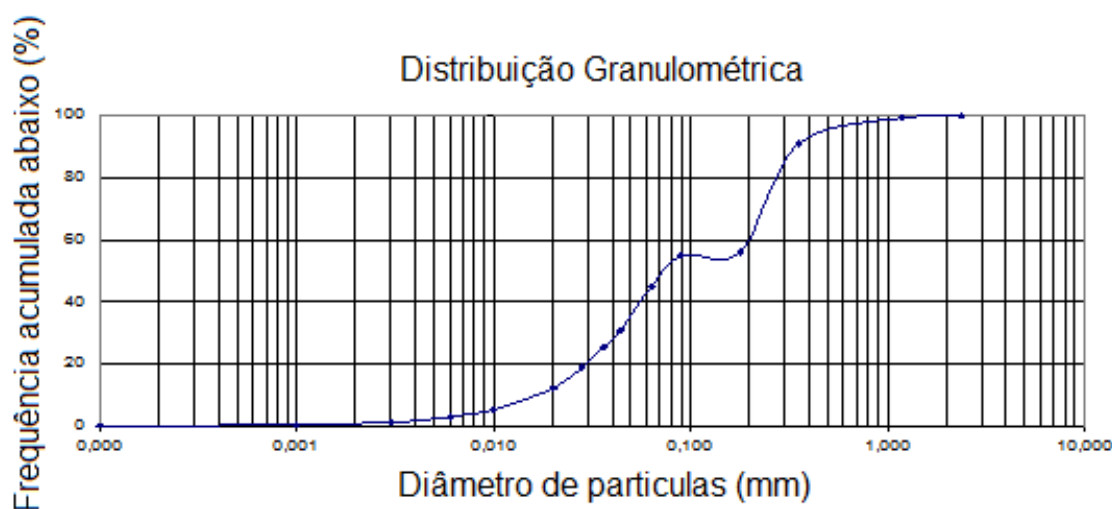


Figura 3.6 – Distribuição granulométrica da CBCA realizado com granulometro a laser.

3.3.2 Carbono acumulado na forma de CO_2

A aplicação de doses crescentes de CBCA em 182 dias de incubação (Figura 3.7) proporcionou incrementos nas quantidades de CO_2 emanados nas misturas, o que é coerente com diversos trabalhos da literatura com resíduos orgânicos. Verifica-se que a produção de CO_2 aumenta na medida em que se elevam as doses de CBCAs. Resultados sobre a emissão de CO_2 após a adição de CBCA ao solo, não foram encontrados na literatura, enquanto que numerosos estudos de incubação de curto prazo em laboratório (WONG & WONG, 1986, PITCHEL, 1990, ARTHUR, 1984, PATI & SAHU, 2004) evidenciaram que aplicação de cinzas volantes de carvão mineral (CVCM) em solos arenosos proporcionou severa inibição da

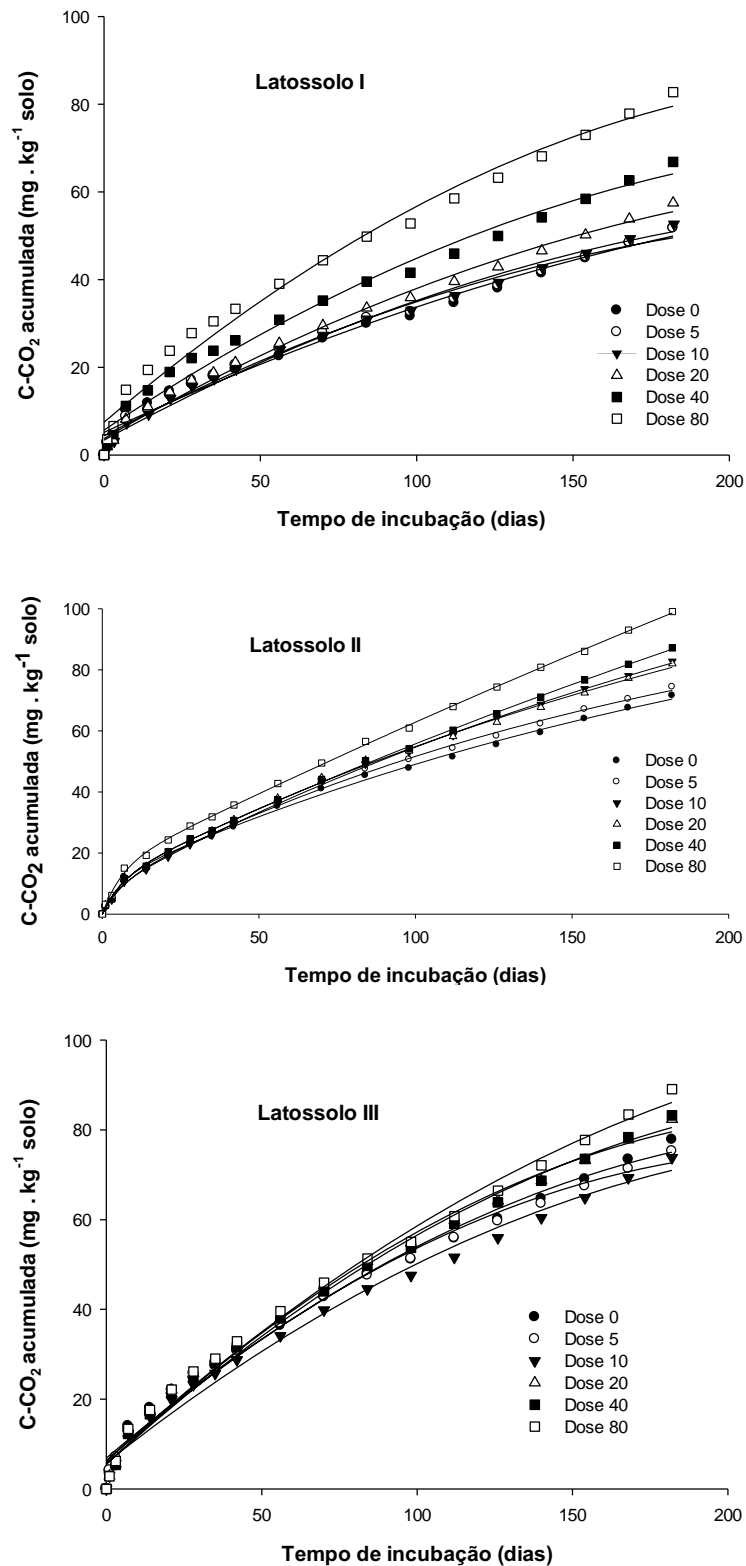


Figura 3.7 – Quantidades de C-CO₂ acumulado (em Mg Kg⁻¹ de solo) emanados na aplicação das diferentes doses de CBCA nos diferentes solos: a) Latossolo I, b) Latossolo II e c) Latossolo III em 182 dias de incubação.

respiração microbiana, da atividade enzimática e de processos de ciclagem de nitrogênio do solo: como nitrificação e mineralização.

A CVCM tem uma alta concentração de metais pesados tóxicos e os valores de pH pode variar de 4 a 12. Pode ser classificada como classe F - (Low lime) de baixa alcalinidade ou classe C- (High lime) de alta alcalinidade. Essa classificação é baseada na presença de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 na constituição química da CVCM. Há um consenso na literatura que CVCM Classe C inibem a respiração microbiana com maior intensidade comparadas com a de Classe F, ou seja o alto pH das cinzas (CVCM) e a presença de metais pesados aparece associado a uma diminuição da atividade microbiana.

A maior taxa de mineralização da CBCA ocorreu no primeiro dia de incubação (Figura 3.7). O aumento inicial pode ser devido ao umedecimento do solo mantido na capacidade de campo, que ativou as atividades microbianas do solo. Esse pico de emissão de C-CO_2 nas primeiras horas após a aplicação de resíduos pode não ser atribuído à decomposição biológica da fração orgânica dos resíduos, mas sim, ao C-CO_2 liberado a partir do deslocamento do equilíbrio físico-químico dos carbonatos neles presentes. Os carbonatos acumulados podem ser rapidamente liberados quando resíduos com pH alcalino são aplicados em solos ácidos. Ressalta-se que o pH da CBCA foi de 8,2 em CaCl_2 .

A produção de CO_2 nesta fase inicial deve-se ao crescimento de micróbios que são adaptados para responder rapidamente às fontes de C recém-disponíveis (KUZUYAKOV et al., 2000). Estes microorganismos ao se alimentarem da matéria orgânica disponível, liberam C-CO_2 , culminando no máximo observado no período inicial. Entretanto, quando eles morrem por falta de substrato, principalmente N, a evolução de C-CO_2 diminui. Estes organismos que morreram serão utilizados como fonte de energia pelos restantes, que se multiplicarão gerando novo pico de evolução de CO_2 . Outra causa provável deste padrão é que microorganismos adaptados a decompor certo tipo de substrato presente no solo no momento inicial, decompõe o substrato desta característica, e quando este acaba, estes microorganismos morrem por falta de substrato adequado, e diferentes tipos de microorganismos, adaptados as novas condições começarão a se multiplicar, aumentando novamente a taxa de C-CO_2 . Outra razão deve-se a presença de grupos alifáticos na estrutura química da CBCA que são mais facilmente mineralizados (NGUYEN et al., 2010). Estes resultados combinam bem com as

propriedades da estrutura da CBCA discutidas na técnica espectroscópica (IR), titulação de Boehm RMN ^{13}C , oxidação úmida e seca sugerindo que a extensão a resposta no efluxo de CO_2 pode estar relacionado à fração lábil de C da CBCA adicionada e a natureza alcalina do resíduo.

O aumento da mineralização de C também pode ser atribuído ao aumento da decomposição da matéria orgânica nativa do solo, devido à adição de substrato. No entanto, mecanismos indiretos podem também ser responsáveis, tais como estimulação da atividade microbiana por meio da adição de N e/ou outros minerais ou pela melhoria do arejamento do solo, da umidade ou estrutura (KUZUYAKOV et al., 2000).

A CBCA a exemplo do biocarvão é bifásica, contendo parte de C lábil e parte de C estável. A parte lábil apresenta uma parcela alifática que é mais rapidamente mineralizável e a mais estável apresenta uma porção aromática (conforme demonstrado no RMN ^{13}C (Tabela 3.4)) que é oxidada mais lentamente (talvez principalmente abioticamente segundo Calvelo Pereira et al. (2011)). Segundo Lehmann et al. (2006), os grupos aromáticos podem ser oxidados formando grupos funcionais, como o ácido carboxílico.

Além da labilidade do C, outros fatores são relatados na literatura para promover a evolução de CO_2 a partir da mistura solo-resíduo que incluem: (i) microporosidade interna (NGUYEN et al, 2004), (ii) presença de carbonato nas cinzas (BRUUN et al., 2008), (iii) a presença de nutrientes nas cinzas (NGUYEN et al., 2010) e / ou (iv) a oxidação abiótica do biocarvão fresco (CHENG et al., 2006).

3.3.3 Taxa de degradação da fração orgânica da CBCA

A adição de CBCA estimulou a mineralização de C independente do solo, mas pode-se observar que as frações de mineralização foram muito pequenas apresentando em algumas doses supressão da mineralização de C (Tabela 3.3). Este efeito depreciativo e transiente na atividade microbiana edáfica foi verificado principalmente nas menores doses, o que não ocorreu nas doses maiores que 20 Mg ha^{-1} .

Tabela 3.3 – Resultados das quantidades de C-CO₂ adicionadas, emanadas e a taxa de degradação das diferentes doses de CBCA nos diferentes solos.

Tratamento	C adicionado	CO ₂ adicionado	CO ₂ emanado	CO ₂ líquido	Taxa de Degradação
LATOSSOLO I					
Dose 0	0,0	0,0	51,8	-	0,0
Dose 5	93,9	344,3	51,7	-0,04	0,0
Dose 10	187,8	688,6	52,9	1,10	0,2
Dose 20	375,6	1377,2	57,5	5,70	0,4
Dose 40	751,2	2754,4	66,9	15,10	0,5
Dose 80	1502,4	5508,8	82,8	31,00	0,6
LATOSSOLO II					
Dose 0	0,0	0,0	71,5	-	0,0
Dose 5	93,9	344,3	74,4	2,90	0,8
Dose 10	187,8	688,6	82,8	11,30	1,6
Dose 20	375,6	1377,2	82,0	10,50	0,8
Dose 40	751,2	2754,4	87,2	15,70	0,6
Dose 80	1502,4	5508,8	99,1	27,50	0,5
LATOSSOLO III					
Dose 0	0,0	0,0	77,8	-	0,0
Dose 5	93,9	344,3	75,3	-2,60	-0,7
Dose 10	187,8	688,6	73,8	-4,00	-0,6
Dose 20	375,6	1377,2	82,4	4,50	0,3
Dose 40	751,2	2754,4	83,2	5,40	0,2
Dose 80	1502,4	5508,8	89,1	11,20	0,2

Este aspecto pode estar relacionado à mudança na taxa de decomposição da matéria orgânica do solo (MOS), em razão da adição de um novo substrato ao solo. Esse efeito, denominado de “*priming*”, pode ser positivo ou negativo e resultar, portanto, em aumento ou retardamento na taxa de mineralização da MOS (ANDRADE et al., 2006). Os resultados do presente trabalho indicam que a CBCA provocou “*priming*” negativo nos solos em que foram aplicados as menores doses, já que a sua aplicação ao solo provocou diminuição da evolução de CO₂, em comparação ao tratamento controle. Zimmerman et al., (2011) apontam que a adição ao solo de substratos formados por um componente sortivo, como é o caso da CBCA, pode promover *priming* negativo e proporcionar maior proteção da MOS à mineralização.

Os produtos da combustão de biomassa podem conter substâncias tóxicas como: dioxinas, furanos, fenóis, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e

etileno. Alguns dos quais podem reduzir a atividade microbiana. Contudo condições do solo como baixa disponibilidade de nitrogênio mineral, baixo pH e altos teores de argila ou compostos de Al amorfo também podem retardar o processo de mineralização de substâncias orgânicas.

Geralmente, a mineralização de C é suprimida em solos com baixos teores de matéria orgânica porque uma maior proporção do total mineralizável de matéria orgânica do solo pode ser adsorvida na superfície da matriz carbonácea e tornar-se indisponível (CALVELO PEREIRA et al, 2011). De fato, Khanna et al., (2004) constataram, sob condições de matéria orgânica bastante diferenciadas, que o efeito da aplicação de cinza na respiração do solo é menor em solos com baixo teor de matéria orgânica. No mesmo sentido, Persson et al., (1990/1991) verificaram, através de incubações em laboratório, que o efeito de adição de calcário na respiração do solo varia conforme a razão C/N do solo, observando-se um efeito positivo e de longa duração apenas em solos com razão C/N inferior 24-27. Assim, a ausência de resposta da respiração do solo à aplicação de cinza observada no presente estudo, poderá também estar associada à elevada razão C/N da matéria orgânica do solo.

As diferenças verificadas entre a quantidade de C-CO₂ emanada nos tratamentos (Tabela 3.4) de CBCA e do solo controle (dose 0) indicam a contribuição positiva do resíduo na atividade microbiana edáfica (CO₂ líquido) com exceção do Latossolo textura Argilosa na dose 5 e o Arenoso na dose 5 e 10. A degradação da fração orgânica da CBCA aplicada ao solo foi semelhante para os Latossolos II e I avaliados em que o valor Máximo da taxa de degradação foi de 1,6% após 182 dias de incubação. No Latossolo III (com menor teor de argila) pode-se observar valores negativos da taxa de degradação e o valor Máximo de 0,3% após 182 dias de incubação.

3.3.4 Cinética de degradação da fração orgânica da CBCA

O coeficiente de determinação (R²) apresenta valores para todos os tratamentos próximos de 1 indicando que o ajustamento ao modelo matemático é altamente representativo (Tabela 3.4). O ajuste da equação de cinética química

bifásica revelou que o processo de degradação do material orgânico da CBCA aplicada apresentou 2 fases. De modo geral a primeira fase foi caracterizada por elevada velocidade de degradação de compostos orgânicos (K_1) presentes em quantidades limitadas cuja exaustão de substrato ocorreu em poucos dias. Considerando os três tipos de solo, com aplicação de 80 ton ha⁻¹ de CBCA, pode-se observar valores da constante de velocidade de degradação (K_1) semelhantes o que proporcionou valores de $T_{1/2}$ (1) também próximos, variando de 2,4 a 6,8 dias (Tabela 3.4). A segunda fase caracterizou-se pela redução da velocidade da reação de degradação (K_2) em comparação com K_1 e aumento da quantidade de carbono mineralizado (C_2).

Tabela 3.4 – Parâmetros de cinética e meia vida de degradação ($T_{1/2}$) obtidos a partir do ajuste dos dados de C-degradado a equações de primeira ordem com 2 fases.

	C_1	K_1	C_2	K_2	$T_{1/2}$ (1)	$T_{1/2}$ (2)	R^2
LATOSSOLO I							
Dose 0	9,74	0,23	187,80	0,0012	3,00	564,00	0,99
Dose 5	9,28	0,16	152,50	0,0018	4,40	394,70	0,99
Dose 10	8,93	0,10	202,70	0,0013	6,80	522,70	0,99
Dose 20	9,21	0,12	242,30	0,0012	5,60	573,30	0,99
Dose 40	14,14	0,12	170,50	0,0017	5,60	404,90	0,99
Dose 80	16,86	0,15	337,00	0,0012	4,60	584,40	0,99
LATOSSOLO II							
Dose 0	10,60	0,17	110,70	0,0043	4,00	162,37	0,99
Dose 5	8,56	0,16	103,80	0,0054	4,20	129,29	0,99
Dose 10	7,66	0,21	153,10	0,0037	3,30	188,97	0,99
Dose 20	9,97	0,18	141,30	0,0038	4,00	181,36	0,99
Dose 40	11,04	0,15	265,70	0,0018	4,50	376,3	0,99
Dose 80	14,68	0,16	468,10	0,0017	4,30	404,9	0,99
LATOSSOLO III							
Dose 0	13,46	0,21	160,96	0,0028	3,30	247,60	1,00
Dose 5	10,80	0,29	109,38	0,0048	2,40	144,40	1,00
Dose 10	12,50	0,17	188,43	0,0021	4,10	330,10	1,00
Dose 20	11,53	0,17	143,44	0,0037	4,00	187,30	1,00
Dose 40	11,88	0,16	179,42	0,0027	4,40	256,70	1,00
Dose 80	13,92	0,15	188,43	0,0021	4,50	330,10	1,00

$$*C = C_1 (1 - e^{-k_1 t}) + C_2 (1 - e^{-k_2 t})$$

(O índice 1 se refere à fase rápida e o índice 2 se refere à fase lenta de decomposição)

A diferença entre as velocidades de degradação da fração orgânica da CBCA nos três diferentes solos pode ser percebida pelos valores da relação K_1/K_2 . Os valores calculados foram 125, 94 e 71 para os Latossolos: I, II e III, respectivamente.

Os valores mais baixos para a relação K_1/K_2 para o Latossolo III indica o maior efeito tóxico de cinzas sobre a respiração microbiana do solo. Isto está de acordo com relatório de Wong & Wong, (1986) de que a inibição da respiração da microflora do solo é mais pronunciada em solos arenosos do que em solos argilosos e da existência de uma forte correlação negativa entre a inibição da respiração do solo e da capacidade de permuta catiônica.

O conjunto de parâmetros e informações obtidas a partir do ajuste dos dados as equações de cinética química permite afirmar que houve diferenças de degradação da fração orgânica da CBCA entre os três solos avaliados, sendo que o solo textura arenosa foi o que favoreceu a inibição da atividade microbiana na degradação da CBCA. A primeira fase de degradação foi responsável por 2,3; 2,4 e 5,1 % para os solos textura média, argiloso e arenoso, respectivamente do total de C-orgânico degradado em 182 dias de incubação.

3.4 CONCLUSÕES

1. A CBCA apresenta predomínio de SiO_2 (82,2%) na fase de sílica cristalina (quartzo) e há uma pequena parcela associada ao microclínio.
2. A avaliação do teor de C orgânico da CBCA varia conforme os diferentes métodos utilizados, pois oxidam a fração orgânica em diferentes graus.
3. A fração orgânica da CBCA é bifásica constituída por fração lábil (grupos alquil) e estável (grupos aromáticos e fenóis), com predomínio de compostos recalcitrantes.
4. A taxa de mineralização do carbono adicionado pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar foi alterada em função da textura do solo sendo que a inibição da respiração da microflora do solo foi mais pronunciada no Latossolo com menor teor de argila.
5. O processo de mineralização do carbono adicionado pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar se constituiu duas fases distintas: fase de mineralização intensa com duração de 2,4 a 6,8 dias onde compostos mais lábeis de carbono foram exauridos e fase de mineralização lenta com redução e estabilização gradual do fluxo de CO_2 .

6. A fração de mineralização de C em C-CO₂ é menor que 1,6 % em 182 dias de incubação e isto indica que a CBCA contribui para aumentar os estoques de matéria orgânica do solo.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C.; WEBER, J.; BOLAN, N. S.; PARAMAVISAN, S.; KOO, BOM-JUN; SAJWAN, K. S. Effects of high rates of coal fly ash on soil, turfgrass, and groundwater quality. **Water Air Soil Pollut.** v.139, p.365–385. 1980.

ANDRADE, C. A. de; OLIVEIRA, C.; CERRI, C. C- Cinética de degradação da matéria orgânica de biossólidos após aplicação no solo e relação com a composição química inicial. **Bragantia**, Campinas , v. 65, n. 4, 2006.

ARTHUR, M. F.; ZWICK, TOLLE, D. A.; VORIS, P. Effects of fly ash on microbial CO₂ evolution from an agricultural soil, **Water, Air and soil pollution.** v.22(2): p.209-211. 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos, Rio Janeiro, 21 p. 2004.

BATRA, VS. URBONAITE S, SVENSSON G. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. **Fuel**, v.87: p. 2972-2976. 2008.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon.** v.40: p. 145-149. 2002.

BRUNELLI, A. M. M. P.; PISANI JÚNIOR, R. Proposta de Disposição de Resíduo Gerado a partir da Queima do Bagaço de Cana em Caldeiras como Fonte de Nutriente e Corretivo do Solo. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 30. 2006. Punta del Leste. **Anais-**. Punta del Leste: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, . v. 1, p. 1-8. 2006

CALVELO PEREIRA, R.; KAAL, J.; CAMPS ARBESTIAN, M.; PARDO LORENZO, R. C.; AITKENHEAD, W.; HEDELY, M.; MACÍAS, F.; HINDMARSH, C.; MACIA-AGULLÓ, JU. A. Contribution to characterization of biochar to estimate the labile fraction of carbon. **J. Org. Geochem.** v.42. p 1331-1342. 2011.

CHENG, C. H.; LEHMANN, J.; THIES, J. E.; BURTON, S. D.; ENGELHARD, M. H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. **Organic Geochemistry** v.37, p. 1477– 1488, 2006.

CORDEIRO, G.C., **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. 445 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

CUNHA; T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M. MARTINETO, L.; SANTOS, G. A. O carbono pirogênico In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E. LIMA, E. N. **As terras pretas de índio da amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, p. 172-188, 2009.

HANSEN, H. K.; PEDERSEN, A. J.; OTTOSEN, L. M.; VILLUMSEN, A. Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash. **Chemosphere**. v.45, p. 123-128. 2001.

HOPKINS, D.W. **Carbon mineralization**, In: Carter, M.R., Gregorich, E.G. (Eds.), Soil sampling and methods of analysis, second ed. CRC Press, Boca Raton, FL., p. 589–598. 2008.

JENKINS, B. M., BAXTER, L. L., MILES JR, T. R., MILES, T. R. Combustion properties of biomass. In: **Fuel Processing Technology**, v. 54: p. 17-46. 1998.

KHANNA, P.K.; RAISON, R.J. & FALKINER, R.A.– Chemical properties of ash derived from Eucalyptus litter and its effects on forest soils. **Forest Ecology and Management**. v.66: p. 107-125. 1994.

KIEHL, E.J. Fertilizantes orgânicos. Piracicaba: Editora Agronômica "Ceres", 492 p. 1985.

KNICKER, H.; MÜLLER, P.; HILSCHER, A., How useful is chemical oxidation with dichromate for the determination of “black carbon” in fire-affected soils. **Geoderma** v.142, p. 178–196. 2007.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLLA, A. Análise de silício: solo, planta, fertilizante. Uberlândia: UFU, 7.p. **Boletim técnico**, 2. 2004.

KUZYAKOV, Y.; FRIDEL, J. K.; Y STAHR, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. **Soil Biol. Biochem**. v.32(11 - 12):p. 1485 1498. 2000.

LATHAN, J.L. Cinética elementar de reação. São Paulo: Edgard Blucher; EDUSP, 113 p. 1974.

LEHMANN, J; GAUNT, J.; RONDON, M. Biochar sequestration terrestrial ecosystems - a review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**. p. 403-427. 2006.

MADARI, B. E. CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; MARTINETO, L.; BENITES, V. M.; COLEHO, M. R.; SANTOS, G. A. Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da Fertilidade do Solo. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, E. N.; WOODS, W. I. **As terras pretas de índio da amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009.

MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E. A.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, JR, H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. **Cement & Concrete Composites**. v. 31 p. 22–28. 2009.

NGUYEN, T. H., BROWN, R. A., BALL, W. P. An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment. **Organic Geochemistry** v.35, p. 217–234, 2004.

NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J.; HOCKADAY, W. C.; JOSEPH, S.; MASIELO, C. A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. **Environmental Science and Technology**. v.44, p. 3324–3331. 2010.

PANDEY, V. C.; SINGH, N. Impact of fly ash incorporation in soil systems, **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v.136- p.16–27. (2010).

PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2008.

PATI, S. S. and SAHU, S. K. CO₂ evolution and enzyme activities (dehydrogenase, protease and amylase) of fly ash amended soil in the presence and absence of earthworms (*Drawida willsi michaelsoni*) under laboratory conditions. **Geoderma** v.118(3-4):p. 289-30. 2004.

PERSSON, Z.; WIREN, A. & ANDERSON, S.– Effects of liming on carbon and nitrogen mineralization in coniferous forests. **Water, Air and Soil Pollution** v. 54: p.351-364. 1990/1991.

PITA, P. V. V. **Valorização agrícola de cinza da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônômica) da Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.

PITCHEL, J. R.; HAYES, J. M. Influence of fly ash on soil microbial activity and populations. **J. Environ. Qual.** v.19: p. 593-597.1990.

RICOU-HOEFFER, P.; LECUYER, I.; LE CLOIREC, P. Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash. **Water Research** v.35(4), p. 965-976. 2001.

SILVA, J.C.; DIAZ, J.M.R.; SILVA, G.H.; FERREIRA JÚNIOR, J.J. ; SILVA, P.F.L.; SILVA, V.L- Emprego de cinzas de bagaço de cana na eliminação íons Ni^{2+} de uma solução aquosa. 52º Congresso Brasileiro de Química, Recife –Pernambuco, **Anais-** 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. p. 91-96. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006.

SPOKAS, K. A.; Review of the stability of the biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, v.1(2), p. 289-303; 2010.

TURN, S. Q.; KINOSHITA, C. M.; JAQUEWAY, L. A.; JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L. WU, B. C.; BLEVINS, L. G. Fuel characteristics of processed, high-fiber sugarcane. **Fuel Processing Technology**. v.81, p. 35-55. 2003.

URAS, U.; CARRIER, M.; HARDIE, A. G.; KNOETZE, J. Physico-chemical characterization of biochars from vacuum pyrolysis of South African agricultural wastes for application as soil amendments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.98. p.207-213. 2012.

VASSILEV, S. V. BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. In: **Fuel**, v.89:p. 913-933. 2010.

WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Sci.**, v.37: p. 29-38, 1934.

WONG, M.H. & WONG, J. W. C. Effects of fly ash on soil microbial activity. **Environmental Pollution** (Series A) 40) p. 127-144. 1986.

ZHANG, F.-S., YAMASAKI, S., NANZYU, M., Application of waste ashes to agricultural land – effect of incineration temperature on chemical characteristics. **The Science of the Total Environment**. v.284, p. 205-214. 2001.

ZIMMERMANN, S. & FREY, B. – Soil respiration and microbial properties in an acid forest soil: effects of wood ash. **Soil Biology and Biochemistry**. v.34: p. 1727-1737. 2002.

4. APLICAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM SOLOS: II- ASPECTOS AMBIENTAIS E PREDIÇÃO DO COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS EM EXPERIMENTOS DE CAMPO

RESUMO- O aumento do uso do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia elétrica tem resultado em grandes quantidades de cinzas que necessitam de manuseio e disposição adequada. O destino corrente deste resíduo em grande escala tem sido a utilização no solo das áreas plantadas com cana-de-açúcar associado com torta de filtro. Porém, esse método não é autorizado pelas agências ambientais do país ou pelo Ministério da Agricultura e são escassas as avaliações sobre vantagens ou desvantagens de sua aplicação. Com isto esta pesquisa foi proposta visando avaliar os efeitos da aplicação de CBCA em diferentes doses na mobilidade de metais e semimetais em solos. Para isso foi proposto ensaio de campo em duas áreas sob Argissolo com cultivo de citros com diferentes manejos da CBCA (aplicação na superfície e incorporado) por meio do delineamento em blocos casualizados com 5 repetições. Foram avaliados o efeito de 5 doses de CBCA (0, 5, 10, 20 e 40 Mg ha⁻¹) quanto ao comportamento dos metais tóxicos (Cr) e fitotóxicos (Zn, Mn, Cu, e Ni); dos semimetais (Si e As) e de alguns ânions: sulfato e fosfato. A CBCA foi classificada como resíduo Classe II-A não inerte segundo a NBR 10.004/2004 da ABNT devido à presença de teores de sulfato maiores que o valor Máximo permitido o que pode ter acarretado a lixiviação de bases trocáveis (principalmente Na e K). A aplicação da CBCA não contribuiu para o aumento dos teores de metais extraídos pelo método USEPA 3050 e disponíveis (extraído por DTPA) de Mn, Cu, Zn, Cr ou Ni no Argissolo e também não alterou o pH. A CBCA não contribuiu para a elevação dos teores de Si disponível no Argissolo devido ao predomínio de sílica cristalina de baixa reatividade na sua composição química.

Palavras chave: resíduo organomineral, fertilidade do solo, silício disponível, fonte potássico, metais pesados.

THE APPLICATION OF SUGARCANE BAGASSE ASHES IN SOILS: II PREDICTION AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF HEAVY METALS' BEHAVIOR IN FIELD EXPERIMENTS

ABSTRACT – The increased use of sugarcane bagasse for electric energy production has resulted in large amounts of ashes that requires its proper handling and disposal. The current target of this large-scale residue has been its use in the areas of sugarcane soil associated with filter cake, though this method is not authorized by the country's environmental agencies or by the Ministry of Agriculture and the assessments about advantages or disadvantages of its application are scarce. Due to this fact, this research was proposed to evaluate the SBA application effects in different doses of metals and metalloids mobility in soils. For this, it was proposed the field trial in two areas under Ultisol with citrus cultivation with different SBA managements (incorporated and surface application) through the randomized block designs with 5 repetitions. Were evaluated 5 doses of SBA's effect (0, 5, 10, 20 and 40 t ha⁻¹) regarding of toxic metals (Cr) and phytotoxic (Zn, Mn, Cu, and Ni); metalloids (Si and As) and some anions behavior (SO₄²⁻ and PO₄²⁻). The SBA was classified as class II-A non inert waste, according to ABNT NBR 10,004/2004 due to

the presence of sulfate levels bigger than the maximum value allowed, what may have led to the leaching of exchangeable bases (mainly Na and K). The SBA application did not contribute metals extracted by USEPA 3050B and to the available (extracted DTPA) of Mn, Cu, Zn, Cr and Ni in Ultisols and did not alter significantly the Ultisols pH. The SBA hasn't contributed to the Si levels elevation "available" in Ultisols due to the predominance of crystalline sílica with low reactivity in its chemical composition.

Key words: organomineral residue, soil fertility, available silico, potassium source, heavy metals.

4.1 INTRODUÇÃO

O aumento do uso do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia elétrica no Estado de São Paulo tem resultado em grandes quantidades de cinzas. Na safra passada, não fosse à utilização do bagaço principalmente para geração de energia, pelo menos 163 milhões de toneladas deste subproduto estaria abarrotando os pátios das usinas (CONAB, 2014) já que, de cada tonelada de cana restam 250 Kg de bagaço (CORDEIRO et al., 2009).

Além de utilizado nas usinas e destilarias, o bagaço é empregado como combustível em outras indústrias, como substituto dos derivados de petróleo e da lenha. A indústria de alimentos e bebidas paulista, em especial a cítrica e da soja, são grandes consumidoras de bagaço, devido à proximidade de suas unidades de esmagamento com as regiões canavieiras, e pelo fato de sua sazonalidade coincidir com a safra da cana-de-açúcar (JANK, 2010).

Cerca de 95% de todo o bagaço de cana produzido no Brasil é queimado em caldeiras aquatubulares com queima em suspensão para geração de vapor (ANA, 2009). Segundo Paula et al. (2008), o bagaço de cana-de-açúcar apresenta rendimento de cinza de 10%, com teor de SiO_2 de 84%, o que faz que tenha características diferentes de cinzas de carvão mineral e de biomassa lenhosa. Segundo Rio (2002), os principais constituintes das cinzas de biomassa lenhosa são CaO (44%), SiO_2 (30%) e Al_2O_3 (21%). Frias et al. (2007), argumentam que a CBCA é um subproduto sólido orgânico-inorgânico complexo com principais elementos da matriz, como, Si, Al, Fe e carbono não queimado juntamente com quantidade significativa de Ca, Mg, K, P e S. Segundo estes autores, em menor escala, podem

ser encontrados nas cinzas a presença de metais pesados (MPs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), dioxinas e furanos.

A necessidade de retirar a baixo custo as cinzas das usinas sucroenergéticas fez com que se adotassem práticas de disposição sem as medidas de proteção necessárias (FEITOSA, 2009). Segundo Brunelli & Pisani (2006), a CBCA não tem seu uso regulamentado por órgãos ambientais e vem sendo aplicada aos solos brasileiros sem critérios agronômicos. Do ponto de vista prático, têm sido lançada em grandes depósitos como substrato para compostagem junto à torta de filtro e a vinhaça produzidas nas indústrias sucroenergéticas (CONAB, 2014). A forma de manejo mais usual da aplicação da CBCA é incorporada ao solo na reforma do canavial ou na superfície na linha de plantio da cana planta (JANK, 2010).

Existe grande carência de estudos com base científica que avaliem a eficácia do uso da CBCA como fonte de nutrientes para as plantas e os efeitos na disponibilidade e no acúmulo de metais pesados em solos brasileiros. Muitas pesquisas têm reportado aumentos do pH e dos teores dos nutrientes Mg, K e Ca no solo e também a imobilização de metais pesados com a aplicação de cinzas de carvão mineral e de biomassa lenhosa (DEMEYER et al., 2001; VANCE & MITCHEL, 2000; ERIKSSON, 1998). Contudo, a disponibilidade desses nutrientes e metais tóxicos depende do tipo de solo (SAARSALMI et al, 2001), da profundidade de amostragem (DEMEYER et al., 2001), das características químicas da cinza (ZHANG et al., 2002) e do tempo após a aplicação (SAARSALMI et al., 2001).

Devido à presença de metais nas cinzas de biomassa, a maioria dos estudos evidencia aumentos dos teores totais desses elementos no solo (PANDEY & SINGH (2010); HANSEN et al. (2001) ERIKSSON (1998)). CICCU et al. (2003) em estudo realizado em solos de mina italiana contaminado com metais pesados, misturado com cinzas volantes alcalinas de carvão mineral mostrou a diminuição dos níveis dos teores de metais pesados em água de percolação, indicando que a cinza volante de carvão mineral nesses solos podem levar a imobilização de íons de metais pesados.

A hipótese deste trabalho é de que a aplicação de CBCA no solo altera os teores de silício, Ca, Mg, K, Na e metais pesados (Cr, Ni, Mn, Zn e Cu) no solo. O objetivo deste trabalho foi classificar a cinza de bagaço de cana-de-açúcar quanto á periculosidade de acordo com a NBR 10004:2004 da ABNT e avaliar o efeito de sua aplicação em atributos químicos do solo.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar

Para o presente estudo, as CBCAs foram coletadas no pátio da empresa sucroenergética na forma como são dispostas na lavoura e continham, em média, 50% de umidade. Visualmente, esta cinza apresentou uma quantidade de bagacilhos não queimados, fuligem e areia apreciáveis. A caracterização química e física da amostra foi realizada antes do início do experimento e a amostragem obedeceu à sistemática de coleta descrita na NBR 10.007:2004. A amostra foi caracterizada quimicamente visando a sua classificação quanto à periculosidade, conforme normas da ABNT NBR 10004:2004 (Resíduos sólidos- Classificação) pela BIOAGRI AMBIENTAL. O grau de periculosidade das cinzas de bagaço de cana de açúcar foi realizado conforme testes de lixiviação (ABNT NBR 10005:2004) e de solubilização (ABNT NBR 10006:2004) parâmetros inorgânicos e orgânicos (Tabela 4.1).

Foram determinadas as concentrações químicas de várias espécies químicas (Tabela 4.2) e calculados o poder de neutralização (PN) e o pH em água conforme preconizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Foram também calculados por gravimetria os percentuais de Matéria volátil (orgânica) e fixa (inorgânica) e o resíduo insolúvel em HCl (Tabela 4.3).

4.2.2 Condução do experimento

Para se avaliar os efeitos da aplicação da CBCA nos teores de silício e dos metais, foi implantado experimento de campo no ano agrícola de 2011/2012 em duas áreas sob Argissolo Vermelho Amarelo no Estado de São Paulo. Na área 1 a CBCA foi incorporada ao solo e o delineamento experimental adotado foi o de blocos casualizados com cinco tratamentos (doses de CBCA) e cinco repetições. As doses utilizadas foram: 0, 5, 10, 20, 40 Mg ha⁻¹. A parcela experimental foi constituída por

uma área de 25 m², totalizando 25 parcelas em cada área experimental. Após a aplicação a cinza foi incorporada por meio de gradagem nos primeiros 15 cm do solo. Na área 2, repetiu-se o mesmo experimento e doses de CBCA, no entanto, com a cinza sem incorporação.

A amostragem do solo foi realizada aos 300 dias após aplicação da cinza. Em cada parcela, foram coletadas oito amostras simples para compor uma amostra composta. Na área 1 (Figura 4.1), em que a cinza foi incorporada, as amostras foram coletadas nas camadas de 0-15; 15-30 e 30 a 45 cm.

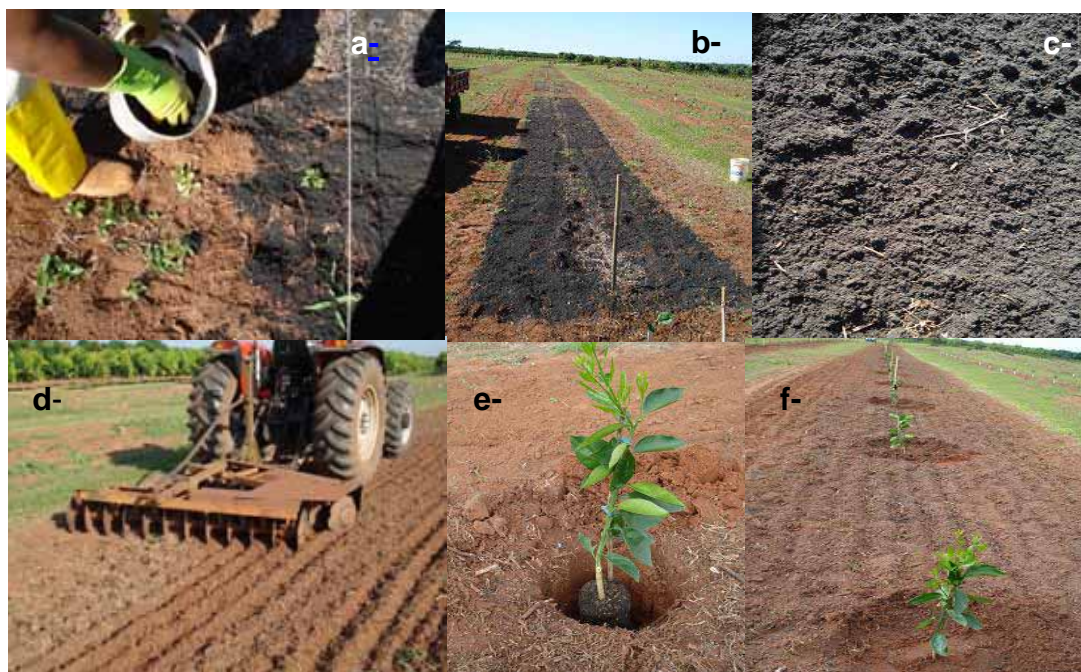


Figura 4.1. - Aspecto geral das áreas sob Argissolos em Taquaritinga SP cultivados com citros. (a, b, c)- Aplicação da CBCA, (d)- incorporação da CBCA por meio de gradagem e (e, f)- plantio das mudas de citros.

Na área 2 (Figura 4.2) em que a cinza foi aplicada na superfície sem incorporação, as amostras foram retiradas nas camadas 0-10, 10-20 e 20-40 cm. Todas as amostras de solo foram secas ao ar, passadas por peneira de malha de 2 mm e acondicionadas para posterior análise. Foram investigados os efeitos no Argissolo dos elementos químicos de maior abundância na composição química da

cinza, evidenciados a partir da caracterização físico-química (consta no capítulo caracterização).



Figura 4.2.- Aspecto da área em Taquaral cultivado com citros (plântulas de 1,5 anos) em que foram aplicadas as CBCAs na superfície sem incorporação (a) antes e (b) depois da aplicação da CBCA.

Os teores no solo de Ca, Mg, K, Na, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn foram determinados conforme metodologia da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América: USEPA (1986), método 3050-B e os teores disponíveis dos metais Cr, Ni, Zn, Mn e Cu em extrato DTPA segundo Raij et al (2001). A análise foi realizada em espectrômetro de absorção atômica. O procedimento de digestão do método 3050B (USEPA) se dá pelo ataque por ácido nítrico e água oxigenada concentrados, liberando os metais ligados à matéria orgânica, óxidos e outras frações minerais, com exceção da silicatada.

A condutividade elétrica foi determinada em extrato de saturação 1:10 (solo: água), o pH em água; P e SO_4^{-2} de acordo com os métodos propostos por Raij et al. (2001). O Si disponível foi analisado em extrato CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ conforme descrito por Korndörfer et al. (2004).

Os dados foram analisados por meio de análise de variância (teste F). Seguiu-se o delineamento experimental em blocos com parcelas subdivididas sendo as doses como tratamentos principais e as profundidades como tratamentos secundários. As comparações das médias entre doses e profundidades nas análises químicas de solo foram realizadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade quando os resultados foram significativos.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Análise química e classificação da CBCA segundo a NBR 10004: 2004 da ABNT

Comparando-se os resultados do lixiviado com os valores máximos permitidos (VMPs) pela NBR 10004:2004 pode-se afirmar que os parâmetros satisfazem os limites permitidos, enquanto que o resultado do solubilizado (Tabela 4.1) para o parâmetro sulfato ultrapassam os VMPs. Em função dos resultados o resíduo foi classificado como Classe II A- resíduo não inerte. Os resíduos com tal classificação podem ter propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Estes resultados corroboram com os de Lima et al. (2009), que classificaram 4 cinzas de bagaço de cana-de-açúcar de quatro usinas da região de São Carlos, Estado de São Paulo como resíduo Classe II A- não inerte, entretanto, nos extratos solubilizados da CBCA foram encontrados teores maiores que o VMP segundo a ABNT NBR 10006:2004, em relação aos parâmetros: alumínio, cádmio, chumbo e fenóis totais, o que evidencia que a composição química da CBCA difere de uma empresa para outra.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) são gerados naturalmente, e de forma contínua, pela combustão incompleta de substâncias orgânicas, como resíduos vegetais, madeira e matéria orgânica. O anexo D – listagem N^o4 da NBR 10.004 (ABNT, 2004), relaciona substâncias e espécies químicas que conferem periculosidade aos resíduos. A presença de um desses compostos no resíduo é suficiente para classificá-lo como resíduo perigoso (Classe I). Dessa forma, a identificação dos HAPs, de alguns solventes e de organoclorados em resíduos é de relevante interesse para a saúde pública, uma vez que a classificação de um resíduo como perigoso implica a necessidade de formas adequadas de gerenciamento para evitar que ocorra contaminação ambiental e humana.

Cabe ressaltar que os HPAs são considerados precursores de material fuliginoso e que a análise do lixiviado da CBCA demonstrou a presença do HAP, benzo(a)pireno (BaP) em concentração de 0,00029 mg L⁻¹, valor este abaixo dos máximos preconizados pela NBR 10.004:2004. Toxicologicamente, o BaP é

considerado como carcinogênico, mostra efeitos embriotóxicos e teratogênicos (PEREIRA NETTO et al., 2000). Embora a contribuição da CBCA com os teores de HAPs- BaP nos solos possa ser considerada negligível em curto prazo, o possível acúmulo por aplicações continuadas devem ser convenientemente avaliados em estudos de longo prazo (décadas) quando a aplicação de CBCA for contínua no solo.

Tabela 4.1 – Resultados dos parâmetros inorgânicos e orgânicos do teste de lixiviação e solubilização da CBCA segundo a NBR 10.005 e 10.006 de 2004.

PARÂMETROS INORGÂNICOS					
NBR 10005- lixiviado			NBR10006 - Solubilizado		
Variáveis	Resultados	Resultados	Variáveis	Resultados	*VMP
	(mg L⁻¹)	NBR		(mg L⁻¹)	NBR
		10005:2004			10006:2004
Arsênio	0,021	1,00	Alumínio	0,013	0,20
Bário	1,200	70,00	Arsênio	<0,01	0,01
Cádmio	< 0,001	0,50	Bário	0,36	0,70
Chumbo	<0,01	1,00	Cloretos	192,00	250,00
Cromo	0,018	5,00	Manganês	0,033	0,10
Fluoreto	0,200	150,00	Selênio	<0,008	0,01
Mercúrio	<0,00005	0,10	Sódio	62,80	200,00
Prata	<0,005	5,00	Sulfato	901,00	250,00
Selênio	0,016	1,00	Zinco	0,091	5,00
PARÂMETROS ORGÂNICOS					
Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) (mg L⁻¹)					
Benzo(a)pireno (BaP)	0,00029	0,07	Benzo(a)pireno (BaP)	-----	0,0005

*VMP= Valores máximos permitidos

No decurso da combustão de materiais lignocelulósicos os HPAs são criados, e estes hidrocarbonetos permanecem na cinza resultante e é provável que sejam preservados no sistema poroso do carbono não queimado (SPOKAS, 2010). Estudos realizados com cinzas volantes (PANDEY & SINGH, 2010) mostram a existência de uma correlação entre os teores de carbono orgânico e de HPAs, o que evidencia a importância de eficiências de combustão elevadas, originando cinzas bem queimadas. O teor de carbono orgânico nas cinzas deve ser inferior a 5% (percentagem mássica em base seca) para assegurar o cumprimento dos valores limite impostos em alguns países da União Europeia (UE) (como por exemplo, na Áustria e Dinamarca) para a aplicação das cinzas de biomassa em solos agrícolas e florestais (COELHO, 2010). Segundo este autor nestes países caso as cinzas

compreendam teores superiores, as concentrações de policlorodibenzodioxinas / furanos (PCDD/F) e HPAs devem ser determinadas. Pesquisa de Bruneli & Pizani Jr (2006) indicaram a inexistência de dioxinas e furanos (2,3,7,8 dibenzo-p-dioxinas cloradas e dibenzofuranos clorados) na CBCA avaliada.

É consenso na literatura que a biodegradação tem maior eficiência na eliminação de hidrocarbonetos com 1, 2 ou 3 anéis aromáticos (HPAs de baixa massa molecular) porém tem sido considerada pouco efetiva com compostos de 4 ou mais anéis aromáticos (HPAs de alta massa molecular) como o BaP (que contém 5 anéis aromáticos). Estudos de Bruneli & Pizani (2006) quanto à presença de HPAs na CBCA demonstraram que 93% em massa foram constituídos por naftaleno (71,8%), acenaftileno (14,4%) e fenantreno (6,8%), todos com baixo peso molecular de baixa persistência no ambiente, os autores argumentaram que estes compostos seriam completamente degradados nos primeiros 60 dias de aplicação.

Cabe ressaltar a presença de íons ácidos na CBCA do experimento aqui reportado como o sulfato e o cloreto (Tabela 4.1) os quais podem diminuir o efeito alcalinizante das cinzas (HANZEN, 2001), o que pode justificar em parte a baixa eficiência da CBCA como corretivo de acidez. Embora o enxofre seja um dos elementos que facilmente se volatiliza durante a combustão da biomassa, a sua fixação parece estar relacionada com a concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos na cinza, os quais se combinam para formar sulfatos (PITA, 2009). A retenção de enxofre na fase sólida (cinzas) durante a combustão de biomassa tem influência na diminuição das taxas de emissão de SO₂ para a atmosfera. Note-se que a retenção do enxofre, na fase sólida (cinzas), traz benefícios ao nível das emissões, mas acarreta consequências ao nível das cinzas produzidas, uma vez que a presença de sulfatos solúveis nestes resíduos torna-os menos inertes, o que corrobora com a classificação do resíduo segundo a NBR 10004. A presença de cloretos é muito importante na formação da cinza, facilitando a mobilidade de muitos compostos inorgânicos no solo, em particular o potássio (JENKINS et al., 1998; HANSEN et al., 2001) (Tabela 4.1).

A análise química, segundo preconizado pelo MAPA (Tabela 4.2) evidencia maiores teores na CBCA de ferro e potássio: 0,28 e 0,27%, respectivamente, e menores proporções de Ca, Mg, S, B e Zn. A maior preocupação com relação à utilização da CBCA no solo foi o teor de cromo (49,65 mg Kg⁻¹), considerado a princípio, relativamente elevado. Ressalta-se também a presença na CBCA do metal

Tabela 4.2 – Resultado da análise química da CBCA segundo métodos preconizados pelo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Variáveis	Resultados (%)	Variáveis	Resultados (mg/kg)
Umidade a 105°C	40,50	As	0,28
P ₂ O ₅ - Total	0,12	Cd	**<LQ
K	0,27	Pb	<LQ
Ca	0,12	Cr	49,65
Mg	0,07	Ni	3,05
S	0,03	Se	<LQ
B	0,002	Hg	<LQ
Zn	0,001	Mn	100,00
pH água	8,90	Cu	10,00
% Material Volátil	10,50	% Material Fixo	89,50
*% PN	2,45	% Material insolúvel HCl	84,50

*PN= Poder Neutralização, **LQ = Limite de Quantificação

níquel (Ni) e do semimetal Arsênio (As).

A Instrução Normativa N° 27/2006 do MAPA estabelece os limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em corretivos de acidez apenas para o Cádmio e o Chumbo de 20 e de 1000 mg kg⁻¹, respectivamente. Pode-se observar que estes teores na CBCA estiveram abaixo do limite de quantificação do método de referência adotado pelo MAPA. Pode-se evidenciar que a CBCA tem um poder neutralizante (PN) muito baixo (2,45%).

4.3.2 Efeitos dos tratamentos nos atributos do solo

Pode-se notar que não houve diferenças significativas entre doses para o pH; condutividade elétrica (C.E.); Si disponível; sulfato (SO₄⁻²); e P resina) (Tabela 4.3), tanto para a cinza incorporada como para a aplicada na superfície sem incorporação. Também não foi observado interação entre doses e profundidades, indicando que estes fatores agiram independentemente sobre as variáveis avaliadas. Em relação à profundidade, observou-se diferença significativa para as variáveis estudadas (pH, C.E., Si disponível; sulfato (SO₄⁻²); e P resina).

O pH dos solos não foi alterado com a aplicação de doses crescentes de CBCA (Tabela 4.3) contrariando resultados de Ferreira et al. (2012); Feitosa, (2009) e Pita, (2009). Estes resultados indicam que a CBCA utilizada não se comportou eficientemente como corretivo da acidez o que pode ser justificado pelo seu baixo poder de neutralização (PN). O baixo valor de PN indica que as cinzas possuem baixos teores de hidróxidos, carbonatos e silicatos, que são espécies alcalinizantes que atuam na diminuição da acidez do solo. Segundo Demeyer et al. (2001) o efeito do aumento do pH dos solos pela aplicação de cinzas pode ser justificado pela composição mineralógica deste resíduo. Sabe-se que alguns minerais contendo Ca-Mg-Si são importantes neutralizantes da acidez, e que a hidratação da composição do mineral é importante para a melhoria do pH. Pode-se observar que os baixos teores de Ca e Mg na CBCA (Figura 4.2) provavelmente não favorecem a formação destes silicatos haja visto o predomínio de sílica cristalina e microclínio na sua composição mineralógica. Segundo Saarsalmi et al. (2001), cinzas também podem conter quantidades de carbono e sílica, o que reduz seu PN. Pode ter contribuído para o baixo PN, o fato que a CBCA foi retida nos lavadores de gases e que passou por um tratamento para coagulação/ decantação de partículas. A água do lavador de gases (que se apresenta em temperatura próxima de 80° C) provavelmente retirou parte dos íons solúveis contidos na CBCA.

A aplicação de CBCA não altera o Si (disponível) no solo, pois apresenta predomínio de quartzo cristalino de baixa reatividade na sua composição mineralógica, o que corrobora com resultados de Lima (2011). Os baixos valores de condutividade elétrica apresentado no Argissolo (Tabela 4.3) corroboram com o silício ser inerte.

As diferentes doses de CBCA não contribuíram para a elevação dos teores de Si disponível no solo, não influenciando, também o aumento do teor de fósforo (Tabela 4.3). O silicato pode ser adsorvido às superfícies dos óxidos de Fe, tal como o P, inclusive deslocando este elemento previamente adsorvido nas superfícies oxídicas e vice-versa (LIMA, 2011), contribuindo, assim, com a redução do fenômeno da sorção de P. Tais efeitos podem ser devidos não só à competição dos ânions silicato pelos sítios de adsorção de fosfato, mas também ao aumento do pH, uma vez que os silicatos apresentam ação corretiva da acidez dos solos (KORNDÖRFER et al., 1999). Lima (2011) também argumentou que a aplicação da

CBCA não influenciou a redução da fixação de P o que corrobora com os resultados encontrados (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e de vários atributos do solo (pH, Si, P, SO_4^{2-} , C.E.) após 300 dias da aplicação da CBCA em Argissolo (disposta na superfície incorporada e sem incorporação)

Doses CBCA (t ha ⁻¹)	pH CaCl ₂	P resina	Si disponível	Sulfato	C.E.
	-----mg dm ⁻³ -----				dS cm ⁻³
	CBCA incorporada				
0	5,09	21,80	1,41	3,73	0,015
5	5,12	30,80	1,52	3,20	0,016
10	5,15	22,27	1,42	3,20	0,014
20	4,98	12,33	1,57	3,40	0,015
40	5,20	25,20	1,48	3,27	0,015
F (doses)	0,56ns	0,41ns	2,29ns	0,16ns	0,21ns
CV (%)	8,24	179,72	11,99	63,64	42,53
Prof. (cm)					
0-15	5,35a	48,92a	1,32b	2,60b	0,022a
15-30	5,00b	11,64b	1,40b	2,72b	0,013b
30-45	4,97b	6,88b	1,72a	4,76a	0,010b
F (prof)	28,89**	13,56**	64,85**	12,21**	62,10**
CV (%)	3,80	139,05	8,92	51,69	25,06
F (dosesXprof)	0,83ns	0,63ns	0,91ns	0,37ns	0,90ns
	CBCA sem incorporação				
0	4,85	50,20	2,65	6,6	0,061
5	4,61	45,00	2,68	9,33	0,057
10	4,65	47,40	2,98	9,67	0,064
20	4,84	47,70	2,99	8,8	0,057
40	4,75	43,90	3,40	10,07	0,063
F (doses)	0,66ns	0,43ns	1,35ns	0,43ns	0,41ns
CV (%)	11,15	31,18	47,25	90,35	30,58
Prof. (cm)					
0-10	4,37b	101,68a	2,43b	4,52b	0,059b
10-20	4,99a	26,72b	2,69b	7,52b	0,048c
20-40	4,86a	12,16c	3,70a	14,64a	0,074a
F (prof)	39,45**	390,47**	29,68**	28,48**	62,10**
CV (%)	5,52	25,94	20,90	54,76	25,06
F (dosesXprof)	0,83ns	1,21ns	1,35ns	1,36ns	0,84ns

ns: não significativo (P > 0,05); *: significativo (P < 0,05); **: significativo (P < 0,01)

Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, p<0,05).

C.E. = condutividade elétrica

Os teores de Ca, Mg, K e Na (Tabela 4.4) não foram influenciados pela aplicação das diferentes doses de CBCA e também não foram observadas interações significativas entre doses e profundidade.

Tabela 4.4 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e dos atributos do Argissolo (Ca, Mg, K e Na) extraídos pelo Método USEPA 3050) amostrado aos 300 dias após a disposição da CBCA na superfície com incorporação e sem incorporação.

