

LUCAS MATTIOLLI

Desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta com base em biocarvão de  
bagaço de cana-de-açúcar.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Augusto Ribeiro  
Coorientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara  
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Mattioli, Lucas  
M444d      Desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta com  
base em biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar / Lucas  
Mattioli. – Araraquara : [s.n.], 2020  
70 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Clóvis Augusto Ribeiro  
Coorientador: José Anchieta Gomes Neto

1. Bagaço de cana. 2. Biocarvão. 3. Fertilizantes.  
4. Preparações de liberação controlada. 5. Análise térmica.  
I. Título.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta com base em biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar"

**AUTOR: LUCAS MATTIOLLI**

**ORIENTADOR: CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO**

**COORDENADOR: JOSE ANCHIETA GOMES NETO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO  
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.ª Dr.ª MARISA SPIRANDELI CRESPI  
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Dr. LEONARDO MIZIARA BARBOZA FERREIRA  
Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física - USP - São Carlos

Araraquara, 23 de janeiro de 2020

## **DADOS CURRICULARES**

### **IDENTIFICAÇÃO**

**Nome:** Lucas Mattioli

**Nome em citação bibliográfica:** MATTIOLLI, L.

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO**

- Graduação em Química - Opção Tecnológica - Ênfase em Materiais. Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

### **EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL**

- 08/08/2016 a 08/08/2017 - Estágio na empresa Geoclean Ind. e Com. de Produtos Químicos Ltda. Indústria de Fertilizantes Foliares

### **PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

- Dias, D.S., Faria, F.A., Mattioli, L. et al. Moisture sorption of biochar from banana pseudostem fibers according to the pyrolysis temperature. J Therm Anal Calorim (2019)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido saúde, força, oportunidades e pelas boas pessoas que colocou em meu caminho.

Aos meus pais, Rosilene e César, por todo o esforço e sacrifícios que fizeram por minha educação, assim como o incentivo incondicional dado em todos os momentos e escolhas. Espero que algum dia eu possa retribuir de alguma maneira todo o esforço e amor que me dedicaram.

Ao meu orientador e amigo Dr. Clóvis Augusto Ribeiro pela oportunidade do projeto, por todos os seus ensinamentos, confiança, empenho e dedicação que me fizeram crescer como pessoa e profissional.

Ao meu Coorientador Dr. José Anchieta Gomes Neto por toda a ajuda e apoio prestados nesses anos, o trabalho não seria possível sem a sua colaboração.

Agradeço imensamente aos amigos de laboratório, Diógenes, Jovan, Flaviana, Francisco, Sônia e a professora Marisa, pela amizade, conselhos, descontração e, principalmente, pelo acolhimento na minha chegada.

Agradeço aos meus amigos de moradia, Alex e Georgi, por compartilhar não só um segundo lar, mas também pelos ótimos momentos dessa minha estada em Araraquara.

Agradeço à minha namorada, Júlia, que ao longo desses anos sempre me apoiou, com muita compreensão e paciência. Mesmo com a distância, cercados de incertezas e angústias, nunca lhe faltou palavras de apoio e um abraço reconfortante para me fazer seguir em frente.

E a todos que fizeram direta ou indiretamente parte da minha formação acadêmica, o meu muito obrigado.