Tratamentos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
	-----g kg ⁻¹ -----			
Mg ha ⁻¹	CBCA incorporada			
0	29,40	29,20	32,30	10,00
5	34,80	29,49	46,04	9,80
10	25,90	29,72	39,99	9,50
20	20,00	28,21	43,40	9,70
40	30,05	30,50	53,11	11,00
F (Doses)	1,02ns	0,36ns	2,03ns	0,31ns
CV(%)	75,67	18,42	48,51	2,80
Prof. (cm)				
0-15	46,20 a	37,84 a	46,44	0,91
15-30	19,40b	25,59 b	43,38	0,90
30-45	18,80 b	24,84 b	39,09	1,00
F (Prof.)	25,45**	42,28**	2,28ns	0,42ns
CV(%)	55,07	18,22	28,40	2,70
F (Doses x Prof.)	0,63ns	0,46ns	2,07ns	0,35ns
Mg ha ⁻¹	CBCA sem incorporação			
0	18,60	24,27	87,95	13,00
5	14,60	20,33	81,67	12,20
10	15,70	22,53	85,77	13,20
20	18,00	26,60	104,02	12,40
40	15,40	23,52	108,83	12,10
F (Doses)	1,02ns	1,85ns	1,80ns	0,33ns
CV(%)	51,12	27,98	37,00	2,85
Prof. (cm)				
0-10	13,50 b	21,75 b	100,57	11,80
10-20	18,50 a	23,43 ab	91,85	12,10
20-40	17,40 a	25,17 a	88,52	11,90
F (prof)	24,95**	10,83**	1,50ns	0,44ns
CV (%)	16,06	11,09	27,10	2,58
F (Doses x Prof.)	1,50ns	1,10ns	0,63ns	4,28ns

ns: não significativo (P > 0,05); *: significativo (P < 0,05); **: significativo (P < 0,01)

Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, p<0,05).

Este efeito pode ser justificado pelos baixos teores na composição química da CBCA. Efeitos da profundidade foram observados, exceto para K e Na nos dois locais avaliados, indicando alta solubilidade destes elementos presentes na CBCA.

A aplicação da CBCA em doses crescentes não resultou em acréscimo dos teores dos metais Cu, Zn, Mn, Cr e Ni (Tabela 4.5). Resultados não significativos sugerem que a CBCA estudada não representam reservatórios importantes para os metais pesados, uma vez que os seus teores são muito baixos nas cinzas. Deve-se considerar também a formação de compostos no solo não solubilizados pelo extrator, considerando-se que o método analítico utilizado para avaliação dos metais (USEPA 3050B) não quantifica os metais da fração silicatada. Em relação a cinzas de carvão mineral e de biomassa lenhosa, Pandey & Singh (2010); Hansen et al. (2001) e Eriksson (1998), observaram aumento nos teores de metais pesados em solos tratados com essas cinzas, embora nestes casos os resíduos apresentassem maior concentração de tais elementos em relação às cinzas utilizadas neste estudo.

Os teores de metais pesados não foram incrementados devido à ineficiência da CBCA como alcalinizante o que não favorece a imobilização dos metais. Segundo Pandey & Singh (2010), cinzas alcalinas são eficazes na imobilização de metais embora esta eficácia possa variar dependendo da matéria prima (precursor) da cinza apresentada. Possíveis mecanismos para a imobilização de metais por cinzas são: (a) a formação de precipitados como óxidos (e hidróxidos), carbonatos, silicatos ou fosfatos de metais, (b) interações eletrostáticas (adsorção não específica resultando a formação de complexos de esfera externa) entre cátions de metais, e os grupos funcionais de superfície das cinzas ativados pelo aumento do pH; e (c) quimiossorção entre os elétrons σ dos metais e os elétrons π deslocalizados da superfície do carbono das cinzas (UCHIMIYA et al., 2010).

Cinzas de carvão mineral e biomassa florestal por serem ricas em substâncias alcalinas, podem aumentar a precipitação de metais em solos, o que favorece o aumento do teor de metais totais, o suficiente para reduzir a disponibilidade de metais (CICCU et al., 2003). Estes autores argumentam que estas cinzas são ricas em silicatos, principalmente de cálcio que tem poder alcalinizante e capacidade de formar silicatos insolúveis, contrariando o efeito da CBCA nos solos pela ausência destes silicatos.

Pandey & Singh (2010), argumentam ainda que cinzas podem conter quantidades significativas de metais pesados, mas a lixiviação pode ser difícil,

Tabela 4.5 – Resultados da análise química de metais segundo método USEPA 3050B no Argissolo depois de 300 dias da aplicação de diferentes doses de CBCA

Doses de CBCA (t ha ⁻¹)	Cobre	Manganês	Zinco	Cromo	Níquel
	-----mg kg ⁻¹ -----				
	CBCA incorporada				
0	63,87	1203,20	70,07	2,10	0,39
5	58,47	1210,47	94,67	2,22	0,38
10	68,13	1206,87	76,00	2,18	0,41
20	60,27	1207,07	82,07	2,18	0,42
40	66,47	1237,53	75,87	2,18	0,35
F (doses)	0,44ns	0,017ns	1,58ns	0,23ns	0,19ns
CV (%)	37,24	34,14	36,18	15,60	62,12
Prof. (cm)					
0-15	73,52 a	1217,96ab	92,48a	2,01 b	0,32 b
15-30	64,20 ab	1289,56 a	76,48b	2,18 a	0,40 ab
30-45	52,60 b	1131,56 b	70,24b	2,33 a	0,45 a
F (prof.)	7,52**	7,16**	8,30**	11,31**	5,85**
CV (%)	30,13	12,19	24,96	10,83	34,26
F (dosesXprof)	0,66ns	1,09ns	1,14ns	1,29ns	0,65ns
Doses de CBCA	CBCA sem incorporação				
0	132,27	1381,4	109,87	2,41	0,39
5	118,73	1269,93	92,67	2,27	0,36
10	122,4	1471,47	102,60	2,32	0,37
20	148,93	1522,13	132,33	2,61	0,48
40	124,33	1346,33	100,87	2,35	0,39
F (doses)	1,49ns	0,89ns	2,42ns	1,48ns	1,90ns
CV (%)	29,52	29,36	34,86	17,66	35,31
Prof. (cm)					
0-15	198,84 a	1273,72 b	137,24a	2,34	0,33c
15-30	110,12 b	1350,88 b	98,08b	2,36	0,39b
30-45	79,04 c	1570,16 a	87,68b	2,47	0,47a
F (prof.)	134,83**	18,97**	22,92**	1,76ns	25,64**
CV (%)	20,70	12,63	25,35	11,50	17,5
F (dosesXprof)	0,85ns	1,56ns	1,12ns	0,96ns	1,85ns

ns: não significativo (P > 0,05); *: significativo (P < 0,05); **: significativo (P < 0,01)

Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, p<0,05).

porque estes elementos estão imobilizados em complexos de sílica e alumínio (aluminossilicatos). Os autores argumentam ainda que é provável que os elementos inorgânicos presentes em cinzas alcalinas, tais como fosfatos, silicatos, óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Ca, Mg, Fe e Mn, contribuam para o aumento da

retenção de metais pesados com o tempo de aplicação, reduzindo o risco de contaminação deste material. Segundo McBride (1995), o regulamento da USEPA 503 tem permitido limites mais elevados de acumulação de metais pesados em solos agrícolas tratados com resíduos, baseando-se na capacidade desses compostos inorgânicos em reter esses elementos, prevenindo, desta forma, que os metais pesados prejudiquem a capacidade produtiva ou a qualidade de culturas vegetais por longos períodos de tempo, o que não é possível na aplicação da CBCA no solo, haja visto os baixos teores, evidenciados pelo baixo PN, destes elementos na sua composição química.

A CBCA apresentou concentrações de chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e do semimetal selênio (Se) abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado (Tabela 4.2). Reforçando o argumento de que os baixos teores de metais pesados na CBCA evitaram o aumento significativo desses elementos no solo, observa-se que as quantidades aplicadas de As, Cr, Zn e Cu na área foram baixos em comparação ao máximo permitido preconizado pelo CONAMA 420-2009. Considerando a maior dose de aplicação (40 Mg ha^{-1}) teria sido incrementado 0,0112 mg de As; 1,986 mg de Cr; 0.4 mg de Cu e 0.4 mg de Zn em 1 kg de solo enquanto que os níveis de prevenção estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/2009 é de 15 mg de As, 75 mg de Cr, 60 mg de Cu e 300 mg de Zn/ kg de solo (Tabela 4.6), ou seja 1340 aplicações de CBCA seriam necessárias para que o solo fosse considerado comprometido em relação ao As, 38 aplicações para o Cr, 150 aplicações para o Cu e 750 aplicações para o Zn se o solo testemunha (sem aplicação de cinzas) apresentasse teores nulos dos metais mencionados. A concentração de arsênio (As), cobre (Cu) e zinco (Zn) na CBCA é muito pequena e se esta permanecesse em outras CBCAs aplicadas na mesma área raramente limitaria a aplicação desse resíduo nos solos agrícolas.

Pode-se observar que na ausência da aplicação da CBCA, os teores médios segundo o método USEPA 3050B de Cu e Zn do solo dos locais avaliados estão acima do valor de referência de qualidade (RQ de 35 e 60 mg kg^{-1} respectivamente) enquanto que apenas o Cu se encontra acima do valor de prevenção (de 60 mg kg^{-1}) segundo a Resolução CONAMA 420/2009 (Tabela 4.6). O cobre pode acumular-se na superfície de solos agrícolas (Tabela 4.5), fixado fortemente pela matéria orgânica e por óxidos de Fe, Al e Mn e pelos minerais de argila (ALLOWAY, 1995), como consequência do uso continuado de fungicidas cúpricos o que

provavelmente aconteceu nos tratamentos controles. A adição de CBCA incorpora o carbono pirogênico no solo o que poderia representar sítios ativos de sorção para os metais, principalmente para o Cu e o Zn. O efeito não significativo para o acréscimo dos metais avaliados nestes solos com teores acima dos valores de referência de qualidade ratifica o efeito primário do pH na retenção desses elementos.

Tabela 4.6 – Teores dos metais pesados analisados no Argissolo sem a aplicação da CBCA e os valores máximos da Resolução CONAMA 420 de 2009

Elemento	CONAMA 420/2009						
	¹ INC	² SUP	³ R.Q.	Prevenção	Investigação		
	mg kg ⁻¹ solo seco				Agrícola	Residencial	Industrial
Cu	63,87	132,27	35	60	200	400	600
Zn	70,07	109,87	60	300	450	1.000	2.000
Cr	2,10	2,41	40	75	150	300	400
Ni	0,39	0,39	13	30	70	100	130
Mn	1203,2	1381,4	----	---	--	--	--
As	---	-----		15	35	55	150

1 – Argissolo com CBCA incorporada 2- Argissolo com CBCA disposta na superfície sem incorporação, 3 RQ= Referência de Qualidade

Os teores dos metais Cr e Ni dos solos testemunhas deste trabalho foram muito inferiores aos valores de referência de qualidade. Com relação aos teores de Mn não foi possível realizar comparações, tendo em vista que a Resolução CONAMA 420/2009 não estabelece valores para esses elementos.

A aplicação da CBCA em doses crescentes não resultou em alterações nos teores disponíveis dos metais Cu, Zn, Mn, Cr e Ni (Tabela 4.7). Um dos principais efeitos adversos que pode limitar a aplicação de cinzas alcalinas em solos agrícolas é a diminuição da disponibilidade de micronutrientes, relacionado ao aumento do pH do solo.

Segundo Raij (1997), os teores de Manganês do solo extraídos com DTPA e expressos em mg dm⁻³ de Mn podem ser classificados como: alto quando os valores de Mn estiverem > que 5,0. Pode-se evidenciar que os valores deste nutriente na camada superficial dos locais avaliados estiveram muito maiores do que este limite

estabelecido para o Argissolo (Tabela 4.8). O pH ácido do solo (5,0) favorece o acúmulo de concentrações de manganês, que podem se tornam tóxicas (MALAVOLTA, 1994).

Tabela 4.7 – Resultados da análise química dos metais disponíveis (Cu, Mn, Zn, Cr e Ni) em Argissolo depois de 300 dias da aplicação de diferentes doses de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA).

	Cobre	Manganês	Zinco	Cromo	Níquel
Teor disponível em extrato DTPA (mg kg ⁻¹)					
Doses de CBCA					
(t. ha ⁻¹)	CBCA incorporada				
0	1,20	8,99	0,44	<LQ	0,063
5	1,12	8,45	0,51	<LQ	0,060
10	1,19	8,29	0,38	<LQ	0,055
20	1,11	8,59	0,41	<LQ	0,053
40	1,15	9,20	0,46	<LQ	0,061
F (doses)	0,24ns	0,14ns	1,56ns	0,00ns	0,43ns
CV (%)	27,63	45,22	36,59	0,00	43,72
Prof. (cm)					
0-15	1,60a	11,04a	0,83a	<LQ	0,058a
15-30	1,13b	8,25b	0,27b	<LQ	0,059a
30-45	0,72c	6,83c	0,22b	<LQ	0,058a
F (prof.)	34,70ns	30,37**	97,28**	0,00ns	0,02*
CV (%)	32,33	22,32	36,59	0,00	25,86
F (dosesX prof)	0,34ns	0,65ns	1,31ns	0,00ns	0,66ns
Doses de CBCA					
	CBCA sem incorporação				
0	5,30	17,77	1,22	<LQ	0,076
5	4,51	17,27	1,08	<LQ	0,074
10	4,71	21,49	1,32	<LQ	0,135
20	4,97	15,91	1,22	<LQ	0,084
40	4,62	16,66	1,05	<LQ	0,077
F (doses)	0,36ns	2,28ns	1,40ns	0,00ns	4,36ns
CV (%)	42,53	31,23	31,27	0,00	53,39
Prof. (cm)					
0-10	8,72a	28,98a	2,23a	<LQ	0,110a
10-20	3,76a	10,93c	0,76b	<LQ	0,078b
20-40	1,98c	13,54b	0,54c	<LQ	0,079b
F (prof.)	157,89ns	193,49**	206,96**	0,00ns	12,20*
CV (%)	28,81	19,68	27,16	0,00	28,92
F (doses X prof)	0,20*	0,61ns	0,59ns	0,00ns	0,55ns

ns: não significativo (P > 0,05); *: significativo (P < 0,05); **: significativo (P < 0,01), LQ = Limite de quantificação. Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, p<0,05).

Sem dúvida, o pH é o principal fator regulador da disponibilidade da maior parte dos metais no solo e por ser a cinza de biomassa um material alcalino há um paradigma que ela corrige a acidez do solo e uma tendência de manutenção do pH

tratado em valores adequados a produção agrícola (entre 5,5 e 6,5) o que poderia proporcionar uma certa tranquilidade quanto ao seu uso agrícola, pois a disponibilidade desses metais é bastante reduzida nessa situação.

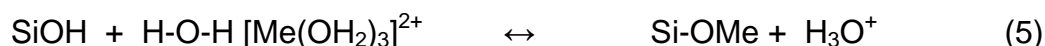
A adsorção máxima dos metais em cinzas é observada no intervalo de pH 6-8 e, portanto, pode se esperar que os íons metálicos possam ser removidos a partir de soluções aquosas através de precipitação e adsorção eletrostática nesta faixa de pH (BAYAT et al., 2002). O aumento nos valores de pH após a aplicação das cinzas alcalinas favorece a precipitação de metais na forma de óxidos e/ou hidróxidos, reduzindo assim suas disponibilidades nos solos. Segundo Bayat et al. (2002), a precipitação de metais na forma de hidróxidos $[M(OH)_2]$ são mais prováveis de acontecer em pH acima de 10 e acabam resultando em uma maior retenção de metais pesados, o que não aconteceu aqui.

A adição de CBCA incorpora o carbono pirogênico nos Argissolos o que poderia representar sítios ativos de sorção para os metais (principalmente para o Cu e o Zn). O efeito não significativo para o decréscimo dos metais avaliados ratifica o efeito primário do pH na disponibilidade desses elementos. Esses resultados sugerem que as cinzas estudadas não representam reservatórios importantes para os micronutrientes catiônicos, uma vez que os seus teores são muito baixos nas cinzas e os mesmos serem muito pouco solubilizados à solução dos solos e o fato do carbono pirogênico não apresentar sítios ativos de sorção para metais.

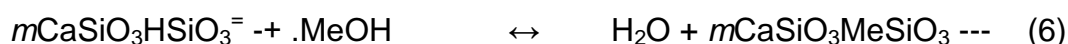
Silicatos, alumina e óxidos de ferro são conhecidos por contribuir para a interação eletrostática do adsorvente na superfície do adsorvato. Os grupos funcionais oxidados (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) presentes na superfície das cinzas e o pH do sistema podem afetar grandemente a adsorção das várias espécies iônicas metálicas. Os óxidos de Ca e Mg presentes nas cinzas reagem quimicamente com a sílica presente formando silicatos de Ca e Mg uma vez que contenham elevado teor de sílica amorfa (RICOU-HOEFFER et al., 2000) o que provavelmente não acontece com a CBCA aqui avaliada.

Adsorção de íons metálicos através de ligações com SiO_2 pode também envolver os ânions silicatos em cinzas como mostrado nas Equações 5, 6 e 7 (RICOU-HOEFFER et al., 2000). Estes autores assumiram que a adsorção ocorre principalmente na superfície dos silicatos de cálcio ($2CaO.SiO_2$) e que algumas formas de metal pode apresentar reações de hidrólise com a superfície das cinzas de uma forma idealizada como se segue:

Em soluções ácidas



Em soluções neutras;



Em soluções alcalinas;



Cabe ressaltar que a CBCA possui pequenas concentrações de silicatos na sua composição mineralógica. A sílica na CBCA apresenta-se em unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos (Si-O-Si), em seu interior e contém grupos silanóis vicinais (Si-OH) e geminais (HO-Si-OH), dispersos na superfície. A distribuição desigual na densidade eletrônica dos grupos silanóis faz com que a superfície da sílica possa vir a agir como um ácido de Bronsted (RICOU-HEFFER et al., 2000). A acidez destes grupos determinam a carga de superfície da sílica em função do pH. Em pH baixo, uma carga positiva predomina na sílica e a pH elevado domina uma carga negativa. Pode-se presumir que as cargas negativas da superfície das cinzas não foram potencializadas em função do baixo pH dos solos e da CBCA avaliada. Outros materiais sólidos tais como, alumina e ferro, também mostram o mesmo fenômeno de desenvolvimento positivo ou negativo de cargas, dependendo do pH. Ferro como Fe_2O_3 tem um pH PCZ 6,7, enquanto que o da alumina (Al_2O_3) o pH PCZ é a 8,5.

A CBCA apresentou pequena concentração de FeOx (2,7%) (Tabela 3.1) o que possivelmente não contribui para o incremento da capacidade de retenção de metais no Argissolo. Portanto em condições de pH encontrada nos dois locais do Argissolo (média de 5,0) os FeOx possivelmente apresentaram preferencialmente capacidade de troca de ânions (CTA) e baixa, ou até mesmo nula capacidade de retenção de cátions (CTC).

Cunha et al. (2009), ressalta que os metais de transição, têm uma boa afinidade de coordenação com os grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio

e argumenta que a adsorção pode ser atribuída à coordenação através de grupos fenólicos (-OH), carboxílicos (-COOH) e grupos C = N que se apresentam na superfície do carbono não queimado (negro de fumo ou fuligem). Maior adsorção destes metais pode ser devido aos átomos eletronegativos O e N ou elétrons π de grupos funcionais aromáticos. Pode-se observar a presença de grupos de superfície na matriz orgânica da CBCA (grupos fenólicos e carboxílicos) (resultado apresentado na caracterização do resíduo) os quais provavelmente não foram ativados devido à pequena concentração de elementos alcalinizantes na CBCA (principalmente de Ca e Mg). Cabe também ressaltar a provável lixiviação de elementos básicos da CBCA nos períodos iniciais do experimento haja vista tratar-se de Argissolo em que predomina a textura arenosa os quais são caracterizadas por baixa densidade de cargas. Pelo exposto a eficácia da CBCA na adsorção e na imobilização de metais foi muito pequena ou quase nula nas condições do experimento.

4.4 CONCLUSÕES

1. A adição de CBCA no Argissolo na superfície com incorporação e sem incorporação não altera: o pH, os teores de silício disponível, os teores de bases: Ca, Mg, K e Na, e os teores dos metais pesados: Cu, Zn, Mn, Cr e Ni extraídos com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ (método USEPA 3050B) e por DTPA nas diferentes doses avaliadas.

AGRADECIMENTOS

À Usina Colombo pelo fornecimento da cinza e apoio logístico.

4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley & Sons, 339p. 1990.
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: classificação dos resíduos sólidos. Rio Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10.005**. Procedimento para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10.006**. Procedimento para a obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10.007**. Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

BAYAT, B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). **Journal of Hazardous Materials** v.95(3), p. 251-273. 2002.

BRASIL; **Resolução CONAMA Nº 420** de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF 31 de dezembro de 2009.

BRUNELLI, A. M. M. P.; PISANI JÚNIOR, R. Proposta de Disposição de Resíduo Gerado a partir da Queima do Bagaço de Cana em Caldeiras como Fonte de Nutriente e Corretivo do Solo. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 30. 2006. Punta del Leste. **Anais-**. Punta del Leste: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, v. 1, p. 1-8. 2006.

CALVELO PEREIRA, R.; KAAL, J.; CAMPS ARBESTIAN, M.; PARDO LORENZO, R. C.; AITKENHEAD, W.; HEDELY, M.; MACÍAS, F.; HINDMARSH, C.; MACIA-AGULLÓ, JU. A. Contribution to characterization of biochar to estimate the labile fraction of carbon. **Org. Geochem.** v.42. p 1331-1342. 2011.

CICCU, R., GHIANI, M., SERCI, A., FADDA, S., PERETTI, R., ZUCCA, A.,. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Miner. Eng.** v.16, p.187–192. 2003.

COELHO, A.M.S.L. **Gestão das cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa**. 2010. 199 f. Tese (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.

CONAB- Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira cana-de-açúcar, terceiro levantamento, janeiro/2014. Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: **CONAB**, 19 p. 2014.

CORDEIRO, G. C., FILHO, R. D. T., FAIRBAIRN, E. M. R., Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozalana em materiais cimentícios. **Química Nova.** 32 (1), p. 82-86. 2009.

CUNHA; T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M. MARTINETO, L.; SANTOS, G. A. O carbono pirogênico In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E. LIMA, E. N. **As terras pretas de índio da amazônia**: sua

caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, p. 172-188, 2009.

DEMEYER, A.; NKANA, J. C. V.; VERLOO, M. G. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource Technology**. v.77, p. 287-295. 2001.

ERIKSSON, H. M. Short-term effects of granulated wood ash on forest soil chemistry in SW Sweden. **Journal of Forest Research Suppl.** v. 2, p. 43-55, 1998.

FEITOSA, D. G.; MALTONI, K.L.; SILVA, I. P. F. Avaliação da cinza, oriunda da queima de bagaço de cana de açúcar, na substituição da adubação química convencional para produção de alimentos e preservação do meio ambiente. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, n. 2, nov. 2009.

FERREIRA, E. P. B.; FAGERIA, N. K.; DIDONET, A. D. Chemical properties of an Oxisol under organic management as influenced by application of sugarcane bagasse ash. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 43, n. 2, p. 228-236, 2012.

FRIAS, M.; E.; VILLAR-COCINA, E.; VALENCIA-MORALES, E. Characterization of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. **Waste Management**. v. 27, p. 533–538, 2007.

HANSEN, H. K.; PEDERSEN, A. J.; OTTOSEN, L. M.; VILLUMSEN, A. Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash. **Chemosphere**. v.45, p. 123-128. 2001.

JANK, M. S. Uma matriz de combustíveis para o Brasil. In coord. e org. SOUZA, E. L. L. e MACEDO, I. C. **Etanol e bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética** / -- São Paulo : Luc Projetos de Comunicação, 315 p. 2010.

JENKINS, B. M., BAXTER, L. L., MILES JR, T. R., MILES, T. R. Combustion properties of biomass. In: **Fuel Processing Technology**, v.54: p. 17-46. 1998.

KORNDÖRFER, G. H.; ARANTES, V. A.; CORRÊA, G. F.; SNDYDER, G. H. Efeito da aplicação de silicato de cálcio em solos cultivados com arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 23, p. 623-629, 1999.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; CAMARGO, M. S. Silicatos de cálcio e magnésio na agricultura. 2. ed. Uberlândia, GPSi/ ICIAG/UFU, 24p. **Boletim Técnico**, 1. 2004.

LIMA, S. A.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; SANTOS, T. J. Análise de argamassas confeccionadas com a cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição ao agregado miúdo. **Revista Tecnológica**, edição especial ENTECA. p. 87-97, 2009.

LIMA, C. C. Disponibilidade de fósforo para a cana-de-açúcar em solo tratado com compostos orgânicos ricos em silício **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** vol. 15 n.12 Campina Grande, Dec. 2011.

MACEDO, I. C. **A energia da cana-de-açúcar**: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade. São Paulo: Única, 2005.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: ProduQuímica, 1994.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa Nº 27**, DE 05 de Junho de 2006. Diário Oficial da União de 09/06/2006 Seção 1, p. 15. 2006.

McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, v.24, p.5-18, 1995.

PANDEY, V. C.; SINGH, N. Impact of fly ash incorporation in soil systems, **Agriculture, Ecosystems and Environment** v.136- p. 16–27. 2010.

PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2008.

PEREIRA NETTO, A. D. Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) and their nitrated derivatives (NHPAS): a review of methodology. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

PITA, P. V. V. **Valorização agrícola de cinza da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônômica) da Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.

RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC, 285p. Boletim Técnico, 100. 1997.

RAIJ, B. VAN.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 2001.

RICOU-HOEFFER, P., HEQUET, V., LECUYER, I. ; LE CLOIREC, P. Adsorption and stabilization of nickel ions on fly ash/lime mixing. **Water Science and Technology** v. 42(5-6), p. 79-84. 2000.

RIO, S.; DELEBARRE, A.; HEQUET, V.; LE CLOIREC, P.; BLONDIN, J. Metallic ion removal from aqueous solutions by fly ashes: multicomponent studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** v.77(3), p. 382-388. 2002.

SAARSALMI A, MCALKEONEN E, PIIRAINEN, S. Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties. **Silva Fenn** v. 35(3): p. 355–368. 2001.

SPOKAS, K. A.; Review of the stability of the biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, v. 1(2), p. 289-303; 2010.

UCHIMIYA, M.; LIMA, I. M.; KLASSON, K. T.; CHANG, S.; WARTELLE, L. H. RODGERS, J. E. Immobilization of Heavy Metal Ions (CuII, CdII, NiII and PbII) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil. **J. Agric. Food Chem**, v. 59, p. 5538-5544, 2010.

USEPA. Method 3050. 1986. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Title 40 CFR 3/4 Part 503. Final rules: Standards for the use or disposal of sewage sludge. **Federal Register**, v.58, p.9387-9415, 1993.

VANCE E. D., MITCHELL C. C. Beneficial use of wood ash as an agricultural soil amendment: case studies from the United States forest products industry. In: Power JF, Dick WA (eds) **Land application of agricultural, industrial and municipal by-products**. SSSA, Madison, p. 567–582. 2000.

ZHANG F-S, YAMASAKI S, NANZYU M. Waste ashes for use in agricultural production I. Liming effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals. **Sci Total Environ** v. 284: p. 215–225. 2002.

5. ELEMENTOS MOBILIZADOS DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR APLICADAS EM SOLOS DE DIFERENTES TEXTURAS: MACRONUTRIENTES E METAIS PESADOS

RESUMO - O aumento do uso do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia elétrica no Estado de São Paulo tem resultado em grandes quantidades de cinzas que necessitam de manuseio e disposição adequada. O destino corrente deste resíduo em grande escala tem sido a utilização no solo de áreas plantadas com cana-de-açúcar, porém esse método não é autorizado pelas agências ambientais do país ou pelo Ministério da Agricultura e são escassas as avaliações sobre vantagens ou desvantagens de sua aplicação. O trabalho objetivou avaliar os elementos mobilizados em solos sob aplicação de diferentes níveis de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). O experimento foi realizado em colunas indeformadas de solos com diferentes texturas, com 20 cm de diâmetro e 80 cm de altura com 5 doses de CBCA (0, 10, 20, 40 e 80 Mg kg⁻¹). A quantidade de água aplicada nas colunas foram equivalentes às chuvas ocorridas no período de outubro a março de 2013. Na solução percolada, foram determinadas as concentrações de Ca, Mg, K, Na, Mn, Zn, Cu, Cr e Ni e, no final do experimento, em sete profundidades de cada solo. A lixiviação acumulada dos cátions avaliados aumentou com a dose aplicada e foram mais intensas quanto maior a quantidade de água percolada no perfil (com exceção do Cr e Ni). Embora a aplicação de CBCA aumente a concentração de Ca, Mg, K e Na no solo esta também promove a sua lixiviação, provavelmente facilitada pela presença dos ânions acompanhantes sulfatos e cloretos. A lixiviação acumulada em ordem decrescente no período foi Na>Ca>K>Mg. A aplicação da CBCA modificou o pH e aumentou os teores de Ca e Mg na profundidade de 0-10 cm, enquanto que os teores de K o aumento foi linear até a profundidade de 30 cm indicando que a CBCA pode ser utilizada como suplementação potássica em solos cultivados. As quantidades de Zn, Cu, Mn percoladas aumentaram com as doses de CBCA aplicadas e a lixiviação acumulada em ordem decrescente nas 24 semanas foi Zn > Cu > Mn. A aplicação da CBCA não altera os teores de Mn, Cu, Zn, Cr e Ni no solo com maior teor de areia e o de textura média, entretanto altera os teores de Mn de forma linear em função das doses aplicadas de CBCA no solo com maior teor de argila comparada ao tratamento controle (dose 0). Nas cinzas estudadas não se verificaram níveis elevados sendo por isso reduzido o risco de contaminação do solo pelos metais pesados avaliados.

Palavras chave: lixiviação, mobilidade de cátions, metais, resíduos sólidos.

DEPLOYED ELEMENTS OF SUGAR CANE BAGASSE ASHES APPLIED IN SOILS OF CONTRASTING TEXTURES: MACRONUTRIENTS AND HEAVY METALS

ABSTRACT – The work aimed to evaluate the elements deployed in soils under different application levels of sugarcane bagasse ashes (SBA). The experiment was conducted on undisturbed soil columns with different textures, with 20 cm in diameter and 80 tall with 5 doses of SBA (0, 10, 20, 40 and 80 mg kg⁻¹). The amount of water applied on the columns were equivalent to the rainfalls in the

period from October to March 2013. In the solution percolated were determined the concentrations of Ca, Mg, K, Na, Mn, Zn, Cu, Cr and Ni and at the end of the experiment at seven depths of each soil. The accumulated leaching of cations assessed increased with the dose applied and were more intense with higher amount of water percolated in profile (with the exception of Cr and Ni). Although the application of SBA increase the concentration of Ca, Mg, K and Na in soil that also promotes its leaching, probably facilitated by the presence of accompanying anions, sulfates and chlorides. The accumulated leaching in descending order in the 24 weeks was Na Ca > K > Mg. The application of the SBA modified the pH and increased the levels of Ca and Mg in the 0-10 cm¹ depth, whereas the levels of K, the increase was linear up to the depth of 30 cm, indicating that the SBA may be used as supplemental potassium in cultivated soils. The amounts of Zn, Cu, Mn percolated increased with doses of SBA applied and the accumulated leaching in descending order in the 24 weeks was Zn Cu Mn. The application of SBA does not alter the levels of Mn, Cu, Zn, Cr and Ni in sandy and medium texture soil, however the levels of Mn changes linearly as a function of the SBA doses applied in clay soil compared to the control treatment (0 dose). The ashes studied there were no high levels, which reduced the risk of soil contamination by heavy metals assessed.

Key words: leaching, cations mobility, metals, solid wastes.

5.1 INTRODUÇÃO

Em função dos processos de industrialização, ocorreu um aumento na produção de bens de consumo, acarretando em um maior descarte de resíduos no meio ambiente. Esse descarte, em sua maioria, é proveniente dos resíduos sólidos urbanos e industriais e tem como sua principal destinação final o solo. O gerenciamento inadequado dos resíduos descartados no solo pode trazer, como consequência, a contaminação do mesmo e de mananciais superficiais e subterrâneos por substâncias tóxicas ao homem e aos seres vivos.

As cinzas produzidas na combustão do bagaço de cana-de-açúcar em indústrias sucroenergéticas representam um problema para o detentor, que é responsável pela gestão adequada dos resíduos que produz. Uma das opções de valorização dessas cinzas é a utilização nos solos, uma vez que apresentam propriedades nutritivas, capazes de melhorar a sua qualidade e produtividade agrícola (FEITOSA et al., 2009), contribuindo com a redução da acidificação do solo e com o aumento do suprimento de potássio (BRUNELI & PIZANI, 2006). Alguns países europeus já possuem legislação para a utilização de cinzas de biomassa,

como por exemplo Áustria, Dinamarca, Finlândia, Alemanha e Suécia, que estabelecem os fluxos de cinzas que podem ser recicladas em solos agrícolas ou florestais, como também os valores limites para alguns nutrientes, concentração de metais pesados nas cinzas e os limites para a sua aplicação (COELHO, 2010), o que não acontece no Brasil. A viabilidade do uso de resíduos como a cinza vegetal na agricultura está relacionada com o tratamento a que é submetida, bem como, do conhecimento a priori das características químicas como disponibilidade de nutrientes, presença ou ausência de metais pesados e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs).

No Brasil, estudos referentes à contaminação do solo por lixiviados em locais de disposição de resíduos sólidos não são frequentes. Quando resíduos são aplicados na superfície do solo, os nutrientes ficam propensos a perdas por lixiviação para camadas fora do alcance do sistema radicular, sendo esse o principal fator para o seu menor aproveitamento (RITCHEY et al., 1983), podendo interferir na qualidade da água.

Para Prevedello (1996), os íons disponibilizados na solução do solo podem ser adsorvidos à matriz sólida do solo, absorvidos pelas plantas ou lixiviados das camadas superficiais do solo. As perdas de nutrientes causadas pelo fenômeno da lixiviação são importantes pelo fato de significar baixas eficiências de utilização de nutrientes pelas culturas e, por consequência, menores rendimentos. Quando lixiviados, os nutrientes incorporam-se ao lençol freático pelo processo de drenagem interna e, assim, são transportados a grandes distâncias, contaminando o lençol freático e também os mananciais de água potável (KONRAD, 2002).

De acordo com Prevedello (1996), o tipo de solo, a mineralogia das argilas, a distribuição granulométrica, a estrutura do solo, a capacidade de troca iônica, o tipo de íons adsorvidos e o teor de pH e matéria orgânica, influenciam sensivelmente o transporte de contaminantes. Solos com alta capacidade de troca catiônica apresentam maior capacidade de adsorção de cátions, tornando-os menos suscetíveis a lixiviação. Com aumento do pH, a CTC do solo aumenta e conseqüentemente, os cátions dispõem de um maior número de cargas para a adsorção (SANTOS et al., 2002). Segundo Pierangeli et al. (2009), a maior imobilização de nutrientes devido ao aumento da sorção à superfície das partículas do solo é favorável, por constituir uma alternativa que diminui a mobilidade dos mesmos no perfil do solo e os impactos ambientais.

Dados obtidos de estudos de mobilidade dos elementos em experimentos de colunas de lixiviação podem mostrar o comportamento químico desses elementos no solo e na solução do solo, indicando seu deslocamento no perfil. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a mobilização de elementos nas águas de percolação em resultado da aplicação de diferentes níveis de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em colunas indeformadas de solos de diferentes texturas.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento de colunas indeformadas foi instalado em casa de vegetação pertencente à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade de São Paulo (UNESP), Campus de Jaboticabal. Os solos utilizados para a montagem das colunas foram Latossolos com diferentes granulometrias (Tabela 5.1).

Os solos das colunas foi caracterizado visando os macronutrientes segundo métodos preconizados por Raij et al. (2001). A coleta das colunas de solo foi feita através de tubos de PVC, com 70 cm de altura, diâmetro interno de 200 mm e espessura de parede de 9 mm. Os tubos foram introduzidos no solo no sentido vertical, com o auxílio de uma retroescavadeira. Para evitar alteração das amostras, foi utilizado, sobre as colunas de solo, um suporte de madeira e a cravação foi efetuada estaticamente com a pressão hidráulica da pá da retroescavadeira. O controle da profundidade da coleta foi feita com a colocação de uma marca aos 70 cm de altura no interior dos tubos. Para facilitar a introdução dos tubos de PVC no solo, uma de suas bordas teve a parede afiada pelo lado externo e a parede externa do tubo foi lubrificada com vaselina. Antecedendo a introdução dos tubos no solo, a faixa de solo destinada à coleta das colunas foi saturada com água, visando diminuir a resistência do solo e preservar sua estrutura.

Na faixa de solo em que foram retiradas as colunas foram cobertas com material orgânico (gramíneas) para evitar a evaporação da água do solo. A retirada dos tubos do interior do solo foi feita cuidadosamente com o auxílio de retroescavadeira e manualmente para evitar a deformação da coluna de solo no interior do tubo.

Tabela 5.1. Quantidade de areia, silte e argila (g kg^{-1}) em diferentes camadas dos Latossolos utilizados no ensaio de percolação.

Solo	Profundidade	Areia	Silte	Argila
	cm	-----(g Kg^{-1})-----		
Latossolo I	0,00- 0,10	120	173	707
	0,10-0,20	113	166	721
	0,20-0,30	102	166	732
	0,30-0,40	89	171	740
	0,40-0,50	89	171	740
	0,50-0,60	89	170	741
	0,60-0,70	85	165	750
Latossolo II	0,00- 0,10	552	74	374
	0,10-0,20	574	58	368
	0,20-0,30	562	62	376
	0,30-0,40	524	74	402
	0,40-0,50	545	68	387
	0,50-0,60	536	57	407
	0,60-0,70	539	58	403
Latossolo III	0,00- 0,10	792	50	158
	0,10-0,20	762	44	194
	0,20-0,30	726	48	226
	0,30-0,40	710	45	245
	0,40-0,50	709	45	246
	0,50-0,60	690	59	251
	0,60-0,70	694	47	259

Após a coleta, as colunas foram preparadas retirando-se o solo que ficou aderido à parede externa do tubo PVC, bem como o excesso de solo existente na parte inferior da coluna, fazendo com que esta estivesse no mesmo plano da extremidade inferior do tubo. Para evitar que a coluna de solo se deslocasse para baixo, na parte inferior das colunas, foi colocado um prato de plástico e a coluna foi disposta em suporte metálico. Em seguida, as colunas foram transportadas para a casa de vegetação, deixadas em local sombreado e foi mantida a umidade a 60% da capacidade de campo. Em seguida, foi iniciado procedimento com vistas a promover a percolação da água. Foram acomodados sob cada coluna de solo, pratos dotados de orifícios os quais foram acomodados em funis de forma a permitir que o lixiviado pudesse drenar para recipientes, os quais foram dispostos na sua parte inferior. Com

as colunas de solo sobre os pratos e os funis, foi iniciado o processo de umedecimento das mesmas. O solo das colunas foi mantido com a umidade próxima àquela correspondente à capacidade de campo até a instalação do experimento (aplicação da cinza e irrigação), visando manter a estrutura do solo intacta, dentro das colunas.

Foram aplicados cinco tratamentos (doses de CBCA equivalentes a 0; 10; 20, 40 e 80 Mg ha⁻¹ base seca) em 3 repetições. A CBCA foi incorporada ao solo das colunas nos primeiros 10 cm. Para isso, o volume de terra dos primeiros 10 cm das colunas foi retirado e misturado com as diferentes doses de CBCA, simulando uma incorporação realizada por um implemento agrícola (grade). Para melhor homogeneização da amostra a mistura de cinza e solo foram passadas em peneira de 2 mm. Posteriormente, o volume foi colocado de volta nas colunas imediatamente após a colocação dos tratamentos, foi iniciada a etapa de percolação de água. A quantidade de água aplicada sobre o solo nas colunas foi o equivalente às chuvas ocorridas no período de outubro a março (que caracteriza o período chuvoso), determinadas a partir da média histórica de mais de 30 anos dos dados da estação climatológica da UNESP do município de Jaboticabal - SP.

Com os dados, foi calculada a quantidade de água a ser aplicada em cada coluna de solo. A água utilizada foi a deionizada e foi aplicada por gotejamento na superfície do solo das colunas, utilizando-se quites de soro hospitalar constituído de reservatório e equipo. Para a melhor distribuição e evitar formação de lâmina de água na superfície do solo das colunas, foram colocados três quites de soro para cada coluna quando necessário, dispostos de tal forma que a distribuição da água na superfície do solo fosse a mais uniforme possível. Para facilitar esta uniformidade, foi colocado um pedaço de feltro (Bidim) na superfície do solo, com diâmetro 12,5 cm, visando evitar que a água atingisse a borda da coluna, minimizando a indução de fluxo preferencial através da parede interna do tubo de PVC. Os quites de soro foram suspensos sobre as colunas, numa altura de 80 cm, sendo que o bico do equipo que produz o gotejamento ficasse em contato com o feltro.

Quando ocorreu a presença de lixiviado, este foi coletado no reservatório situado abaixo de cada coluna (Figura 5.1). Os lixiviados foram coletados, preservados (com HNO₃ até pH 2,0) e conservados (sob refrigeração a 4° C) segundo a NBR 9898/87 – (Preservação e técnicas de amostragem de efluentes

líquidos e corpos receptores) da ABNT, para depois serem analisados os metais. O pH e a condutividade foram analisados imediatamente após a coleta dos lixiviados sem a adição do ácido nítrico. Foram analisados os teores de Na, Ca, K, Mg, Cu, Ni, Zn, Cr e Mn segundo o *Standard Methods of Water and the Wastewater* (APHA, 2005).



Figura 5.1. - Fotos evidenciando o experimento das colunas indeformadas na casa de vegetação (a) e detalhe do quite de gotejamento (b).

Transcorrido o tempo de condução do experimento (24 semanas), as colunas de solo foram desmontadas (Figura 5.2) e no solo avaliou-se, nas diferentes profundidades (0 a 10, 10 a 20, 20 a 30 e 30 a 40, 40 a 50, 50 a 60 e 60 a 70 cm): pH CaCl_2 e matéria orgânica (MO) de acordo com os métodos propostos por Raij et al., (2001) e os metais Na, Ca, Mg, K, Cu, Zn, Mn, Cr e Ni foram extraídos segundo método USEPA 3050 e posteriormente analisados por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizados, com três repetições. Os valores lixiviados de cada nutriente em cada uma das percolações foram somados (caracterizando os acumulados).



Figura 5.2. - Fotos evidenciando a abertura das colunas indeformadas de solo após 24 semanas do experimento (a), retirada do PVC (b), imagem do solo no interior da coluna (c) e Fracionamento do solo em diferentes profundidades (d).

Os resultados dos valores dos nutrientes e dos metais pesados dos solos foram submetidos à análise de variância considerando o arranjo fatorial com 2 fatores (solos e doses) e as profundidades foram consideradas como parcelas subdivididas. O fator quantitativo dose foi analisado para cada solo por meio de equação de regressão contrastando-as e usando o polinômio significativo de maior grau. Foram realizadas também análises de regressão polinomial para as interações médias entre doses. As médias de interações triplas significativas foram comparadas pelo Teste de Tukey a 5%.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caracterização do solo das colunas indeformadas

Pode-se observar que o Latossolo III (com menor teor de argila) foi aquele que apresentou o menor valor de pH, menores teores de nutrientes e V% (Tabela 5.2) comparados com os Latossolo II e I.

Tabela 5.2. Análise química dos solos das colunas indeformadas

Tipo de Solo	pH	MO	CTC	Ca	Mg	K	SB	H+Al	V	P resina
	em CaCl ₂	(g cm ⁻³)		-----.(mmol _c dm ⁻³)-----.					(%)	(mg dm ⁻³)
	Média de Solos									
Latossolo I	5,74 a	14,16 a	48,87 a	14,65 a	8,24 a	3,82 a	26,71 a	22,16 b	50,83 a	30,84 b
Latossolo II	5,40 b	10,27 b	47,66 a	16,17 a	8,47 a	2,42 b	27,06 a	20,60 c	52,34 a	38,03 a
Latossolo III	4,30 c	8,93 c	42,34 b	7,13 b	4,07 b	2,04 c	13,24 b	29,09 a	27,87 b	24,28 c
F	298,28**	329,03**	20,99**	51,26**	140,34 **	337,43**	99,03**	138,72**	192,42**	17,31**

5.3.2 Caracterização das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

Pode-se observar que o valor de pH da CBCA se encontra na faixa alcalina e que os teores de nutrientes e V% (Tabela 5.3) são maiores dos que os apresentados nos diferentes solos das colunas indeformadas (Tabela 5.2).

Tabela 5.3 – Análise química da CBCA utilizada no experimento conforme métodos de análise de solo segundo Raij et al., (2001) e o Poder de Neutralização (PN).

pH	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	V
CaCl ₂			-----mmol _c dm ⁻³ -----.					%
8,3	54,5	126,0	56,0	0	5	236,5	241,5	98
M.O.	P	Cu	Fe	Mn	Zn	S-SO ₄	N kjeldahl	PN
g dm ⁻³	Resina		-----Mg dm ⁻³ -----				g Kg ⁻¹	%
18,0	1004,0	1,3	6,0	5,2	2,7	975	0,67	2,45

A concentração de cálcio encontrada na CBCA difere fortemente das cinzas de biomassa lenhosa, estando presente em menor quantidade. Demeyer et al. (2001), argumentam que a calcite (CaCO_3) é a maior constituinte da cinza de biomassa lenhosa, identificando como constituintes adicionais, óxido de cálcio (CaO), “riebeckite” ($(\text{NaCa})_2(\text{FeMn})_3\text{Fe}_2(\text{SiAl})_8$), portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), belite (Ca_2SiO_4), hidrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_{12}\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e serandite ($\text{Na}(\text{MnCa})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$), indicativo portanto dos altos valores de cálcio presente na sua composição química. Os elementos Na, Mg, K e Ca pertencem aos principais elementos contidos nas cinzas de madeira (DEMEYER et al. 2001) o que não acontece na CBCA e provavelmente irão influenciar sua capacidade de neutralização, a qual desempenha um papel importante na manutenção dos níveis de pH (JENKIS et al., 1998). O pH é segundo Pita (2009), fator importante que regula a solubilidade de diferentes fases minerais, metais pesados e elementos em cinzas. O pH da CBCA foi de 8,3 em CaCl_2 0,01 M (Tabela 3).

Cabral et al., (2008) determinaram um valor para o poder de neutralização (PN) da cinza de biomassa lenhosa de 66%, enquanto Augusto et al. (2008), refere que o valor médio ronda os 50%. Estudos de Bruneli & Pizani (2006) encontraram valores muito baixos do PN da CBCA (5,43%) que corroboram com os da CBCA desta pesquisa (2,45%) (Tabela 3); indicando que a variabilidade das propriedades de combustíveis de biomassa é grande e que a composição de cinzas pode diferir fortemente em suas concentrações de elementos e especiação, sendo necessário avaliar cada cinza em particular antes de sua aplicação.

Há que se destacar os altos teores de sulfato e fósforo extraível (resina) na CBCA (Tabela 5.3) (975 e 1004 mg dm^{-3} respectivamente). Segundo Pita (2009), a presença de íons ácidos nas cinzas (como os cloretos, sulfatos e nitratos) é uma das causas para a redução do seu valor de PN. O conteúdo de nitrogênio na CBCA é muito baixo (0,67g kg^{-1}) (Tabela 5.3) para atender as demandas de plantas e isto pode requerer a necessidade de combinar a CBCA com materiais rico em N para equilibrar os nutrientes visando o seu uso como fertilizante.

As Figuras 5.1 a 5.4 apresentam micrografias da CBCA obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Observa-se que a CBCA foi formada por partículas de diferentes formas e tamanhos e diferentes aspectos da composição química podem ser observados no EDS (Figuras 5.2 e 5.4) provavelmente relacionados aos minerais presentes na composição da CBCA.

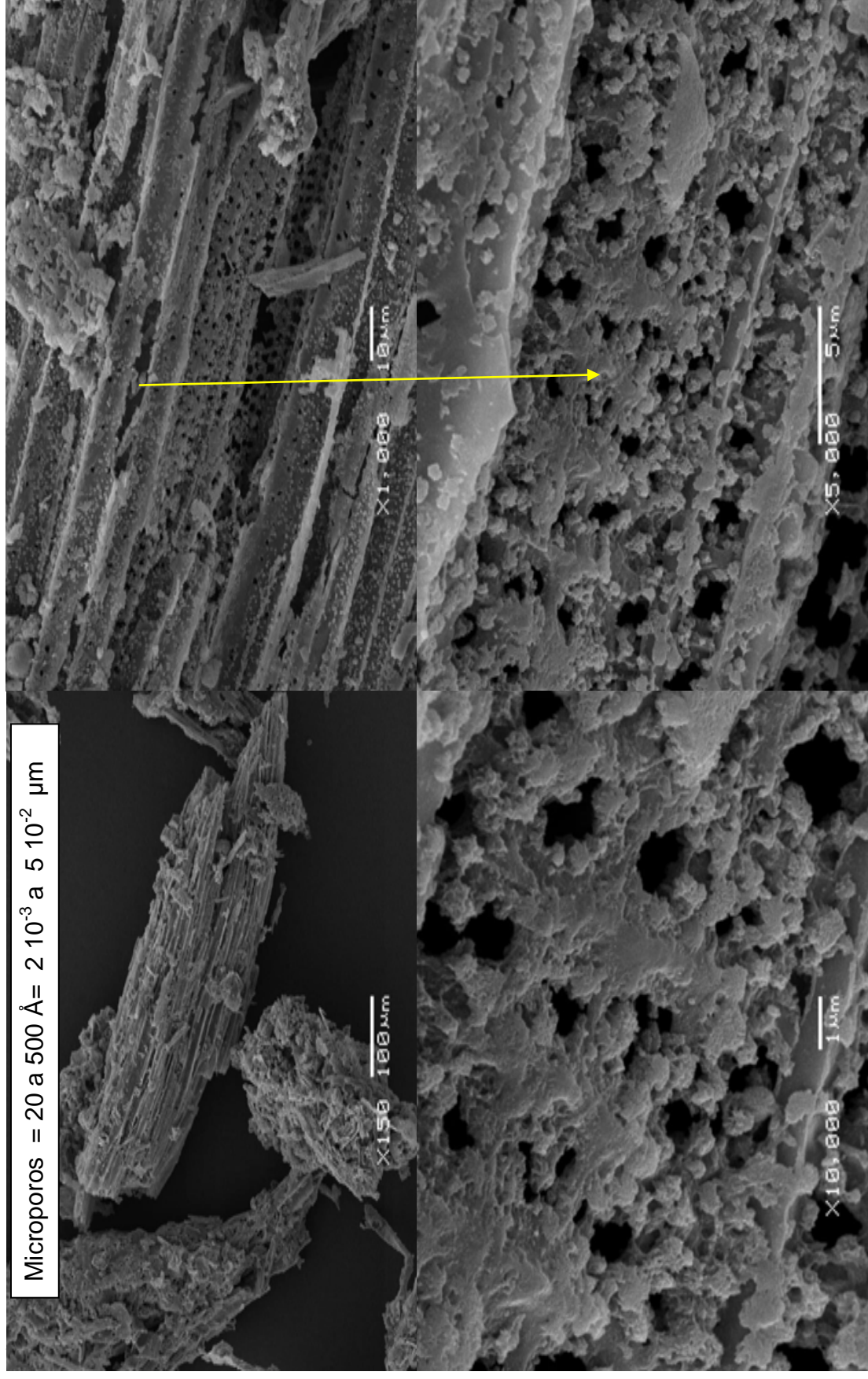
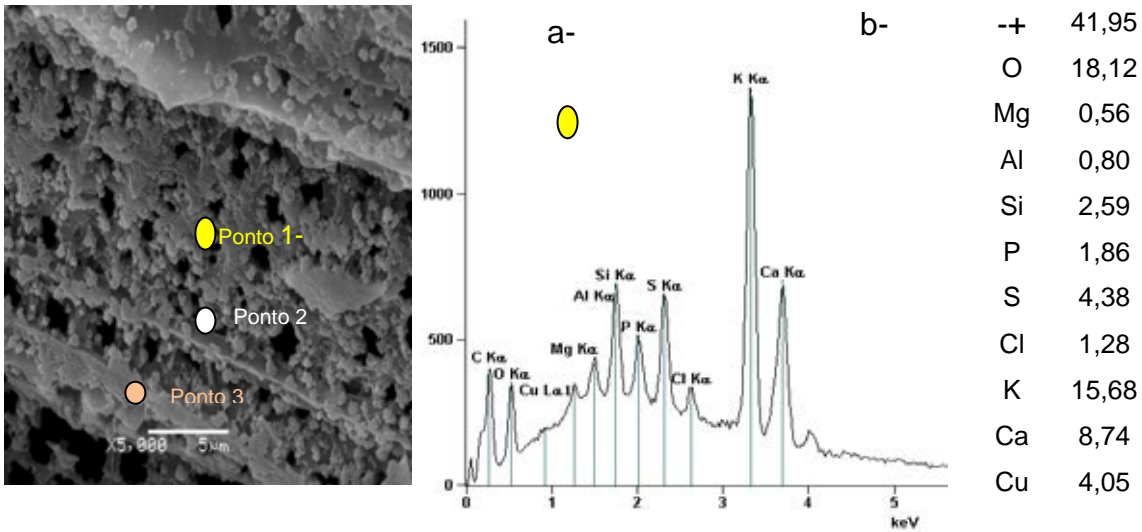
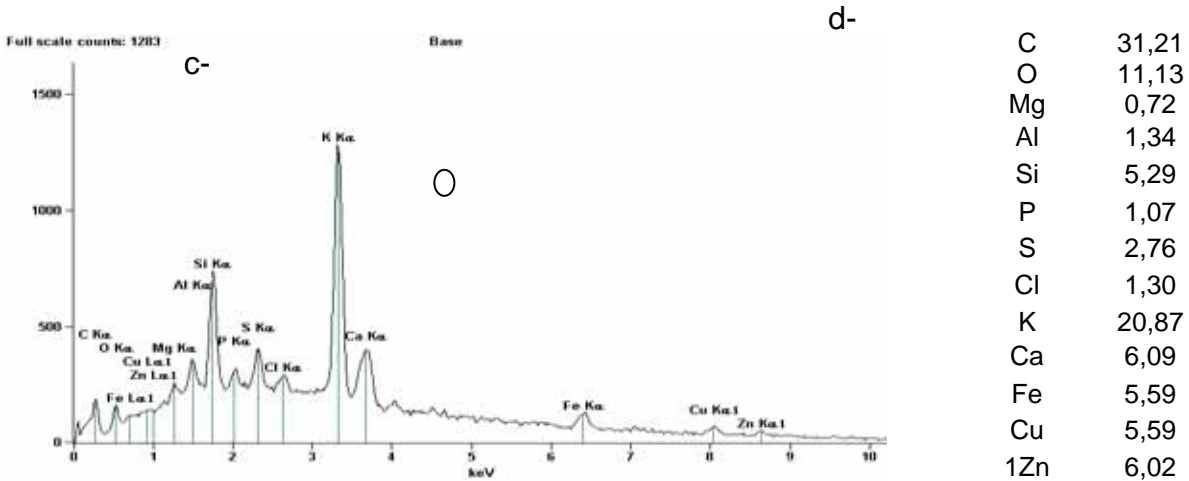


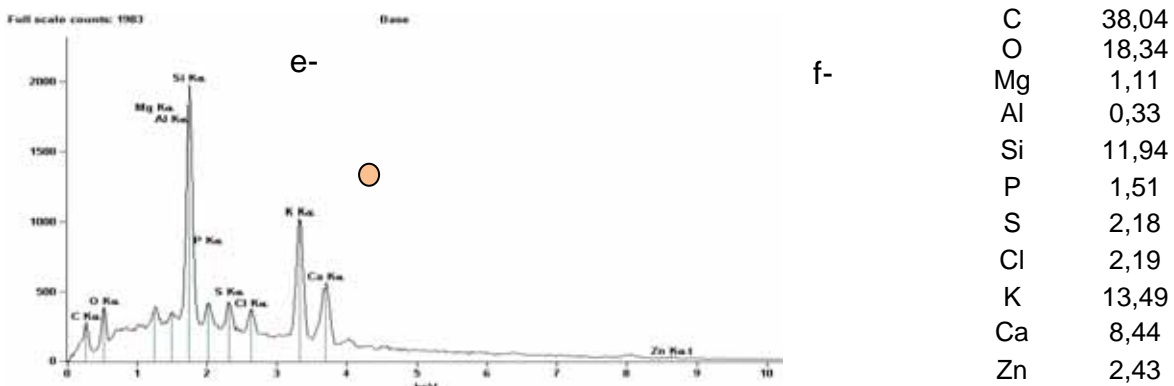
Figura 5.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando detalhes das fibras do bagaço de cana carbonizado evidenciando a formação de macroporos.



a) Imagem e espectro da CBCA no ponto 1(ampliada 5.000 X)
 b) Percentual atômico da CBCA no ponto 1



c) Espectro da CBCA no ponto 2
 d) Percentual atômico da CBCA no ponto 2



e) Espectro da CBCA no ponto 3
 f) Percentual atômico da CBCA no ponto 3

Figura 5.4 – Resultado das Análises de EDS da estrutura porosa da fibra do bagaço de cana carbonizado (cinzas).

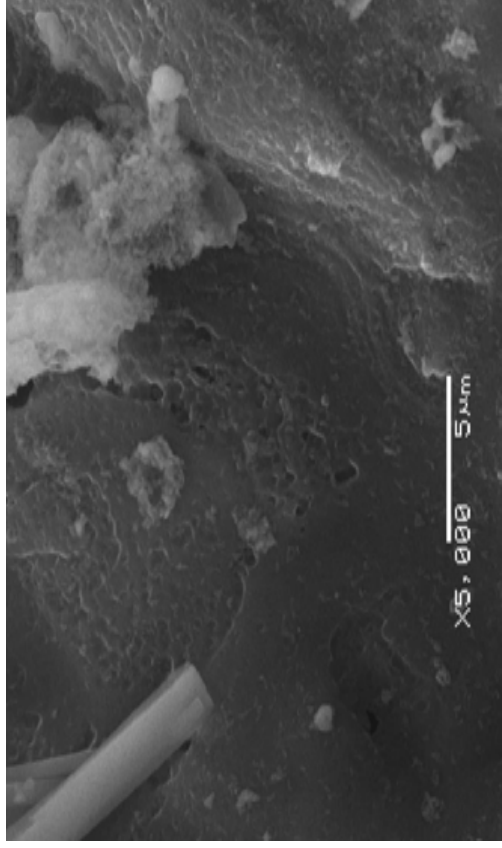
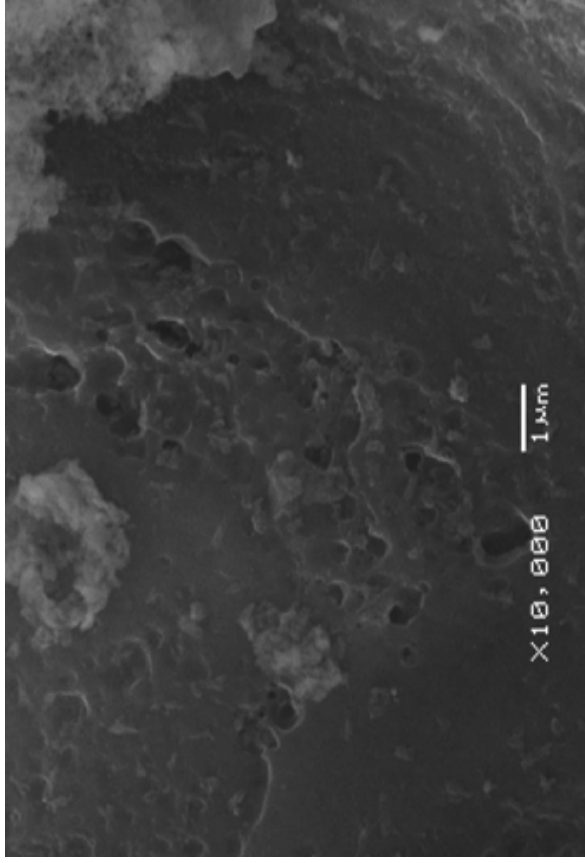
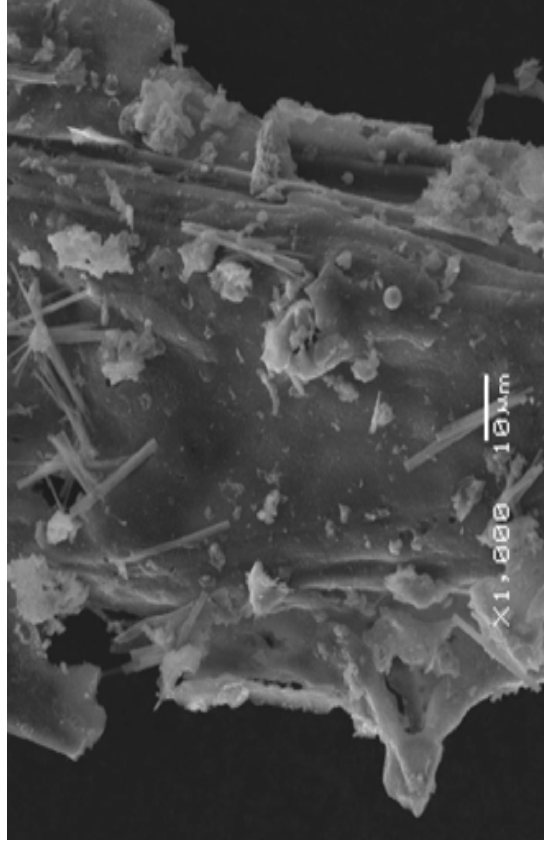
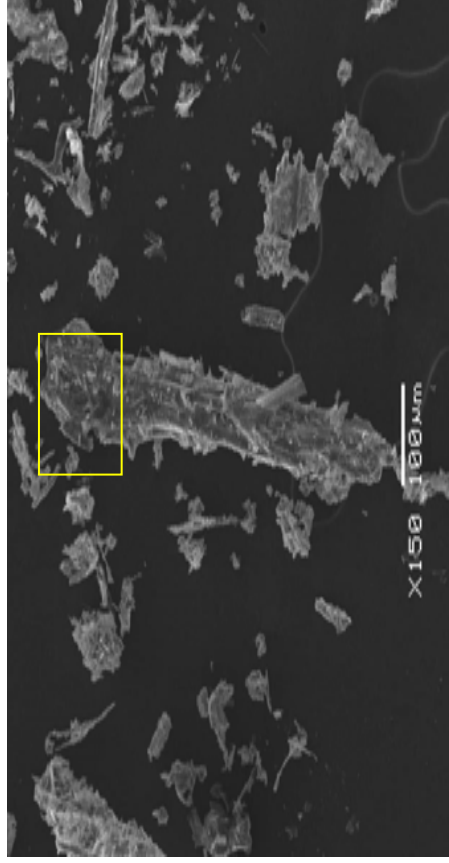
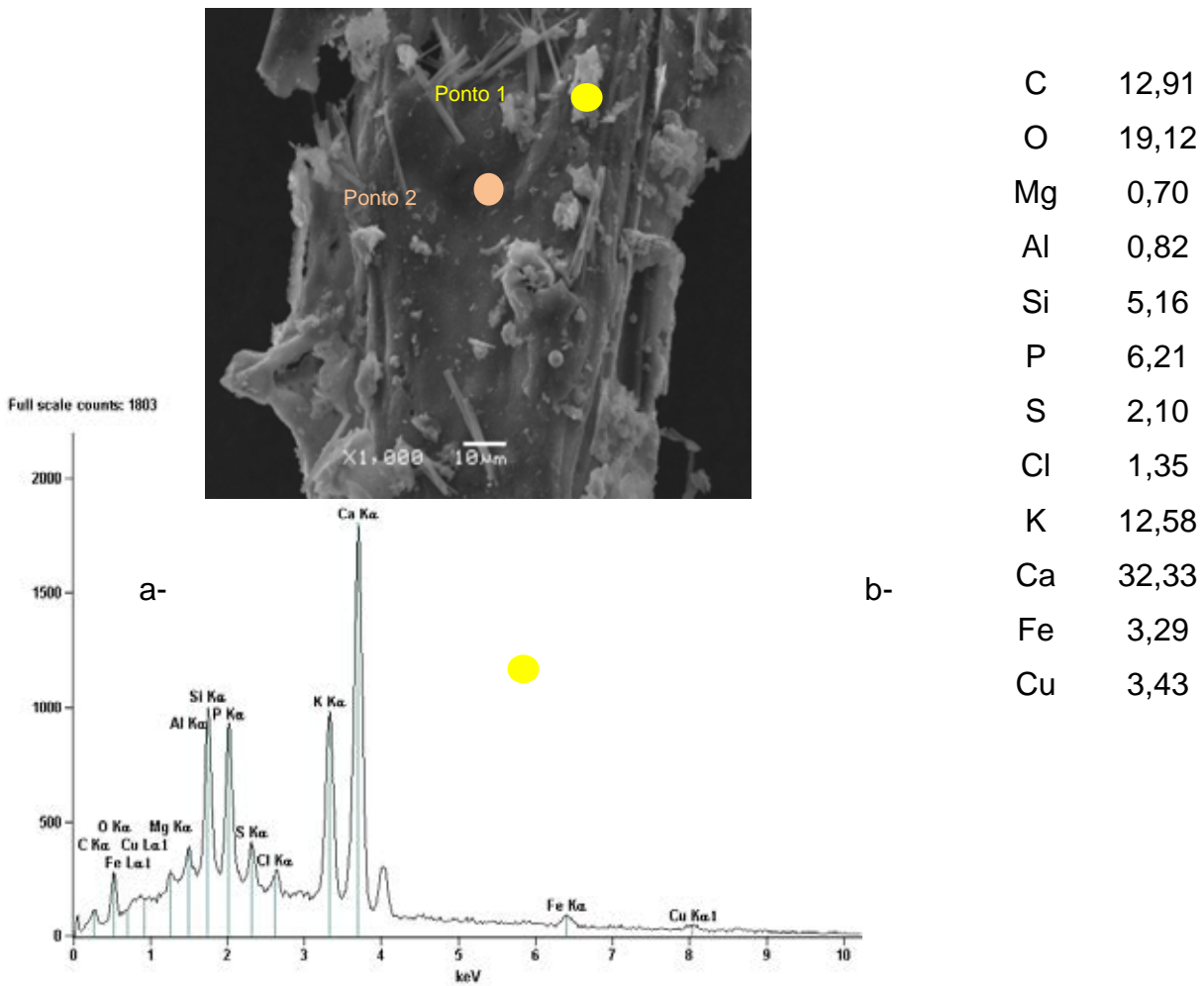
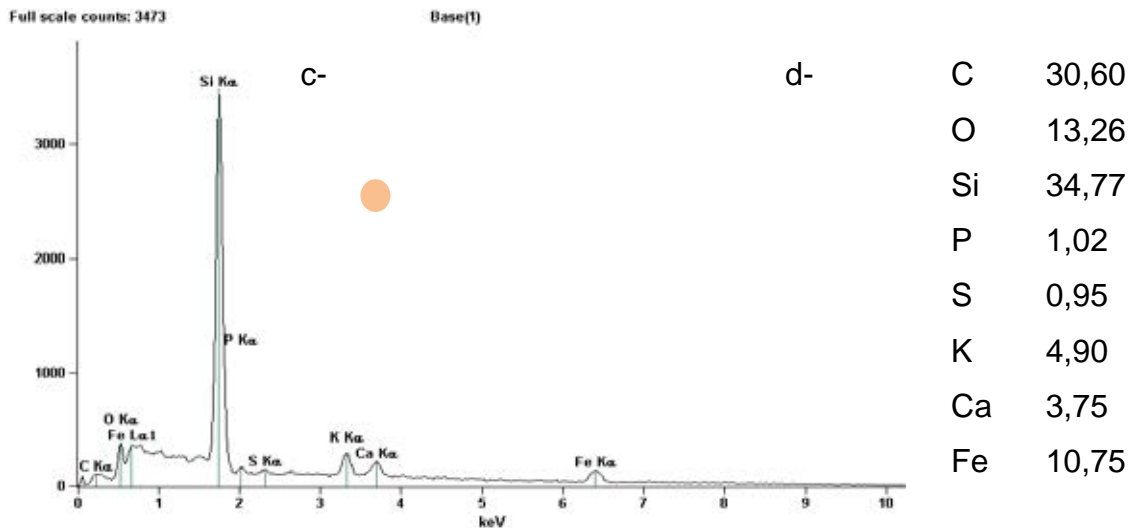


Figura 5.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando detalhes das fibras do bagaço de cana carbonizado (cinzas) evidenciando a formação de estruturas cristalinas na superfície e a presença de poros.



a) Imagem e espectro da CBCA (ampliada 1.000 X) no ponto 1 b) percentual atômico da CBCA no ponto 1.



c) Imagem e espectro da CBCA (ampliada 1.000 X) no ponto 2 d) percentual atômico da CBCA no ponto 2

Figura 5.6 - Resultado das Análises de EDS da estrutura da CBCA contendo estruturas cristalinas na superfície.

Podem-se observar nas micrografias da CBCA regiões com duas colorações: uma mais escura e outra mais clara evidenciando a formação de estruturas em formas de cristais. Segundo Teixeira et al. (2008), o carbono apresenta coloração negra e está combinado a outros elementos.

A microporosidade e as irregularidades das partículas de CBCA que conferem altos valores de área superficial específica (ASE) são relacionadas à quantidade de carbono presente na cinza, que na CBCA aqui avaliada é pequena.

A porosidade da biomassa queimada, que determina a sua área superficial, mostra que a distribuição de poros é muito variável e engloba, de acordo com o seu diâmetro interno: macroporos ($ID > 50 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < D.I. < 50 \text{ nm}$) e microporos ($D.I. < 2 \text{ nm}$). Estas categorias têm ordens de magnitude diferentes das categorias padrões para tamanhos de poros da ciência do solo. Pode-se observar o predomínio de macroporos na CBCA (Figura 5.1 e 5.3).

O resultado da análise quantitativa por EDS (Figura 5.2 e 5.4) evidencia regiões heterogêneas na CBCA. Podem-se notar diferentes percentuais atômicos de carbono e de elementos inorgânicos na CBCA o que pode ser atribuído ao processo de combustão. Teixeira et al. (2008), observou grande heterogeneidade composicional do produto obtido pela carbonização de bagaço de cana de açúcar o que corrobora o reportado na pesquisa aqui discutida

A composição química do bagaço de cana e conseqüentemente da CBCA variam de acordo com o tipo de cana cultivada, com os tipos de fertilizantes e herbicidas utilizados e com fatores naturais como o clima, o solo e a água. Podemos citar também outros fatores tais como: tipo, projeto e operação da caldeira; sistema de extração e manuseio das cinzas, como observado por Goethe (1990): “Devido a estes fatores, as cinzas vão mostrar variação na sua composição e propriedades físico-químicas, não só de usina para usina, mas de caldeira para caldeira na mesma usina e até numa mesma caldeira em tempos diferentes”. Porém essas diferenças são sutis em relação a outras fontes de cinza. Principalmente quanto aos efeitos no solo.

O resultado das análises quantitativas de EDS (Figura 5.5) confirmam que nas estruturas cristalinas na superfície do resíduo há predomínio de elementos inorgânicos. Pode-se evidenciar predomínio de cálcio (32,33 %) no espectro da Figura 5.5b e predomínio de Silício no espectro 5.5d (34,77 %).

5.3.3 Características físico-químicas dos lixiviados coletados das colunas indeformadas de solo no período de 24 semanas (pH, condutividade, Ca, Mg, K e Na)

A quantidade de água aplicada sobre o solo nas colunas (Figura 5.5a) foi o equivalente às chuvas ocorridas no período de outubro de 2012 a março de 2013. A precipitação total neste período de referência foi de 1.090,90 mm o que o caracteriza como chuvoso. Ressalta-se que a precipitação pluviométrica acumulada média anual da região de estudo é de 1425 mm.

O comportamento da precipitação semanal foi semelhante à quantidade de água adicionada nas colunas (Figura 5.5a) e o volume dos percolados gerados (Figura 5.5b) também com exceção da primeira semana em que não foi preenchido o volume de poros dos solos das colunas indeformadas (principalmente os de textura argilosa e média). Os dados dos volumes dos percolados (Figura 5.5b) apresentam alguns intervalos de tempo em que não ocorreram lixiviados (primeira, 19^a, 20^a, 21^a, 22^a e a 24^a semana) em função da baixa precipitação pluviométrica ocorrida. A 11^a e 12^a semana foram caracterizadas como as de maior intensidade de chuvas.

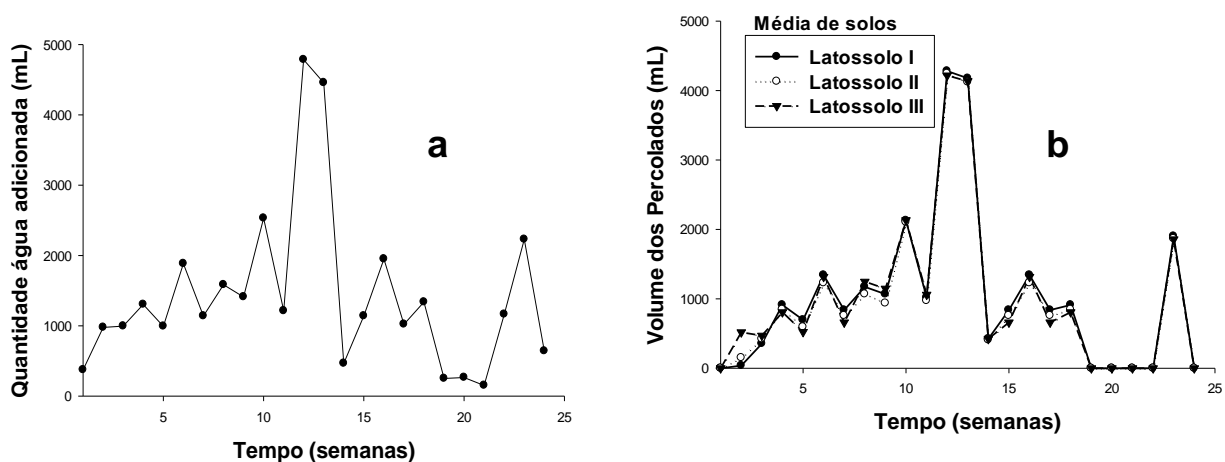


Figura 5.7 – Quantidade de água adicionada (mL) nas colunas indeformadas de solos (a) e o volume dos percolados gerados em função da textura (b) nas 24 semanas do experimento.

Cabe ressaltar que para que haja lixiviação é necessário que ocorra precipitação pluviométrica suficiente para promover a descida de água. Segundo Ernani (2008), somente são lixiviados os íons ou moléculas que se encontram na solução do solo. Além disso, eles somente descem se estiverem eletricamente neutros, ou seja, só há lixiviação de um cátion se ele estiver acompanhado de um ânion.

A evolução do pH nos lixiviados determina a forma com que o elemento químico se apresentará e também os processos atenuantes sobre esses elementos, determinando sua retenção ou dessorção no meio. O valor de pH do lixiviado em equilíbrio é regulado, essencialmente, pela dissolução dos componentes facilmente solúveis presentes na fase sólida. Pode-se observar um decréscimo do valor do pH do percolado do Latossolo III nas primeiras semanas do período avaliado até a 11^a semana, em que ocorreu a maior quantidade de água percolada no perfil (Figura 5.6b). Em seguida os valores sofreram um acréscimo até o final do experimento. Segundo Pita (2009), a exposição ao CO₂ atmosférico provoca a carbonatação de alguns óxidos e hidróxidos presentes nos lixiviados, conduzindo à diminuição do valor do pH, o que provavelmente ocorreu no percolado deste solo.

O pH dos percolados do Latossolo III foi aquele que apresentou os menores valores (Figura 5.6b) e a maior variação (de 4,9 a 6,2) indicando menor ação tamponante do sistema. Nos percolados das colunas do Latossolo I e II a variação de pH foi menor comparadas ao Latossolo III (6,0 a 6,9). A maior capacidade tampão pode ser explicado pelos maiores teores de matéria orgânica e argilominerais presentes nos Latossolos I e II em decorrência do maior teor de argila desses solos.

Os valores de pH dos percolados não foram influenciados pelas diferentes doses de CBCA (Figura 5.6a) os quais permaneceram na faixa ácida (acima de 5,5 e abaixo de 7,0), o que torna os processos de troca de cátions (dessorção e dissolução) importantes e provavelmente foram os mecanismos que predominaram neste sistema. Valores elevados de pH (condição alcalina) fazem com que predominem mecanismos de precipitação, o que provavelmente não ocorreu aqui neste estudo. Cabe ressaltar que o pH da água deionizada adicionada nas colunas indeformadas foi de 6,8 o que se faz concluir que as concentrações de H⁺ do percolado resultante foram afetadas pela passagem do solo.

Pode-se observar que o pH dos percolados depois da 14^a semana do solo testemunha (sem aplicação de CBCA) foi maior do que aqueles que tiveram o

resíduo aplicado (Figura 5.6a). O decréscimo do pH dos percolados após este período foi maior quanto maior a dose de CBCA aplicada o que pode indicar uma tendência a acidificação do percolado depois da aplicação da CBCA o que pode ser atribuído a retenção de bases no complexo de troca (Figura 5.10).

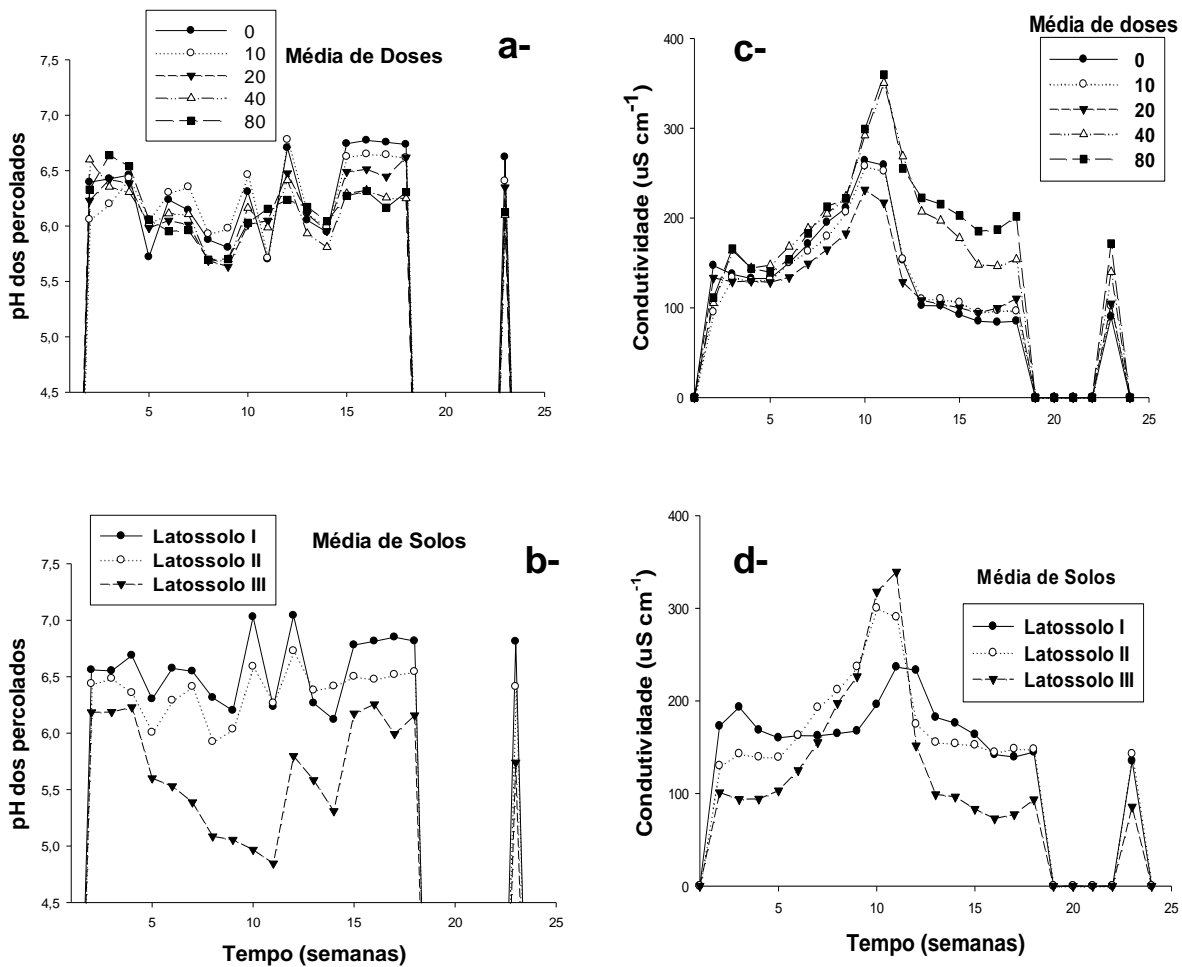


Figura 5.8 – Curvas de variação média do pH e da condutividade elétrica dos percolados em função das diferentes doses de CBCA aplicadas (a, c respectivamente) e do teor de argila (b, d respectivamente).

A análise da evolução da condutividade elétrica (CE) nos eluatos indica uma percepção da quantidade de sais que são extraídos da amostra sólida para o líquido, visto que estes compostos concedem aos eluatos uma condutividade relativamente elevada quando comparado com a água destilada ou deionizada. A CE da água deionizada na entrada das colunas indeformadas foi menor que 10 uS cm⁻¹

enquanto que a CE do percolado esteve sempre acima de 70 uS cm^{-1} , alcançando o limite máximo na 11 e 12ª semana (340 uS cm^{-1}) onde ocorreu o máximo de precipitação (água adicionada na coluna), em seguida, diminuiu novamente e estabilizou em torno de 70 uS cm^{-1} para o percolado do Latossolo III e 130 uS cm^{-1} para os percolados dos Latossolos II e I (Figura 5.6 d). É importante destacar que os valores de CE muito embora estivessem acima dos valores apresentados para a água deionizada, de uma forma geral foram baixos o que pode ser atribuído a que a CBCA é rica em quartzo cristalino ($\text{SiO}_2 = 82,2\%$) que é considerado um material inerte, de baixa reatividade.

Pode-se observar que a CE foi maior quanto maior a dose de CBCA aplicada (Figura 5.6c) indicativo de maior perda de nutrientes solúveis. Pode-se observar que as concentrações máximas de Ca, Mg, K, Na, (Figuras 5.7 e 5.8) também ocorreram no período de maior intensidade de chuvas (11 e 12ª semana) o que favoreceu o aumento da CE.

Verificou-se, ainda, uma estreita relação entre a condutividade elétrica e o pH dos percolados no Latossolo III. Quanto maior a acidez pode-se observar também uma elevação nos valores de condutividade, decorrente de um maior teor de sais (dissolução). A estrutura da CBCA apresenta partículas aderidas a sua superfície (cristais minerais) (Figura 5.4). Segundo Pita (2009), os cátions das cinzas não estão ligados por forças eletrostáticas, mas se apresentam na forma de sais solúveis e, portanto prontamente disponíveis para as plantas. A aplicação de CBCA aos solos veicula vários elementos químicos (presentes na sua composição química) que ao ingressarem no sistema, alteram a composição da solução e, com isso, promovem modificações nos equilíbrios químicos entre as fases sólida e líquida. Assim, a adição da CBCA pode afetar, temporariamente, a disponibilidade e a lixiviação de vários nutrientes.

A razão pela qual foi dada particular relevância a elementos como o Ca, Mg, Na e K, não está relacionada com questões de toxicidade, mas sim por se tratar de elementos majoritários do resíduo estudado. No global das análises efetuadas aos eluatos obtidos, a abundância dos elementos básicos removidos varia da seguinte forma, em ordem decrescente, $\text{Na} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg}$; visto serem estes os elementos mais solúveis em água presentes nas cinzas de combustão de bagaço de cana-de-açúcar.

Os resultados obtidos com lixiviados de solos com aplicação de cinzas de biomassa florestal (HAYKIRI-ACMA et al., 2010, STEENARI et al., 1999) revelam uma remoção de cálcio relativamente elevada quando comparada com os restantes dos elementos, o que se deve ao fato de a biomassa florestal possuir naturalmente um elevado teor de cálcio. Por outro lado, os valores registrados para o cálcio vêm de encontro com os valores elevados de pH registrados, pois o cálcio é considerado como um dos elementos responsáveis pela alcalinidade dos lixiviados de cinzas florestais (HAYKIRI-ACMA et al., 2010). Uma análise à evolução da quantidade de elementos removidos revela que em relação ao teste de lixiviação realizado com biomassa florestal à amostra da experiência, a remoção de elementos diminui de forma considerável ao longo do tempo de lixiviação monitorado (CICCU et al., 2003), o que não corrobora com os resultados apresentados aqui neste experimento.

Segundo Ernani et al. (2007), a percolação de bases pode variar com o solo provavelmente devido a uma combinação de dois fatores que facilitam a lixiviação: maior concentração inicial nativa de bases e menor CTC. Os autores citam que como a solução que se movimenta verticalmente no solo é uma mistura entre a solução previamente existente no solo e a água adicionada que se mistura a ela, a quantidade de bases lixiviadas é proporcional à concentração inicial do nutriente na solução preexistente no solo.

Esta, por sua vez, varia na razão direta da quantidade de bases nas formas prontamente disponíveis (CIOTTA et al., 2002) e na razão inversa do aumento da densidade de cargas elétricas negativas dos compostos sólidos (ERNANI et al., 2003). Pode-se evidenciar que a quantidade de cálcio percolado na coluna de solo testemunha em que não foram aplicadas CBCA foi de $4,10 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto que as perdas de cálcio no percolado das colunas com aplicação de CBCA acarretou um aumento líquido de 0,20; 0,97; 1,68 e $2,17 \text{ mg L}^{-1}$ nas doses 10; 20; 40 e 80 Mg ha^{-1} respectivamente (Figura 5.7). O aumento líquido dos valores de perda de K variaram de 0,30 a $1,04 \text{ mg L}^{-1}$ na maior dose enquanto que as perdas de magnésio girou em torno de 0,14 a $1,10 \text{ mg L}^{-1}$. Ressalta-se que muito embora as perdas ocorressem em função da dose aplicada elas foram pouco expressivas (Figura 5.7 e 5.8).

O sódio foi o elemento químico que se apresentou em maiores concentrações nos percolados (a perda líquida variou de 16,31 a $37,82 \text{ mg L}^{-1}$ de Na).

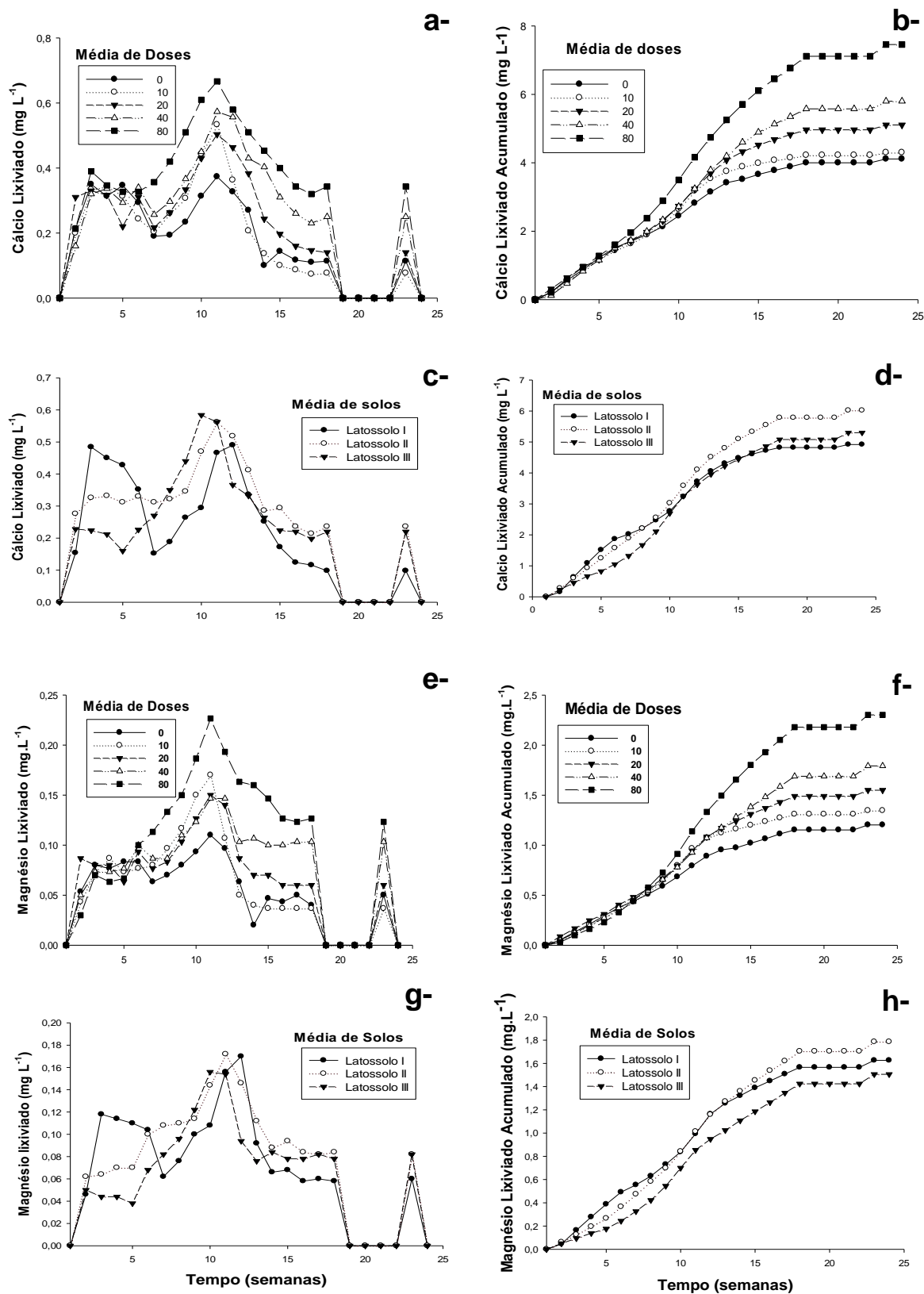


Figura 5.9 – Concentração de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) e quantidades acumuladas ao longo das percolações (média de três repetições de doses e solos).

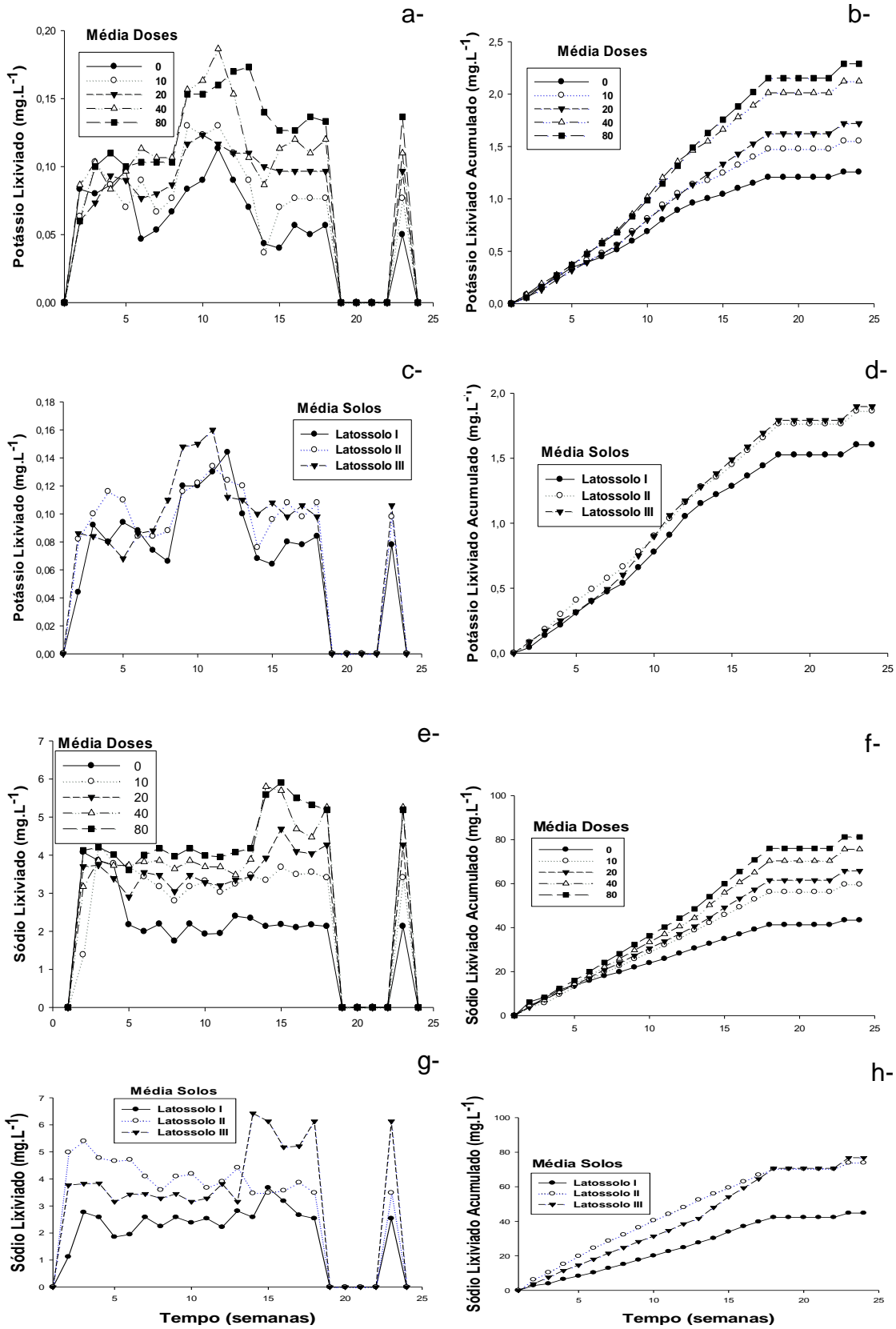


Figura 5.10 – Concentração de potássio (K) e sódio (Na) e quantidades acumuladas ao longo das percolações (média de três repetições de doses e solos)

Este fato se deu, provavelmente, por conta da competição pelos sítios de troca destes solos, onde o K, existente em maiores quantidades na CBCA deve ter expulsado o Na, facilitando a lixiviação deste elemento, que provavelmente migrou para os horizontes mais profundos. Segundo De Maria et al. (1993), no geral as concentrações de sódio no solo quando comparadas com as amostras de água de percolação são baixas, o que indica uma elevada lixiviação deste elemento. A elevada lixiviação de sódio aliada à predominância do íon cálcio no complexo de troca nas colunas com tratamento de CBCA pode promover flocculação adequada das argilas, favorecendo a formação de agregados (FASSBENDER, 1986).

5.3.4 Efeito do pH e Teor de Bases Ca, Mg, K e Na nos Latossolos das colunas indeformadas após 24 semanas da aplicação da CBCA

Pode-se notar que os valores de pH dos solos das colunas indeformadas depois de 24 semanas da aplicação de CBCA permaneceram na faixa ácida e o solo com menor teor de argila (Latosolo III) foi aquele que apresentou os menores valores comparados com os solos de maior teor de argila (Latosolo I e II) (Figura 5.9).

Pode-se observar acréscimo do pH em função das doses de CBCA sendo que o valor de pH aumentou de 0,8; 0,48 e 0,18 unidades para os Latossolos III, II e I, respectivamente, na maior dose (Figura 5.9). O maior aumento do pH no Latossolo de menor teor de argila da coluna é devido à baixa capacidade tampão que é função do teor de argila e matéria orgânica. Segundo Ernani (2008) a lixiviação de cátions básicos (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+) aumenta a acidez do solo somente se estes íons forem lixiviados juntamente com uma base forte, resultando na permanência de ácidos no solo. Este autor argumenta que caso os cátions sejam lixiviados na forma de sais (cloretos, sulfatos, nitratos, etc.) não há alteração no pH, o que provavelmente ocorreu aqui, haja visto os pequenos acréscimos no pH dos solos das colunas indeformadas.

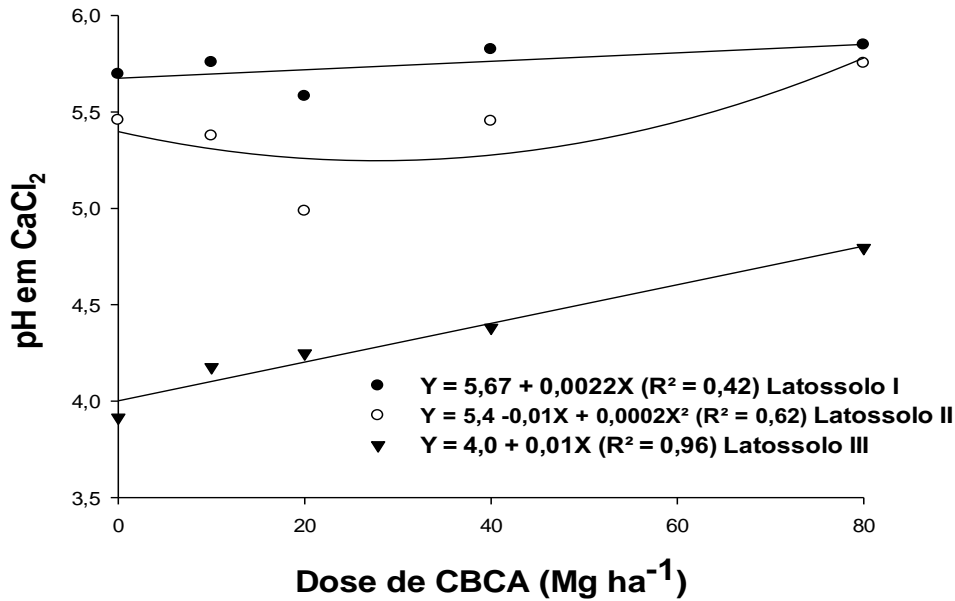


Figura 5.11 – Valores médios de pH no Latossolo após 24 semanas da aplicação de CBCA em função de solos e doses de CBCA.

Pode-se notar que os fatores solos, doses e profundidade influenciaram significativamente os teores de Na, Ca, Mg e K extraídas segundo o método USEPA 3050 B (Tabela 5.4). O solo com maior teor de areia (Latossolo III) foi aquele que apresentou os menores teores de bases, corroborando com os menores valores de pH.

Pode-se observar que a adição de CBCA proporcionou aumento significativo das bases Ca (Tabela 5.4) e Mg (Tabela 5.5) na profundidade de 0-10 cm.

Tabela 5.4 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e do teor de cálcio no Latossolo das colunas indeformadas nas diferentes profundidades avaliadas submetidas a diferentes tratamentos (doses de CBCA) após 24 semanas

	Cálcio (mg kg^{-1})						
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Tipo de Solo							
Latossolo I	0,61a	0,33a	0,30a	0,29a	0,27a	0,25a	0,25a
Latossolo II	0,65a	0,34a	0,29a	0,27a	0,26a	0,27a	0,28a
Latossolo III	0,39b	0,16b	0,15b	0,14b	0,12b	0,14b	0,13b
F (S)	12,44**	11,19**	10,60**	10,80**	11,15**	8,26**	8,38**
Dose							
	Mg ha^{-1}						
0	0,37c	0,29	0,23	0,20	0,18	0,18	0,17
10	0,41bc	0,24	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20
20	0,46bc	0,28	0,26	0,25	0,23	0,25	0,23
40	0,58b	0,25	0,25	0,24	0,22	0,22	0,26
80	0,94a	0,31	0,28	0,25	0,24	0,24	0,22
F (D)	20,64**	0,61ns	0,65ns	0,58ns	0,63ns	0,85ns	0,94ns
Interação (SxD)	0,69ns	1,13ns	1,24ns	0,93ns	0,94ns	1,40ns	2,37*
C. V. (%)	19,75	33,99	27,73	32,14	32,64	33,99	29,65

ns: não significativo ($P > 0,05$); *: significativo ($P < 0,05$); **: significativo ($P < 0,01$), Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, $p < 0,05$).

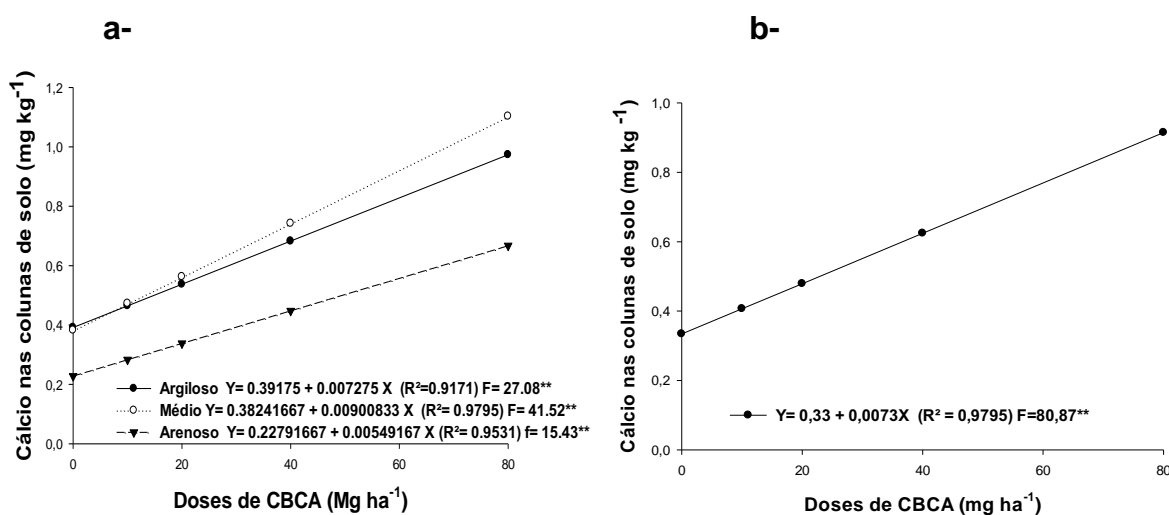


Figura 5.12 – Gráficos da regressão polinomial do efeito dose dentro de textura (a) e do efeito dose (b) dos teores de cálcio no solo das colunas indeformada após 24 semanas na profundidade de 0-10 cm.

Tabela 5.5 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e do teor de Magnésio nos latossolos das colunas indeformadas nas diferentes profundidades avaliadas submetidas a diferentes tratamentos (doses de CBCA) após 24 semanas

Tipo de Solo	Magnésio (mg kg ⁻¹)						
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Latossolo I	0,194a	0,110a	0,110a	0,109a	0,109a	0,103a	0,092a
Latossolo II	0,189a	0,097a	0,091a	0,090a	0,078b	0,070b	0,058b
Latossolo III	0,113b	0,033b	0,031b	0,029b	0,027c	0,021c	0,020c
F (S)	29,33**	33,46**	56,10**	43,56**	48,18**	52,42**	68,95**
Dose	Mg ha ⁻¹						
0	0,083d	0,087	0,079	0,080	0,070	0,063	0,054
10	0,102cd	0,071	0,071	0,070	0,070	0,061	0,055
20	0,132c	0,077	0,071	0,080	0,080	0,071	0,058
40	0,181b	0,070	0,073	0,067	0,070	0,058	0,053
80	0,328a	0,093	0,085	0,080	0,077	0,070	0,060
F (D)	81,09**	1,27ns	0,61ns	0,88ns	0,40ns	0,67ns	0,39ns
Interação (SxD)	1,40ns	1,20ns	0,91ns	1,10ns	0,95ns	0,31ns	0,43ns
C.V. (%)	19,75	33,99	27,73	32,14	32,64	33,99	29,65

ns: não significativo ($P > 0,05$); *: significativo ($P < 0,05$); **: significativo ($P < 0,01$), Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, $p < 0,05$).

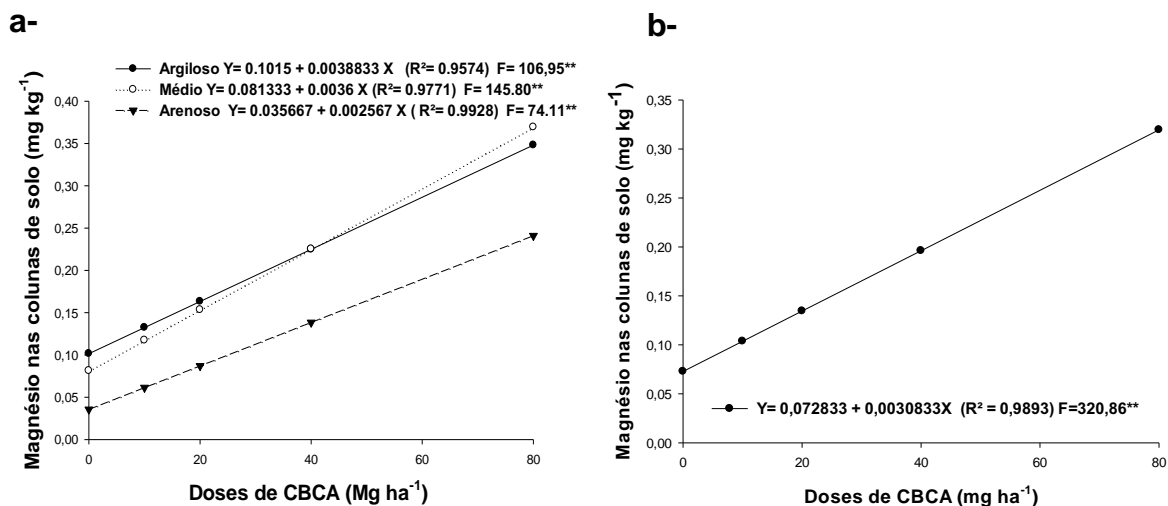


Figura 5.13 – Gráficos da regressão polinomial do efeito dose dentro de textura (a) e do efeito dose (b) dos teores de magnésio no solo das colunas indeformada após 24 semanas na profundidade de 0-10 cm.

Os teores de K foram incrementados até a profundidade de 30 cm enquanto os teores de sódio aumentaram na profundidade de 10 a 30 cm.- Pode-se observar que os teores do elemento sódio se apresentou em maiores concentrações comparados ao Ca, Mg e K em todos os solos (Tabela 5.4, 5.5; 5.6 e 5.8). Ressalta-se que o elemento sódio foi aquele que sofreu a maior perda nos lixiviados. Não se pode deixar de ressaltar que estas concentrações de bases são primordialmente condicionadas pelos teores de bases dos materiais de origem.

Os teores de cálcio apresentaram diferenças significativas entre os solos avaliados em todas as profundidades avaliadas (Tabela 5.4), enquanto que o efeito dose foi observado apenas na profundidade de 0-10 cm com acréscimo linear, $R^2=0,9795$ e equação de regressão $Y= 0,33402778 + 0,00725833 X$ (Figura 5.11b). Efeito de dose dentro de textura também foi observado na profundidade de 0-10 cm, em que os aumentos foram de 0,44; 0,72 e 0,58 mg kg^{-1} nos Latossolos III, II e I respectivamente na maior dose de CBCA aplicada (80 Mg ha^{-1}) (Figura 5.10a).

Em relação aos teores de magnésio pode-se observar o mesmo comportamento do cálcio em que os solos avaliados apresentaram diferenças significativas em todas as profundidades, entretanto ocorrem aumentos significativos apenas na profundidade de 0-10 cm. O efeito dose (Figura 5.11b) evidencia aumento linear de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ de Mg na maior dose aplicada de CBCA (80 Mg ha^{-1}), evidenciada pela equação de regressão $Y= 0,072833 + 0,0030833 X$ na profundidade de 0-10 cm. Pode-se observar também nesta profundidade efeito de dose dentro de textura (Figura 5.12a) para os diferentes solos avaliados. Os aumentos apresentados foram lineares sendo de 0,20; 0,29 e 0,31 mg kg^{-1} de Mg para os Latossolos III, II e I respectivamente na maior dose de CBCA aplicada.

Os teores de potássio apresentaram diferenças significativas entre os solos avaliados em todas as profundidades (Tabela 5.6). Pode-se observar efeito de doses nas profundidades 0-10 (Figura 5.12b); 10-20 e 20-30 cm (Tabela 5.7) em que os aumentos foram lineares de 0,71; 0,12 e 0,06 mg kg^{-1} de K respectivamente na maior dose de CBCA aplicada, evidenciados pelas equações de regressão $Y= 0,04441667 + 0,00885278X$ ($R^2= 0,9997$) (Figura 5.13b); $Y= 0,0508611 + 0,00154167X$ ($R^2 = 0,9919$) e $Y= 0,0445 + 0,00078333X$ ($R^2= 0,9917$) (Tabela 5.7) respectivamente.

Tabela 5.6 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e do teor de Potássio nos latossolos das colunas indeformadas, nas diferentes profundidades avaliadas submetidas a diferentes tratamentos (doses de CBCA) após 24 semanas.

	Potássio (mg kg ⁻¹)						
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Tipo de Solo							
Latossolo I	0,38a	0,139a	0,100a	0,087a	0,082a	0,069a	0,053a
Latossolo II	0,32a	0,091b	0,069b	0,053b	0,037b	0,034b	0,029
Latossolo III	0,23b	0,061c	0,035c	0,026c	0,021b	0,015c	0,013c
F (S)	16,16**	22,60**	26,07**	22,94**	38,82**	30,90**	33,12**
Dose							
	Mg ha ⁻¹						
0	0,049d	0,048c	0,047b	0,050	0,040	0,044	0,032
10	0,136cd	0,069bc	0,053b	0,047	0,050	0,031	0,025
20	0,217c	0,087bc	0,060b	0,050	0,050	0,044	0,036
40	0,392b	0,107b	0,073b	0,055	0,040	0,034	0,029
80	0,757a	0,176a	0,109a	0,070	0,051	0,040	0,040
F (D)	149,14**	21,37**	8,89**	1,73ns	0,52ns	0,96ns	1,04ns
Interação (SxD)							
	1,37ns	1,93ns	0,87ns	0,80ns	0,81ns	1,15ns	1,86ns
C.V. (%)							
	22,19	32,71	36,81	44,61	42,58	47,94	42,74

ns: não significativo ($P > 0,05$); *: significativo ($P < 0,05$); **: significativo ($P < 0,01$)

Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, $p < 0,05$).

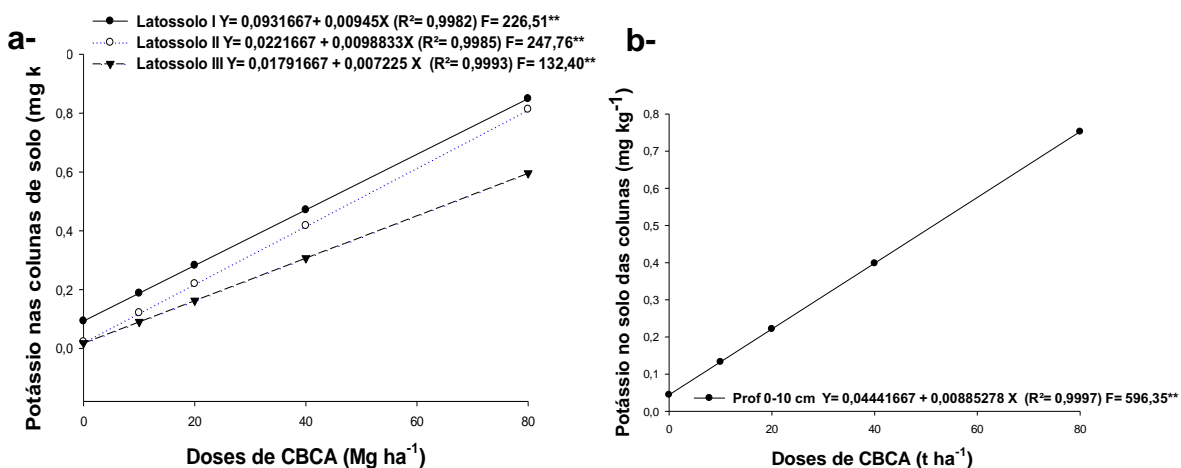


Figura 5.14 – Gráficos da regressão polinomial do efeito dose dentro de textura (a) e do efeito dose (b) dos teores de potássio no solo das colunas indeformada após 24 semanas na profundidade de 0-10 cm.

Tabela 5.7 – Resultados da Análise de Variância para Regressão Polinomial para o efeito dose e efeito de dose dentro de textura para os teores de potássio no solo das colunas nas profundidades de 10-20 e 20-30 cm.

Potássio extrato USEPA 3050B			
Profundidade 10-20cm			
efeito de dose			
	F	R ²	Equação
	84,81**	0,9919	Y= 0,0508611 + 0,00154167 X
efeito de dose dentro de textura			
Latossolo I	51,21**	0,9253	Y= 0,07641667 + 0,002075 X
Latossolo II	31,71**	0,9329	Y= 0,0415833 + 0,00165833 X
Latossolo III	9,46**	0,8967	Y= 0,03458333 + 0,00089167
Profundidade 20- 30 cm			
efeito de dose			
	32,25**	0,9917	Y = 0,0445 + 0,00078333 X
efeito de dose dentro de textura			
Latossolo I	10,30**	0,9689	Y = 0,07866667 + 0,0007333 X
Latossolo II	21,11**	0,8915	Y = 0,0371667 + 0,00105 X
Latossolo III	6,15**	0,8811	Y = 0,01766667 + 0,00056667 X

** : significativo (P < 0,01).

Pode-se observar também efeito de doses dentro de textura nas três profundidades (Figura 5.12a e Tabela 5.7). Os aumentos dos teores de potássio foram lineares sendo de 0,19; 0,58 e 0,79 mg kg⁻¹ de K para o Latossolo I, III e II, respectivamente na profundidade de 0-10 cm na maior dose de CBCA aplicada (Tabela 5.7). Para a profundidade de 10-20 cm os aumentos foram de 0,07; 0,13 e 0,17 mg kg⁻¹ de K para os Latossolos III, II e I, respectivamente e na profundidade de 20-30 cm os aumentos foram menores (0,06; 0,08 e 0,045 mg kg⁻¹ de K para o Latossolo I, II e III respectivamente (Tabela 5.7)). Estes acréscimos lineares para o teor de K nos solos com diferentes teores de argila evidenciam que a CBCA pode ser utilizada como suplementação potássica em solos cultivados.

A presença de nutrientes no solo tem sido atribuída à solubilidade na cinza, sendo o K o mais solúvel, seguido do Ca e Mg (PITA, 2009). Os resultados observados vão de encontro a esta tendência, dado o solo apresentar acréscimos mais acentuados de K em profundidade do que de Ca ou Mg. A forte elevação de K

observada no solo também deverá ser explicada pelo fato de elementos bivalentes (Ca e Mg) serem mais fortemente retidos que o K nas posições de troca catiónica.

Inúmeros trabalhos têm mostrado a ocorrência de gradiente de concentração decrescente com o aumento da profundidade do solo após a adição de nutrientes de baixa e média mobilidade sobre a sua superfície (ERNANI et al., 2003; CIOTTA et al., 2002). Houve modificações no teor de K^+ no perfil em relação à testemunha, até à profundidade de 30 cm enquanto os teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} foram modificados nas camadas mais superficiais devido ser o local em que a CBCA foi incorporada. A mobilidade vertical descendente dos nutrientes acontece principalmente por fluxo de massa, em decorrência das forças gravitacionais. Nesse processo, os fatores que mais influenciam positivamente a descida são as concentrações dos nutrientes na solução do solo e o volume de água que percola. As atrações sucessivas a que os nutrientes são submetidos, durante o processo de descida seja pelas cargas negativas e, ou, pelos grupos funcionais nos compostos sólidos, tendem a dificultar essa mobilidade.

A elevação dos valores de K com o aumento da profundidade do solo se deve ao aumento da concentração do nutriente na solução do solo, decorrente da adição da CBCA que tem na sua composição química este nutriente. À medida que a solução mais concentrada em K vai se deslocando descendentemente no solo, estabelecem-se novos equilíbrios entre os cátions, e parte do K na solução percolante passa a ocupar algumas das cargas elétricas negativas dos constituintes sólidos do solo, deslocando delas os cátions que as estavam neutralizando (ERNANI, 2008).

Houve um gradiente na concentração das bases (Ca, Mg e K) a partir da superfície do solo sob aplicação de diferentes doses de CBCA, enquanto o solo sem aplicação de CBCA apresentou concentrações praticamente uniformes no perfil do solo. Deve-se lembrar que a maior limitação a movimentação de cátions em profundidade ocorre nos primeiros 10 a 15 cm, devido ao acúmulo de matéria orgânica nessa camada que ao ser adicionado resíduos alcalinos, libera cargas negativas dependentes do pH, e assim dificulta ainda mais o movimento dos cátions.

Nkana et al. (2002), citam que além do “*input*” adicional de elementos com a cinza, o aumento do teor em potássio é o efeito mais preponderante na alteração da

Tabela 5.8 – Resultados da Análise de Variância (Teste F) e do teor de Sódio nos Latossolos das colunas indeformadas nas diferentes profundidades avaliadas submetidas a diferentes tratamentos (doses de CBCA) após 24 semanas

Tipo de Solo	Sódio (mg kg^{-1})						
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Latossolo I	10,95	9,89	9,4	9,86	8,63	8,7	8,7
Latossolo II	9,37	9,07	9,06	9,13	8,77	9,00	8,8
Latossolo III	7,10	6,63	6,87	6,86	6,63	6,97	6,9
F (S)	2,77ns	2,82ns	2,24ns	2,16ns	1,51ns	1,29ns	1,21ns
Dose	Mg ha^{-1}						
0	7,02	6,48	6,17b	6,38	5,83	6,11	5,83
10	7,83	6,67	6,39ab	7,17	6,83	6,72	7,00
20	10,39	9,89	9,94ab	10,89	9,16	9,61	9,39
40	11,72	11,5	11,16a	10,72	10,17	10,28	10,28
80	8,72	8,11	8,55ab	7,94	8,05	8,38	8,16
F (D)	1,63ns	2,73*	3,37*	2,28ns	1,92ns	2,08ns	2,03ns
Interação (SxD)	0,48ns	0,87ns	0,94ns	0,63ns	1,55ns	1,95ns	1,86ns
C.V. (%)	49,20	48,10	44,65	49,86	46,99	45,46	46,25

ns: não significativo ($P > 0,05$); C. V. = Coeficiente de variação.

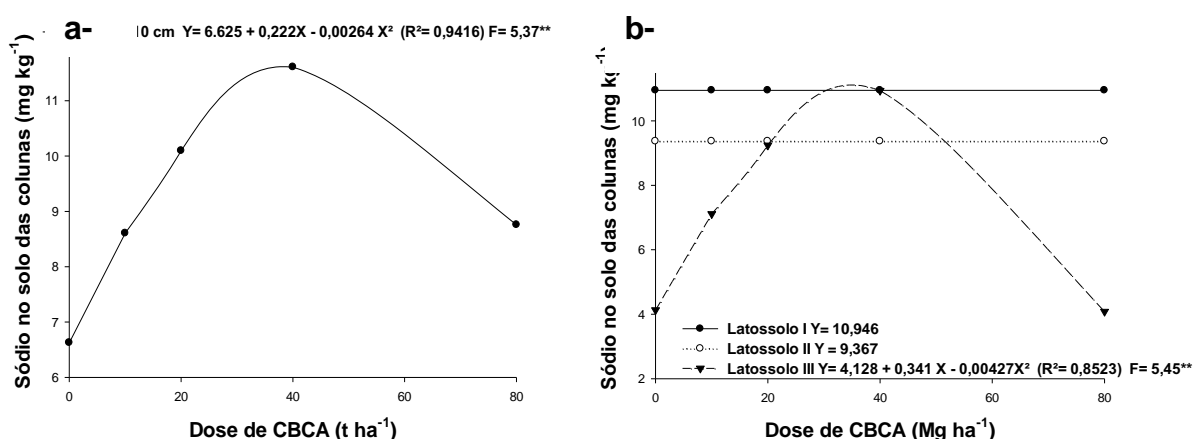


Figura 5.15 – Gráficos da regressão polinomial do efeito dose dentro de textura (a) e do efeito dose (b) dos teores de sódio no solo das colunas indeformada após 24 semanas na profundidade de 0-10 cm.

Tabela 5.9 – Resultados da Análise de Variância para Regressão Polinomial para o efeito dose e efeito de dose dentro de textura para os teores de sódio no solo das colunas nas profundidades de 10-20 e 20-30 cm.

Sódio extrato USEPA 3050B			
Profundidade 10-20cm			
efeito de dose			
F	R ²	Equação	
8,25**	0,88	$Y = 5,78 + 0,2409X - 0,00264 X^2$	
efeito de dose dentro de textura			
Latossolo I		Y= 9,891333	
Latossolo II		Y= 9,066667	
Latossolo III	8,55**	0,8693	$Y = 3,49487 + 0,3679X - 0,004646X^2$
Profundidade 20- 30 cm			
efeito de dose			
	8,89**	0,8703	$Y = 5,56 + 0,2376X - 0,00249 X^2$
efeito de dose dentro de textura			
Latossolo I		Y= 9,40	
Latossolo II		Y= 9,0667	
Latossolo III	9,60**	0,8417	$Y = 3,2359 + 0,37553X - 0,0049X^2$

** : significativo (P < 0,01).

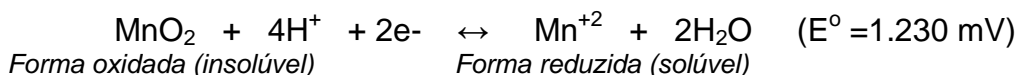
composição do solo, corroborando com a pesquisa aqui reportada. Quando quantidades de cinzas forem muito elevadas, poderão ser veiculadas quantidades excessivas de potássio que poderão provocar segundo Fassbender (1986): a- Desequilíbrios nutricionais, resultantes de fenômenos de antagonismo iônico (K-Ca e K-Mg), que se traduzem na dificuldade das plantas em absorver cátions devido ao excesso de potássio e; b- Problemas de natureza física resultantes do efeito do cátion monovalente como o potássio na defloculação dos colóides do solo afetando a estrutura do solo.

Os resultados observados indicam que a CBCA favoreceu a lixiviação de K⁺ e Na⁺ para as camadas mais profundas do solo por dois mecanismos prováveis: suprimento de quantidades de K e Na pelas próprias cinzas; e provável efeito de ânions acompanhantes (inorgânicos (sulfatos e cloretos) ou orgânicos (ácidos de baixa massa molecular)). O Latossolo III de menor teor de argila foi aquele que apresentou os menores teores de K e Na em profundidade comparados com o Latossolo II e I (Figura 5.10d e 5.10f).

Pode-se observar incrementos quadráticos nos teores de sódio nos diferentes solos em função das doses de CBCA (Figura 5.13 a e Tabela 5.9). A dose de CBCA de 40 Mg ha⁻¹ foi aquela em que foi observada a maior retenção de sódio no complexo de troca do solo, em seguida os teores sofrem decréscimo. A implicação prática da salinidade sobre o solo é a perda da fertilidade e a susceptibilidade à erosão, além da contaminação do lençol freático e das reservas hídricas subterrâneas (Ernani, 2008).

5.3.4 Características físico-químicas dos lixiviados coletados das colunas indeformadas de solo no período de 24 semanas (Cr, Ni, Mn, Cu e Zn)

A solubilidade do manganês no solo é afetada pelo pH, potencial redox e complexação. Esta solubilidade aumenta com o aumento das condições de acidez (baixo pH) e do potencial redox (baixo Eh). Segundo Ernani (2008), a redução dos óxidos mangânicos (Mn⁺⁴) a óxidos manganosos (Mn⁺²) ocorre em meio ácido conforme a reação (sendo E^o = potencial padrão de redução).



Cabe destacar que o Mn⁺² é uma forma solúvel reduzida e que o MnO₂ é uma forma oxidada precipitada de baixa solubilidade.

Pode-se observar que a concentração de Mn⁺² nos primeiros percolados (até a 8ª semana) (Figura 5.14c) foi maior naqueles provenientes das colunas do Latossolo III de menor teor de argila o que pode ser atribuído aos menores valores de pH. Quando o pH do solo diminui o H⁺ e Al³⁺ competem com o manganês pelos sítios de troca, e a solubilidade do manganês em solução aumenta.

Pode-se observar um decréscimo dos valores de Mn⁺² no percolado das colunas com Latossolo III após a 13ª semana (Figura 5.14c) o que pode ser atribuído ao aumento do pH. Cabe ressaltar aqui que quando o suprimento de oxigênio livre no solo é baixo (o que acontece quando ocorre excesso de chuvas), vários compostos químicos começam a se reduzir, e isto afeta a disponibilidade de alguns nutrientes, principalmente o Mn. Segundo Ernani (2008) nesta situação predomina

no meio reações de redução, ou seja, maior é a tendência da forma oxidada (insolúvel) se reduzir o que faz aumentar a concentração de Mn^{+2} na solução do solo. Ainda segundo este autor, o solo pode alternar condições de oxidação e redução de acordo com a precipitação pluviométrica. Assim os compostos que foram reduzidos no período chuvoso podem ser reoxidados durante o período em que a umidade do solo diminui.

Pode-se observar que após a maior intensidade de chuvas (que ocorreu na 12ª semana) os teores de Mn^{+2} no percolado sofreram um decréscimo (Figura 5.14a). Pode-se assumir que o aumento do oxigênio livre favoreceu as formas oxidadas de Mn que são insolúveis.

Em relação ao gráfico do manganês acumulado (Figura 5.14b e 5.14d) pode-se observar que ocorre uma tendência de estabilização da quantidade do metal que foi carregado do solo após a 13ª semana corroborando com o que foi discutido acima.

A concentração de Mn acumulada (Figura 5.14d) nos lixiviados das colunas do Latossolo II foi muito pequena ($0,10 \text{ mg L}^{-1}$) em relação ao Latossolo III e I ($1,10$ e $1,38 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente). Os valores de Mn líquidos lixiviados variaram de 0 a $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ nas diferentes doses de CBCA aplicadas (Figura 5.14a).

Segundo Baba et al. (2008), o aumento da lixiviação de metais com menores níveis de pH e de elevada temperatura pode ser atribuído a um aumento na intensidade de ataque as fases minerais das cinzas que contém estes elementos. Segundo os autores as características texturais das partículas encontradas nas cinzas pode parcialmente explicar as diferenças observadas na lixiviação.

Em relação aos valores de Cr e Ni nos percolados gerados nas 24 semanas do ensaio em colunas pode-se observar que os teores apresentados estiveram sempre abaixo do limite de detecção ($< 0,02 \text{ mg L}^{-1}$) do aparelho utilizado (espectrofotometro de absorção atômica). Isto possivelmente ocorreu devido a redistribuição e adsorção destes elementos no perfil do solo. Cabe ressaltar que a análise da composição química da CBCA evidenciou baixos teores para estes metais.

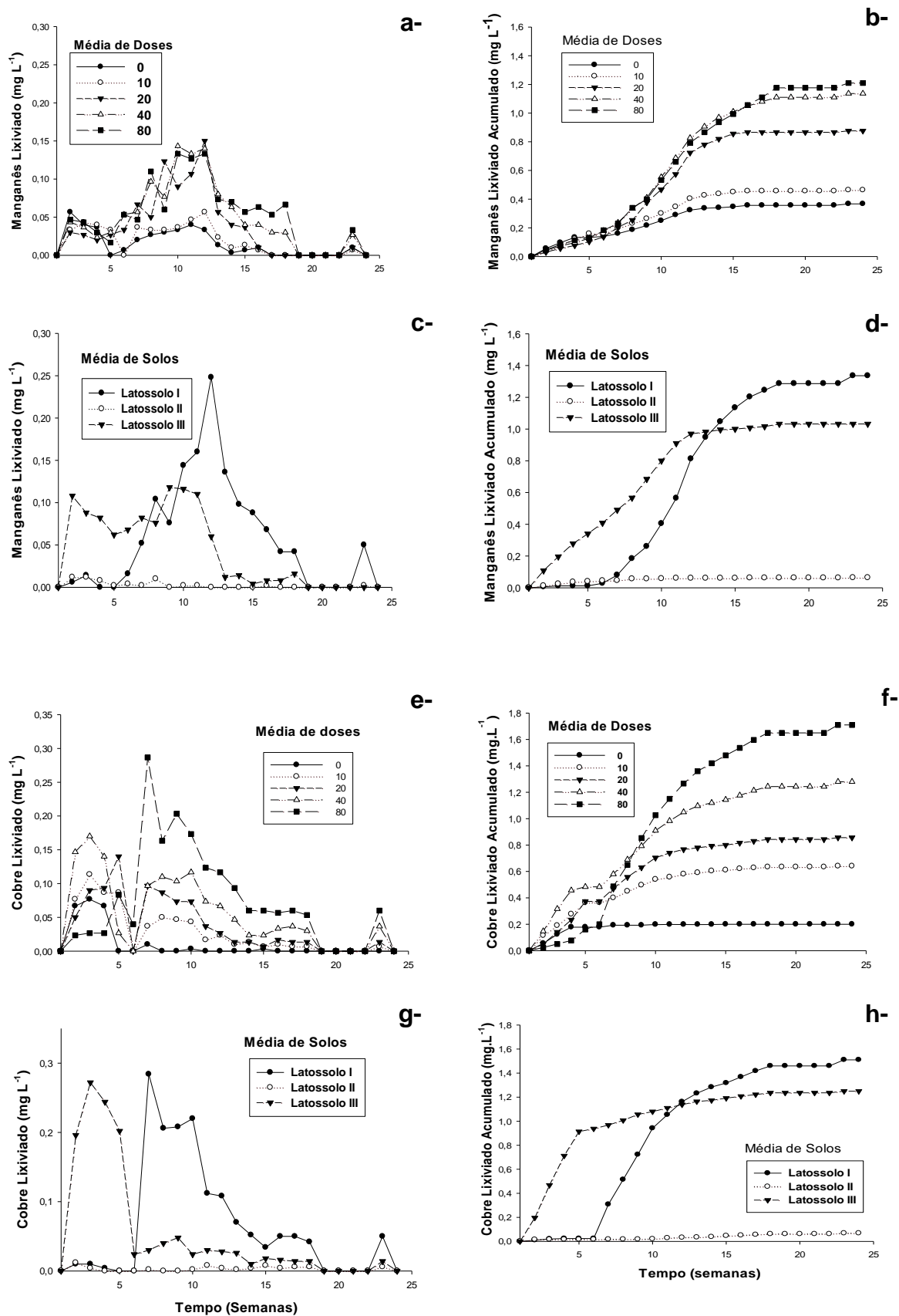


Figura 5.16 – Concentração de Manganês (Mn) e cobre (Cu) no efluente e quantidades acumuladas ao longo das percolações

É possível verificar que, para o Mn, Cu e Zn, o aumento das doses da CBCA influenciou os teores destes elementos nos lixiviados, aumentando a quantidade total de Mn, Cu e Zn lixiviada nas colunas, em razão das doses de resíduo aplicadas (Figura 5.14 e 5.15).

Pode-se notar que a maior concentração de cobre no lixiviado foi verificada nos primeiros percolados (Figura 5.14e, f, g, h) a exemplo do Mn (Figura 5.14a, b, c, d), diminuindo durante o desenvolvimento do experimento. Cabe lembrar que o cobre também é influenciado pelo ciclo de oxi-redução (ERNANI, 2008). A movimentação do cobre no perfil pode ter ocorrido na forma quelatizada, ou pela ligação química entre o metal e os ácidos fúlvicos, os quais são solúveis em faixa de pH entre 5,4 a 6,8. Os maiores valores nos percolados foram observados na 3ª semana para a coluna do Latossolo III (0,27 mg L⁻¹ de Cu) e na 7ª semana na coluna do Latossolo I (0,28 mg L⁻¹ de Cu) (Figura 5.14g), menores portanto do que o máximo permitido pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde de 2011 (qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade) e a Resolução CONAMA 420 que preconiza valores máximos de 2,00 mg L⁻¹. A lixiviação de cobre observada é indício de transferência desse elemento por fluxo preferencial no perfil do solo. Isso pode ser justificado pela alta afinidade desse elemento por compostos orgânicos solúveis em solução (ASHWORTH & ALLOWAY, 2007). Dessa forma, o Cu transferido não interage com os colóides de solo porque normalmente, o Cu é transferido via macroporos que possuem uma proteção em suas paredes, dificultando, assim a interação entre a solução e as partículas de solo.

As transferências de cobre e de zinco por percolação foram pouco expressivas. Isto pode ser atribuída aos pequenos teores de metais pesados na composição química da CBCA, o que segundo Hansen et al. (2001), é devido ao curto período de crescimento da cana-de-açúcar.

Pode-se observar uma variação nos percolados de 0,3 a 2,0 mg L⁻¹ de Zn (Figura 5.15a). O maior valor foi observado na 13ª semana após as chuvas de grande intensidade o que provavelmente favoreceram a lixiviação deste metal. Os valores máximos permitidos foram ultrapassados segundo a Resolução CONAMA 420 que preconiza valores de 1,05 mg L⁻¹ mas são inferiores aqueles preconizados pela Portaria 2914 de 2011 que estabelece valores de 5,00 mg L⁻¹. Segundo a Portaria 2914 o padrão de potabilidade para o Zn está mais baseado em considerações estéticas (padrões organolépticos) do que de saúde.

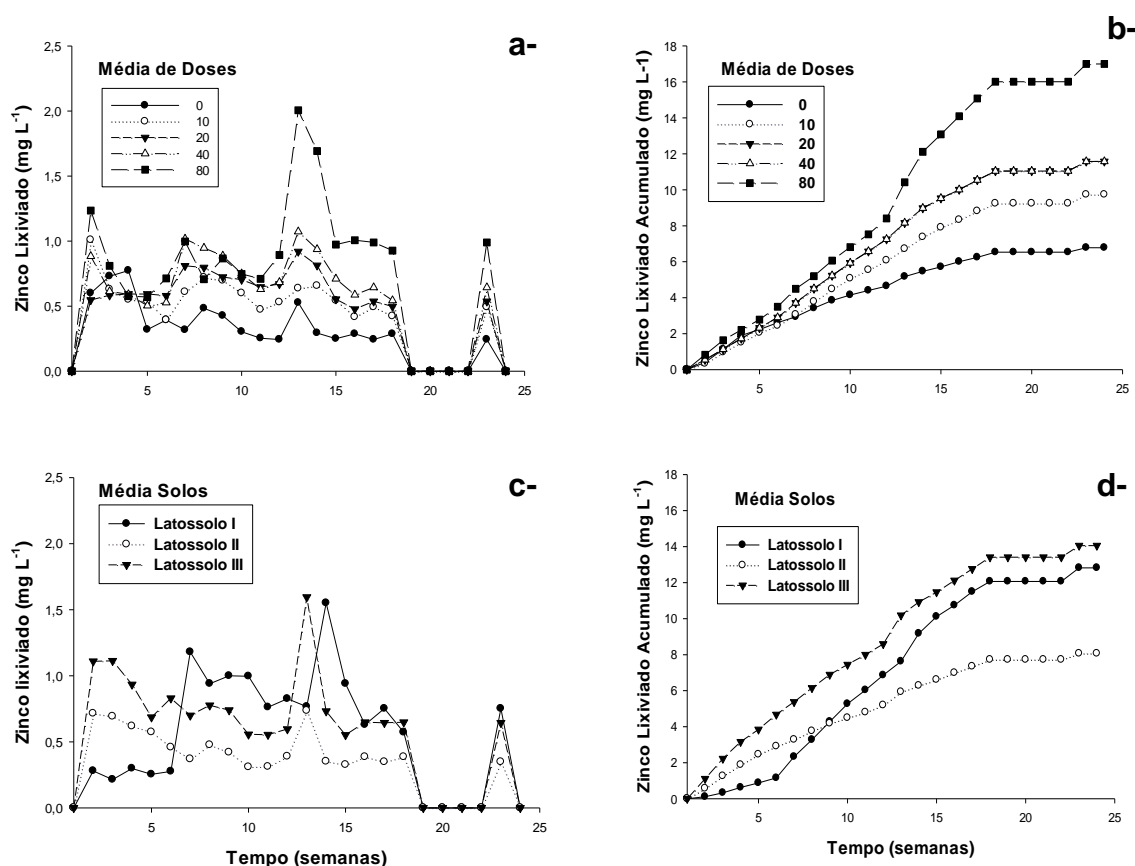


Figura 5.17 – Concentração de Zinco (Zn) no efluente e quantidades acumuladas ao longo das percolações (média de três repetições de doses e profundidades)

Diversos autores (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994; ALLOWAY, 1995; LADONIN & MARGOLINA, 1997) têm explicado a ausência de lixiviação de metais com a interação dos fatores: elevação do pH do solo, presença de ligantes orgânicos e cálcio devidos à aplicação do resíduo aplicado e óxidos de Fe e Al nos solos. Adição de cinzas de biomassa lenhosa e de carvão mineral é benéfica, pois promovem a redução dos teores de metais pesados em lixiviados de solos (PITMANN, 2006). Este comportamento de lixiviação é atribuído à incorporação dos oligoelementos na rede cristalina dos minerais do solo. Uma pequena porção é também capturada por carbonatos e / ou óxidos de ferro do solo ou o resíduo de cinzas, o que provavelmente não ocorre com a CBCA.

Estudos de Ciccu et al. (2003), realizado em solos de mina italiana contaminada severamente com metais pesados, misturado com cinzas volantes de carvão mineral (CVCM) mostrou a diminuição dos níveis dos teores de metais

pesados em percolação de água relacionado com o aumento do pH dos lixiviados, indicando que a CVCM nesses solos levaram a imobilização destes íons. A composição química da CVCM do estudo de Ciccu et al. (2003), apresentou teores de 40,63 % de SiO₂, 24,84% de Al₂O₃, 10,28% de CaO, 8,42% de MgO, 8,37% de Na₂O e 1,28% de K₂O, apresentando portanto maiores concentrações de elementos alcalinizantes do que a da CBCA da pesquisa aqui discutida. Estes autores evidenciaram que o pH do solo controle que inicialmente era de aproximadamente 6,0 passou a 8,0 naqueles com aplicação da CVCM, discordando dos resultados aqui apresentados com a CBCA. Segundo Ciccu et al. (2003), a adsorção máxima dos metais em cinzas é observada no intervalo de pH 6-8 e, portanto, pode-se esperar que íons metálicos podem ser removidos a partir de soluções aquosas através de precipitação e adsorção eletrostática nesta faixa de pH.

Estudos anteriores (RICOU-HOEFFER et al., 1999; CICCU et al., 2003) mostraram que cinzas volantes com alto conteúdo de CaO teriam uma melhor capacidade de adsorção. Segundo Ricou-Hoefffer et al. (1999), cinzas volantes com elevado teor de cálcio é um adsorvente de metais tão eficaz quanto o carbono ativado. A CVCM a exemplo das cinzas de biomassa florestal apresentam maiores valores de CaO e MgO do que aqueles apresentados na literatura para a CBCA por diversos autores: Paula et al. (2008), Paya et al. (2002), Cordeiro et al. (2009), Frias et al. (2007), Lima et al. (2009); o que provavelmente irá interferir na imobilização de metais no solo e no declínio de sua concentração nos lixiviados.

5.3.5 Efeito dos tratamentos no teor de metais pesados (Cr, Ni, Mn, Cu e Zn) no Latossolo das colunas indeformadas após 24 semanas da aplicação da CBCA

Pode-se observar que não houve efeito de doses para os teores de metais pesados (Mn, Cu, Zn, Cr e Ni) nos Latossolos das colunas indeformadas após 24 semanas da aplicação da CBCA (Tabelas 5.10; 5.12; 5.13; 5.14 e 5.16).

Na interpretação dos resultados deve se levar em conta que o comportamento de metais pesados após a sua introdução no solo é determinada por dois grupos de processos opostos. O primeiro inclui os processos que reduzem a mobilidade de um

dado elemento e promovam a sua acumulação nas camadas superficiais do solo. Estes são principalmente sorção de íons metálicos por complexos minerais e orgânicos sortivos do solo e das cinzas, precipitação de compostos insolúveis na solução do solo e acúmulo biogênico. O segundo grupo consiste de processos que aumentem a mobilidade dos elementos tais como a dessorção, a solubilidade e a mineralização dos compostos orgânicos.

Pode-se concluir que o processo favorecido foi aquele que aumenta a mobilidade dos elementos, haja vista a lixiviação dos metais (Mn, Cu e Zn), serem tanto maiores quanto maior a dose aplicada e acontecerem durante todo o período avaliado em função da água adicionada nas colunas. Dos processos que favoreceram a mobilidade pode-se concluir que em menor percentual aconteceram a mineralização dos compostos orgânicos, haja vista os mesmos serem recalcitrantes.

Como observado nos ensaios de campo, resultados não significativos sugerem que a CBCA estudada não representa reservatório importante para os metais pesados, uma vez que os seus teores são muito baixos nas cinzas, devido ao curto período de crescimento das plantas de cana-de-açúcar (1 ano ou 1 e ½ ano) que resultam numa menor acumulação destes elementos no solo. Como também já citado, deve-se considerar também a formação de compostos no solo não solubilizados pelo extrator, considerando-se que o método analítico utilizado para avaliação dos metais (USEPA 3050B), não quantifica os metais da fração silicatada.

A redução no solo dos teores de metais pesados é atribuído ao efeito do pH do solo que de acordo com Alloway (1997) estão menos disponíveis quando ocorre aumento do pH do solo ou quando o pH se encontra na faixa de 5-7.

Cabe ressaltar que os solos avaliados apresentaram pH abaixo de 6,0. O mecanismo de retenção em cinzas é a interação eletrostática e precipitação (ou co-precipitação) segundo Uchimiya et al. (2011), o que não acontece aqui. O processo de sorção para a estabilização de metais pesados pode ser devido: i) a complexação com diferentes grupos funcionais apresentados na cinza, ii) a troca de metais pesados com cátions presentes nas cinzas, tais como Ca^{+2} e Mg^{+2} (LU et al., 2012), K^{+} , Na^{+} e S (UCHIMIYA et al., 2011a), ou iii) devido a adsorção física (LU et al., 2012).

Tabela 5.10 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Mn nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas

	Manganês (mg kg⁻¹)						
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Tipo de Solo							
Latossolo I	234,07	245,5	244,03	236	225,63	204,83	170,73
Latossolo II	189,10	175,83	165,37	144,7	130,77	113,80	96,7
Latossolo III	48,17	44,47	34,47	44,43	44,37	21,37	24,67
F (S)	0,79ns	0,88ns	0,97ns	0,87ns	0,87ns	1,12ns	1,02ns
Dose							
	Mg ha ⁻¹						
0	119,17	113,89	102,11	101,11	83,72	78,06	72,11
10	107,67	96,67	96,5	73,61	73,00	66,78	55,17
20	40,78	40,94	29,67	40,22	40,50	6,89	6,28
40	194,83	222,39	200,06	193,61	204,61	192,95	159,28
80	323,11	317,44	311,45	300,00	266,11	222,00	194,00
F (D)	0,59ns	0,58ns	0,62ns	0,63ns	0,60ns	0,65ns	0,69ns
Interação (SxD)	0,72ns	0,75ns	0,73ns	0,74ns	0,76ns	0,73ns	0,71ns
C.V. (%)	268,38	276,19	282,09	280,57	281,42	296,81	287,46

ns: não significativo (P > 0,05); C.V.= Coeficiente de variação. Latossolo I = Argila > 60%

Tabela 5.11 – Resultados da análise de regressão para o Mn nas diferentes profundidades

Equação Regressão para o Manganês			
Profundidade (cm)	Efeito de doses	Solo	Efeito de doses d textura
0-10	Y=157,11	Latossolo I	Y= - 25,55 + 8,65375 X
		Latossolo II	Y= 189,10
		Latossolo III	Y= 48,17
10-20	Y= 158,27	Latossolo I	Y= -17,65 + 9,0725 X
		Latossolo II	Y= 175,8333
		Latossolo III	Y= 44,47
20-30	Y= 147,96	Latossolo I	Y= -24,429 + 8,94875 X
		Latossolo II	Y= 165,3667
		Latossolo III	Y= 34,4667
30-40	Y= 141,71	Latossolo I	Y= -25,55 + 8,71833 X
		Latossolo II	Y= 144,70
		Latossolo III	Y= 44,4333
40-50	Y= 133,59	Latossolo I	Y= -7,10417 + 7,7579 X
		Latossolo II	Y= 113,80
		Latossolo III	Y= 21,37
50-60	Y= 13,33	Latossolo I	Y= -1,35417 + 6,872917 X
		Latossolo II	Y= 113,80
		Latossolo III	Y= 21,37
60-70	Y= 97,37	Latossolo I	Y= -8,2167 + 5,965 X
		Latossolo II	Y= 96,70
		Latossolo III	Y=24,67

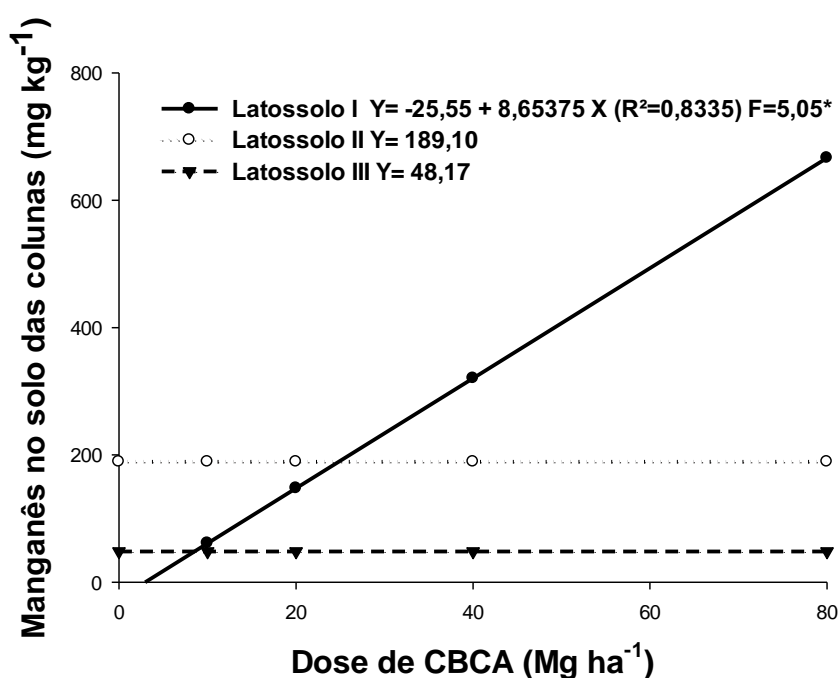


Figura 5.18 – Gráfico do efeito dose dentro de textura de solo para o Manganês na profundidade de 0-10 cm de profundidade.

Tabela 5.12 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Cu nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas

	Cobre (mg kg⁻¹)						
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Tipo de Solo							
Latossolo I	1,93a	2,45a	2,66a	2,86a	17,65	2,72a	2,05a
Latossolo II	1,70ab	1,23b	1,25b	1,25b	1,21	1,15b	1,05b
Latossolo III	1,15b	1,40b	1,37b	1,47b	1,27	1,53b	1,40b
F (S)	3,37*	6,89**	9,33**	10,16**	1,24ns	13,33**	9,06**
Dose	Mg ha⁻¹						
0	1,67	1,78	1,83	1,89	1,78	1,78	1,45
10	1,57	1,62	1,79	1,95	1,80	1,73	1,40
20	1,33	1,52	1,57	1,87	26,56	2,28	1,95
40	1,65	1,68	1,77	1,69	1,70	1,51	1,25
80	1,76	1,80	1,83	1,89	1,71	1,71	1,46
F (D)	0,34ns	0,13ns	0,11ns	0,08ns	1,02ns	0,97ns	1,45ns
Interação (SxD)	1,80ns	1,15ns	1,64ns	1,26ns	1,06ns	1,58ns	2,26ns
C.V. (%)	53,15	56,09	56,44	57,36	490,70	133,09	43,55

ns: não significativo ($P > 0,05$); *: significativo ($P < 0,05$); **: significativo ($P < 0,01$), Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, $p < 0,05$).

Tabela 5.13 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Zn nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas

Zinco (mg kg⁻¹)							
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Tipo de Solo							
Latossolo I	1,88	2,33	2,06	2,01	5,5	3,02	3,76
Latossolo II	1,49	1,31	1,88	1,71	1,48	1,64	1,28
Latossolo III	1,85	1,91	1,5	1,37	1,50	3,17	2,90
F (S)	0,41ns	1,00ns	0,40ns	0,68ns	1,33ns	0,88ns	0,87ns
Doses de CBCA (Mg ha⁻¹)							
0	2,05	2,05	2,11	2,00	1,94	1,94	1,78
10	2,42	2,6	2,06	1,93	1,94	1,73	1,51
20	1,18	1,24	1,08	1,20	7,33	6,22	7,56
40	0,85	0,93	1,89	1,59	1,27	1,62	0,99
80	2,18	2,41	1,93	1,77	1,64	1,53	1,41
F (D)	2,41ns	1,23ns	0,54ns	0,41ns	0,96ns	3,05*	2,50ns
Interação (SxD)	0,87ns	0,63ns	1,01ns	0,70ns	1,10ns	1,32ns	0,79ns
C. V. (%)	75,66	106,58	95,30	88,16	274,5	172,72	197,53

ns: não significativo ($P > 0,05$); C.V. = Coeficiente de Variação. Latossolo I = Argila > 60%

Tabela 5.14 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Cr nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas

Cromo (mg kg⁻¹)							
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Tipo de Solo							
Latossolo I	3,8	3,73	3,63	3,63	3,57	3,63	3,6
Latossolo II	3,47	3,57	3,70	3,73	3,93	3,73	3,77
Latossolo III	3,80	3,73	3,73	3,83	3,97	3,83	3,87
F (S)	0,50ns	0,17ns	0,03ns	0,10ns	0,75ns	0,14ns	0,26ns
Dose de CBCA (Mg ha⁻¹)							
0	4,00	4,00	3,94	3,83	3,83	3,72	3,61
10	3,72	3,83	3,67	4,00	3,94	3,89	3,78
20	2,67	3,61	2,78	3,05	3,67	3,55	3,61
40	3,72	3,94	4,39	4,11	4,17	4,05	4,05
80	3,72	3,67	3,67	3,67	3,50	3,44	3,67
F (D)	0,95ns	1,89ns	2,20ns	1,04ns	0,60ns	0,52ns	0,30ns
Interação (SxD)	1,61ns	1,42ns	0,89ns	1,36ns	1,91ns	1,62ns	1,82ns
C.V. (%)	31,14	27,99	32,26	32,68	26,02	27,52	27,29

ns: não significativo ($P > 0,05$); C.V. = Coeficiente de Variação. Latossolo I = Argila > 60%

Tabela 5.15 – Resultados da análise de regressão para o Cr nas diferentes profundidades

Equação Regressão para o Cromo		
Profundidade (cm)	Solo	Efeito de doses d textura
0-10	Latossolo I	$Y = 3,43$
	Latossolo II	$Y = 4,62 - 0,105X + 0,001166X^2$
	Latossolo III	$Y = 4,45 - 0,256X + 0,0099X^2 - 0,00008517 X^3$
10-20	Latossolo I	$Y = 3,6333$
	Latossolo II	$Y = 3,7000$
	Latossolo III	$Y = 4,568 - 0,269X + 0,00999X^2 - 0,000083X^3$
20-30	Latossolo I	$Y = 3,533$
	Latossolo II	$Y = 3,567$
	Latossolo III	$Y = 4,47 - 0,271X + 0,0107X^2 - 0,000092X^3$
30-40	Latossolo I	$Y = 3,633$
	Latossolo II	$Y = 3,733$
	Latossolo III	$Y = 4,53 - 0,253X + 0,0099X^2 - 0,0000849X^3$
40-50	Latossolo I	$Y = 3,5666$
	Latossolo II	$Y = 3,933$
	Latossolo III	$Y = 4,48 - 0,199X + 0,008167X^2 - 0,0000718X^3$
50-60	Latossolo I	$Y = 3,633$
	Latossolo II	$Y = 3,733$
	Latossolo III	$Y = 4,16 + 0,159X + 0,00679X^2 - 0,00006076X^3$
60-70	Latossolo I	$Y = 3,600$
	Latossolo II	$Y = 3,766$
	Latossolo III	$Y = 3,866$

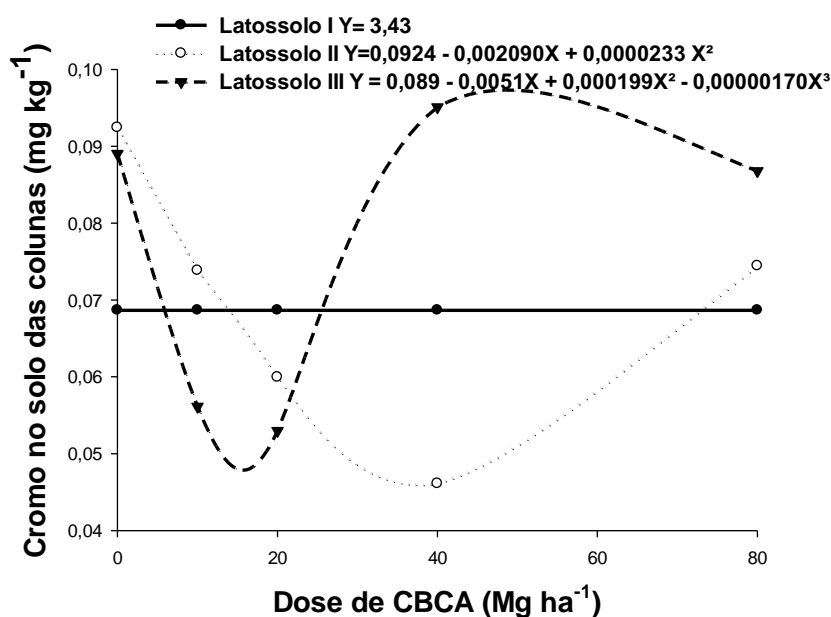


Figura 5.19 – Gráfico do efeito dose dentro de textura de solo para o Cromo na profundidade de 0-10 cm de profundidade.

Tabela 5.16 – Resultados da análise de variância e os resultados dos teores médios de Ni nas diferentes profundidades do Latossolo das colunas

Níquel (mg kg ⁻¹)							
	Profundidade (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
Tipo de Solo							
Latossolo I	2,17	2,13a	2,33a	2,17a	2,34a	2,20a	2,03a
Latossolo II	1,80	1,80ab	1,67b	1,77ab	1,83ab	1,90ab	1,57ab
Latossolo III	1,63	1,27b	1,5b	1,43b	1,20b	1,33b	1,10b
F (S)	1,31ns	4,30*	3,32*	3,17*	10,12**	6,38**	6,68**
Dose							
	Mg ha ⁻¹						
0	1,83	1,72	1,83	1,56	1,67	1,83	1,5
10	1,83	1,56	1,61	1,83	1,89	1,67	1,61
20	1,61	1,50	1,72	1,83	1,44	1,72	1,33
40	1,78	1,78	1,83	1,67	1,78	1,83	1,67
80	2,28	2,11	2,17	2,06	2,22	2,00	1,72
F (D)	0,65ns	0,78ns	0,44ns	0,51ns	1,47ns	0,32ns	0,44ns
Interação (SxD)	0,85ns	1,22ns	0,97ns	0,44ns	0,45ns	0,57ns	1,34ns
C.V. (%)	49,39	47,10	51,10	44,68	39,50	37,27	44,63

ns: não significativo (P > 0,05); *: significativo (P < 0,05); **: significativo (P < 0,01), Médias seguidas por letras diferentes na coluna são diferentes, (teste de Tukey, p<0,05).

Grupos funcionais contendo oxigênio são conhecidos por estabilizar metais pesados na superfície de cinzas (UCHIMIYA et al., 2011a), particularmente para ácidos mais macios como Pb⁺² e Cu⁺². Estes autores observaram que a sorção de Cu⁺² foi relacionada com a elevada presença de grupos de superfície oxigenados e também com o alto diâmetro médio de poros, a elevada densidade de carga superficial e o elevado conteúdo de troca de Ca⁺² e Mg⁺² nos materiais carbonizados. Possivelmente, mecanismos de sorção com grupos oxigenados e de cátions de troca não foram favorecidos, pois a CBCA apresenta pequenos teores de carbono e de cátions básicos (Ca, Mg). Os processos de sorção são altamente dependentes do tipo de solo e dos cátions presentes em ambos: cinzas e solo (CAO et al., 2011).

Maiores valores de pH após a adição de cinzas pode resultar na precipitação dos metais pesados nos solos. Alguns outros compostos presentes nas cinzas, tais como carbonatos, fosfatos ou sulfatos (CAO et al, 2011) também podem ajudar a

estabilizar os metais pesados por precipitação destes compostos com os poluentes, o que na CBCA isto não acontece.

A alcalinidade das cinzas também pode ser parcialmente responsável pelas menores concentrações de metais pesados encontrado em solos alterados com cinzas. Materiais carbonizados também podem reduzir a mobilidade dos metais pesados, alterando seu estado redox (CHOPPALA et al., 2012). Como exemplo, a adição de materiais carbonizados poderia levar à transformação de Cr^{+6} , ao menos móvel Cr^{+3} (CHOPPALA et al., 2012). A contribuição relativa dos diferentes mecanismos para imobilização de metais pesados por materiais carbonizados permanece desconhecida, embora alguns autores como Uchimiya et al. (2011a) postulam que é principalmente um efeito de pH.

Os resultados analíticos obtidos para os solos sem aplicação de CBCA (tratamento controle) e aqueles submetidos a diferentes doses do resíduo após 24 semanas de percolação com água com relação aos metais avaliados neste estudo, foram comparados com os valores de referência de qualidade (VRQ) para solos preconizados pela Resolução CONAMA 420-2009 verificando-se que os teores de Ni, Cr, Zn e Cu encontravam-se abaixo dos limites estabelecidos que são de 13, 40, 60 e 35 mg Kg^{-1} respectivamente. Cabe ressaltar que a Resolução CONAMA 420-2009 não estabelece valores de referência de qualidade para o Mn.

Reforçando o argumento de que os baixos teores destes metais pesados na CBCA evitaram o aumento significativo desses elementos no solo, observa-se que as quantidades aplicadas de Ni, Cr, Zn e Cu na área foram baixas, em comparação ao máximo permitido conforme preconizado pelo CONAMA 420-2009. Na dose máxima aplicada de CBCA (80 Mg ha^{-1}) foram incrementados 0,140 mg de Ni; 3,972 mg de Cr; 0.400 mg de Zn e 0.400 mg de Cu baseado no laudo analítico do MAPA (o qual consta no capítulo 3- caracterização do resíduo). Com base nestas quantidades, para serem atingidos os valores acumulados máximos de Ni, Cr, Zn e Cu seriam necessários, respectivamente, mais 93, 10, 150 e 88 anos de aplicações anuais de CBCA, de mesma composição química, baseado na maior dose aqui avaliada (80 Mg ha^{-1}).

Pode-se observar efeito de dose dentro de textura para os teores de Manganês no Latossolo das colunas indeformadas após 24 semanas (Tabela 5.11) nas diferentes profundidades avaliadas. Foi observado no Latossolo I que, quanto maior a dose da CBCA aplicada, maiores foram as quantidades de Mn extraídas

pelas soluções extratoras. O Latossolo I apresentou acréscimo com comportamento linear nas diferentes profundidades avaliadas, sendo os aumentos em relação ao solo controle de 692, 725, 715, 697, 620, 550 e 477 mg kg⁻¹ de Mn nas profundidades 0-10; 10-20; 20-30; 30-40; 40-50; 50-60 e 60-70 cm respectivamente. Os maiores teores de Mn no Latossolo I, provavelmente, são decorrentes dos teores de matéria orgânica encontrada no solo, uma vez que esta é uma das principais fontes destes nutrientes no solo (RAIJ et al. , 2001). Segundo este autor, reações de adsorção entre o Mn²⁺ e minerais de argila ou por óxidos de ferro, de alumínio ou de manganês, parece ter um papel de menor importância no controle do manganês na solução do solo. A Figura 5.16 apresenta o comportamento linear do Manganês no Latossolo I de maior teor de argila das colunas na profundidade de 0-10 cm, o qual é similar nas outras profundidades evidenciadas pelas equações de regressão (Tabela 5.11). Observou-se que os solos mais argilosos apresentaram maiores incrementos dos teores de Mn em relação aos mais arenosos. Cabe ressaltar que o Latossolo III foi o que apresentou os menores valores de pH (Figura 5.13). Valores de pH altos favorecem a formação de complexos orgânicos mais estáveis. A atividade dos microrganismos que oxidam o manganês solúvel a formas indisponíveis atinge o máximo próximo de valores de pH 7,0 (ALLOWAY & AYRES, 1997).

Pode-se observar diferenças significativas entre os solos para os teores de Cu (Tabela 5.12) em todas as profundidades e para o Níquel (Tabela 5.16) com exceção da profundidade de 0-10 cm.

Pode-se observar efeito de dose dentro de textura para os teores de Cr no Latossolo III de menor teor de argila com comportamento cúbico nos resultados, em que os teores máximos de Cr são evidenciados na dose entre 40 a 60 t ha⁻¹ de CBCA aplicada (Figura 5.17). O comportamento da profundidade 0-10 cm para o Latossolo III também pode ser observado para as demais profundidades (Tabela 5.15) com exceção da 60-70 cm.

Alguns trabalhos na literatura afirmam que Cr(VI) em solo pode ser reduzido a Cr(III), especialmente em solos contendo altos teores de matéria orgânica. Esse processo de redução é ainda mais acentuado quando se tem solos com pH ácido. A matéria orgânica oferece sítios para a troca de cátions, mas sua grande afinidade com os metais é devida a ligantes ou grupos que formam quelatos ou complexos com esses metais. Os principais grupos funcionais que tomam parte nas reações são os carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e alguns tipos de carbonila (C=O)

(CUNHA et al., 2009). Considerando-se que a CBCA apresenta uma fração orgânica remanescente do carbono não queimado e que a mesma tem a capacidade de complexar metais poderia se considerar que quanto maior a quantidade de matéria orgânica (maiores doses do resíduo), maior a retenção dos metais nas camadas superficiais do solo, reduzindo a mobilidade de tais elementos no perfil do solo. Mas não foi o que se observou neste experimento.

As cinzas não apresentam grandes quantidades de partículas porosas de carbono, o que foi comprovado por microscopia eletrônica de varredura (a qual consta no capítulo 3- caracterização do resíduo) o que pode se presumir que a CBCA tem baixa capacidade de sorção. A baixa área superficial específica (ASE-BET) de $39,77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ reflexo da baixa ou inexistência de microporos da CBCA também é indicativo da baixa capacidade de sorção deste material.

As propriedades de sorção de solos estão intimamente relacionadas com a sua capacidade tampão e à resistência à poluição química. Com base na literatura disponível, parece que uma forma eficaz de contribuir para a redução do teor de metais na forma disponível para plantas é melhorar a sorção de solos, proporcionando um elevado teor de matéria orgânica e mantendo o pH elevado do solo. O efeito acima mencionado pode ser conseguido através do uso de vários aditivos que promovam a imobilização de metais pesados contidos no solo. Na luz dos dados da literatura citados a aplicação de cinzas de combustão de carvão, é um método de fácil acessibilidade e barato de remediação química de solos contaminados com metais pesados. A redução das concentrações de metais testados nas formas disponíveis para as plantas, quando adicionados ao solo cinza volante de carvão foi devido a um aumento no pH do solo e a introdução no solo dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . A concentração destes íons determina a capacidade de sorção do solo, o qual determina o grau de retenção de metais pesados pelo solo (Lu et al., 2012).

O manganês pode desempenhar papel importante na toxidez do cromo em função que a redução do manganês promove a oxidação do Cr^{+3} a Cr^{+6} que é altamente tóxico. Embora a contribuição da CBCA para os teores de Cr nos solos argilosos possa ser considerada negligível em curto prazo, o possível acúmulo de Mn em solos argilosos, e seus efeitos na mobilidade de Cr (VI), por aplicações continuadas de CBCA, devem ser convenientemente avaliados em estudos de longo prazo. Posto que não existem valores orientadores ou limites de acumulação de Mn

nos solos, não se pode fazer projeções sobre limites seguros de reaplicações da CBCA em longo prazo. Não obstante, pode-se recomendar o monitoramento dos solos quanto a teores de Cr e Mn para usos prolongados da CBCA. Neste sentido, sugere-se monitorar o aparecimento de sintomas de toxidez de Mn nas plantas, como indicadores para considerar a suspensão das reaplicações da CBCA em uma mesma área.

5.4 CONCLUSÕES

- A aplicação de CBCA promove pequeno acréscimo dos valores de pH do solo, mantendo-se em faixa ácida não resultando na imobilização dos metais Cu, Zn, Ni e Cr.
- A aplicação da cinza aumenta a concentração de cálcio e magnésio até a profundidade de 10 cm e a de sódio e potássio no solo até 30 cm de profundidade, enquanto que, as quantidades de Na, K, Ca, Mg no lixiviado aumentaram com as doses de CBCA aplicadas e foram de $Na > Ca > K > Mg$.
- A aplicação de CBCA pode ser utilizada como suplementação potássica em solos cultivados.
- As quantidades de Zn, Cu, Mn no lixiviado aumentaram com as doses de CBCA aplicadas e foram de $Zn > Cu > Mn$.
- Nas cinzas estudadas não se verificaram níveis elevados de Zn, Cu e Ni sendo por isso reduzido o risco de contaminação do solo por estes metais pesados, A aplicação da CBCA promove acréscimo linear do teor de Mn em solos argilosos nas profundidades até 70 cm e do Cr na profundidade até 60 cm em solos com maior teor de areia na dose de 60 mg ha^{-1} .

AGRADECIMENTOS

À Usina Colombo pelo fornecimento da cinza e apoio logístico.

5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**, 2. ed. London: Chapman & Hall, 1997

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard methods for the examination of water and wastewater**. New York: APHA, WWA, WPCR, 2005.

ASHWORTH, D. J.; ALLOWAY, B. J. Complexation of copper by sewage sludge-derived dissolved organic matter: effects on soil sorption behaviour and plant uptake. **Water Air Soil Pollution**, v.182, n.1, p.187-196, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS -ABNT- NBR 9898/1987: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro. 7 p. 1987.

AUGUSTO, L, BAKKER, M. R., MEREDIEU, C., Wood ash applications to temperate forest ecosystems – Potential benefits and drawbacks. **Plant Soil**. v. 206, p. 181-198. 2008.

BABA, A., GURDAL, G., SENGUNALP, F., OZAY, O. Effects of leachant temperature and pH on leachability of metals from fly ash. A case study: Can thermal Power plant, province of Canakkale, Turkey. **Environ Monit Assess** 139: p. 287–298. 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914**, de 12/2011. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, Seção 1, p. 39-46. 12 dez. 2011.

BRASIL. Resolução CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **(CONAMA) nº 420**, Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. 28 de dezembro de 2009.

BRUNELLI, A. M. M. P.; PISANI JÚNIOR, R. Proposta de Disposição de Resíduo Gerado a partir da Queima do Bagaço de Cana em Caldeiras como Fonte de Nutriente e Corretivo do Solo. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, **Anais...** 2006.

CABRAL, F.; RIBEIRO, H. M.; HILÁRIO, L./ MACHADO, L.; CASCONCELOS, E. Use of pulp Mill inorganic wastes as alternative liming materials. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 8294-8398. 2008.

CAO, X. MA, L.; LIANG, Y.; GAO, B.; HARRIS, W. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using Dairy-Manure Biochar. **Environ. Sci. Technol.** v. 45: p.4884-4889. 2011.

CHOPPALA, G. K.; BOLAN, N. S.; MEGHARA, J. M.; CHEN, Z.; NAIDU, R. The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. **J Environ Qual**. v.41: p. 1175–1184. 2012.

CICCU, R.; GHIANI, M.; SERCI, A.; FADDA, S.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Miner. Eng**. v. 16, p. 187–192. 2003.

CIOTTA, M. N.; BAYER, C.; ERNANI, P. R.; FONTOURA, S. M. V.; ALBUQUERQUE, J. A. Acidificação de um Latossolo sob plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26: p. 1055-1064, 2002.

COELHO, A. M. S. L. **Gestão das cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa**. 2010. 199 f. Tese (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.

CORDEIRO, G. C., FILHO, R. D. T., FAIRBAIRN, E. M. R., Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozalana em materiais cimentícios. **Química Nova**. v.32 (1), p. 82-86. 2009.

CUNHA; T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M. MARTINETO, L.; SANTOS, G. A. O carbono pirogênico In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E. LIMA, E. N. **As terras pretas de índio da amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, p. 172-188, 2009.

DAL MOLIN. M. Técnicas Experimentais para o Estudo da Microestrutura. In: Isaia, Geraldo C. (Org.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007.

DE MARIA, I. C.; ROSSETO, R.; AMBROSANO, E. J.; DE CASTRO, O. M. Efeito da adição de diferentes fontes de cálcio no movimento de cátions em colunas de solo. **Sci. Agríc**. v.50: p. 87-98, 1993.

DEMEYER, A., NKANA, J. C. V., VERLOO, M. G., Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource Technology**. 77, p. 287-295. 2001.

ERNANI, P. R.; MANTOVANI, A.; SCHEIDT, F. R.; NESI, C. Mobilidade de nutrientes em solos ácidos decorrentes da aplicação de cloreto de potássio e calcário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29 Ribeirão Preto, 2003. **Resumos expandidos**. Ribeirão Preto, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, CD ROM. 2003.

ERNANI, P.R.; BAYER, C.; ALMEIDA, J. A.; CASSOL, P. C. Mobilidade vertical de cátions influenciada pelo método de aplicação de cloreto de potássio em solos com carga variável. **R. Bras. Ci. Solo**,v. 31: p. 393-402, 2007.

ERNANI, P.R. Química do solo e disponibilidade de nutrientes. Lages: Evangraf, 2008.

FASSBENDER, W.H. **Química de suelos**. San Jose, Costa Rica: IICA, 1986.

FEITOSA, D. G.; MALTONI, K. L.; SILVA, I. P. F. Avaliação da cinza, oriunda da queima de bagaço de cana de açúcar, na substituição da adubação química convencional para produção de alimentos e preservação do meio ambiente. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, N 2, nov. 2009.

FRIAS, M.; E. VILLAR-COCINA, E.; VALENCIA-MORALES, E. Characterization of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. **Waste Management**. v. 27, p. 533–538, 2007.

GOETHE, C.A. Sistemas de controle e disposição final das cinzas do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda – SC e da usina termelétrica de Jacuí – RS. Seminário de estudos da aplicação dos resíduos da combustão do carvão mineral. **Anais**. Florianópolis, Santa Catarina, 1990.

HANSEN, H. K.; PEDERSEN, A. J.; OTTOSEN, L. M.; VILLUMSEN, A. Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash. **Chemosphere**. v.45, p. 123-128. 2001.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Effect of biomass on temperatures of sintering and initial deformation of lignite ash. **Fuel**. v. 89, p. 3063-3068, 2010.

JENKINS, B. M., BAXTER, L. L., MILES JR, T. R., MILES, T. R. Combustion properties of biomass. In: **Fuel Processing Technology**, v.54: p. 17-46. 1998.

KONRAD, M. Efeito de sistemas de irrigação localizada sobre a produção e qualidade da acerola (*Malpighia spp*) na região da Nova Alta Paulista. 2002. 134 f. Dissertação (Mestrado em Sistema de Produção) Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

LADONIN, D. V.; MARGOLINA, S. E. Interaction between humic acids and heavy metals. Eur. **Soil Sci.**, v. 30: p. 710-715, 1997.

LIMA, S. A.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; SANTOS, T. J. Análise de argamassas confeccionadas com a cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição ao agregado miúdo. **Revista Tecnológica**, edição especial ENTECA. p. 87-97, 2009.

LU, H.; ZHANG, Y. Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Wat. Res.** v.46. p. 854–862. 2012.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. **Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197 f. Tese (de Livre-Docência). Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

NKANA, J. C. V., DEMEYER, A., VERLOO, M. G., Effect of wood ash application on soil solution chemistry of tropical acid soils: incubation study. **Bioresource Technology**. v. 85, p. 323-325. 2002.

PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2008.

PAYA, J.; MONZO, J.; BORRACHERO, M. V.; DIAZ-PINZON, L.; ORDENEZ, L. M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, 77. p. 321-325, 2002.

PREVEDELLO, C. L. **Física do solo com problemas resolvidos**. Curitiba: Salesward-Discovery. 446 p. 1996.

PIERANGELI, M. A. P.; NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M.; GUILHERME, L. R. G.; ARANTES, S. A. C. M. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 4, n. 1, p. 42-47, 2009.

PITMAN, R.M. Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts. **Forestry**. v. 79 (5), p. 563-588. 2006.

PITA, P. V. V. **Valorização agrícola de cinza da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa**. 2009. 120 f. Dissertação (em Engenharia Agrônômica) da Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Instituto Agrônômico, Campinas;, 2001.

RICOU-HOEFFER, P.; HEQUET, V.; LECUYER, I.; LE CLOIREC, P. Adsorption and stabilization of nickel ions on fly ash/lime mixing. **Water Science and Technology** v.42(5-6), p. 79-84. 2000.

RITCHEY, K. D.; SILVA, J. E.; COSTA, U. F. Calcium deficiency in clayey B horizons of savana Oxisols. **Soil Sci.**, v. 133, p. 378-382, 1982.

SANTOS, J.Q. **Fertilização, fundamentos da utilização dos adubos e corretivos**. 3. ed. , coleção EUROAGRO, Sintra, Europa-América,. 2002.

STEENARI, B. M.; KARLSSON, L. G.; LINDQVIST, O. Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. **Biomass and Bioenergy**. v. 16, p. 119-136. 1999.

TEIXEIRA, R.; SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; PENA, A. F. V.; MIGUEL, A. G. Sugar cane bagasse ash (SCBA) as a potential quartz replacement in red ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 1551-2916- 2008.

UCHIMIYA, M.; KALSSON, K. T.; WARTELLE, L. H.; LIMA, I. M. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. **Chemosphere**. v. 82: p.1431-1439. 2011.

UCHIMIYA, M., CHANG, S.; KLASSON, K. T-Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. **J of Hazardous Substances**. v.190: p. 432- 441. 2011a.

USEPA. **Method 3050**. 1986. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2012.