## RESUMO

Com o aumento populacional e, conseqüentemente, o aumento da demanda por alimentos se faz necessário o aprimoramento de técnicas agrícolas, dentre elas, o uso eficiente de fertilizantes. Os fertilizantes de liberação controlada (FLC) e os fertilizantes de liberação lenta (FLL) têm sido alvos de pesquisas nos últimos anos por causa da sua capacidade de reduzir as perdas por volatilização, lixiviação e propiciar que a quantidade de nutrientes disponíveis no solo seja absorvida pelas plantas dentro de um determinado período de tempo. O objetivo do projeto consiste na torrefação do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de pellets de fertilizantes (N,P,K), incorporados em biocarvão. Inicialmente, estudou-se o parâmetro de temperatura da torrefação a fim de otimizar o biocarvão. Foi avaliado a resistência em água dos pellets produzidos em diferentes temperaturas. Pelo fator de rendimento e resistência dos pellets foi definida como a melhor condição para a produção de BC a temperatura de 280°C. As propriedades químicas como umidade, carbonos voláteis, carbono fixo, cinzas e propriedades térmicas foi realizada por meio da Análise Termogravimétrica (TG) e a Análise Termogravimétrica Derivada (DTG). A caracterização das fibras e do biocarvão, com e sem a implementação dos fertilizantes, foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR). A averiguação dos componentes químicos incorporados aos pellets de biocarvão, assim como sua liberação em água, nos solos arenoso e argiloso, foi, no caso da ureia, verificado através de TG e DTG, para K<sup>+</sup>, em fotômetro de chama, e para o fertilizante de fósforo, fosfato de diamônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), por método colorimétrico em espectroscopia no UV-Vis. Foram obtidas curvas de liberação em função do tempo em meio aquoso e no solo, além do ajuste de modelos cinéticos. Os pellets de BC incorporados com fertilizantes apresentaram características de fertilizantes de liberação lenta. Não houve grande diferença nos tempos de liberação entre o solo argiloso e arenoso para os três fertilizantes. Para o fertilizante ureia, os três modelos utilizados apresentaram bons coeficientes de determinação. Para o KCl e fosfato, os melhores modelos foram Korsmeyer-Peppas e Elovich.

**Palavras chave:** Bagaço de cana-de-açúcar. Biocarvão. Fertilizante de liberação lenta (FLL).

## ABSTRACT

Due the population increase and, consequently, the increased demand for food, it is necessary to improve agricultural techniques, among them, the efficient use of fertilizers. Controlled Release Fertilizers (CRF) and Slow Release Fertilizers (SRF) have been target of researches in recent years because of their ability to reduce losses from volatilization, leaching and allowing the amount of nutrients available in the soil to be absorbed by plants within a certain period of time. The objective of the project is the roasting of sugarcane bagasse for the production of fertilizer pellets (N, P, K), incorporated in biochar. Initially, the roasting temperature parameter was studied in order to optimize the biochar. The water resistance of pellets produced at different temperatures was evaluated. Due to the efficiency factor and pellet resistance, it was defined as the best condition for the production of BC at a temperature of 280 °C. Chemical properties such as humidity, volatile carbons, fixed carbon, ash and thermal properties were performed by Thermogravimetric Analysis (TA) and Derived Thermogravimetric Analysis (DTA). The characterization of fibers and biochar, with and without the implementation of fertilizers, was performed by Infrared Spectroscopy. The verification of the chemical components incorporated in the biochar pellets, as well as their release in water, in the sandy and clay soils, was verified, in the case of urea, by TA and DTA, for K<sup>+</sup>, in a flame photometer, and for the phosphorus fertilizer, diammonium phosphate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), by colorimetric method in UV-Vis spectroscopy. Release curves were obtained as a function of time in water and soil, as well as the adjustment of kinetic models. The biochar pellets incorporated with fertilizers showed characteristics of slow release fertilizers. There was no great difference in the release times between the clayey and sandy soil for the three fertilizers. For the urea fertilizer, the three models used presented good determination coefficients. For KCl and phosphate, the best models were Korsmeyer-Peppas and Elovich.

**Keywords:** Sugarcane bagasse. Biochar. Slow-release fertilizer (SRF).

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> – Fertilizante inteligente. A liberação de nutrientes é sincronizada com a necessidade da cultura. ....   | 12 |
| <b>Figura 2</b> – Classificação de fertilizantes de liberação lenta e controlada. ....  | 14 |
| <b>Figura 3</b> – Produção nacional canavieira de 1975 – 2015. ....   | 19 |
| <b>Figura 4</b> – Mapeamento do cultivo de cana-de-açúcar nos principais estados produtores. ...  | 20 |
| <b>Figura 5</b> – Visão superior dos pellets de diferentes tratamentos térmicos mergulhados em 60mL de água após 15 dias. Da esquerda para a direita: T200, T220, T240, T260, T280 e T300. ....                         | 32 |
| <b>Figura 6</b> – Visão frontal dos pellets de diferentes tratamentos térmicos mergulhados em 60mL de água após 15 dias. Da esquerda para a direita: T200, T220, T240, T260, T280 e T300. ....                          | 32 |
| <b>Figura 7</b> – TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar. Atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min. ....  | 34 |
| <b>Figura 8</b> – Deconvolução da DTG do bagaço de cana-de-açúcar. Atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min. ....   | 34 |
| <b>Figura 9</b> – Curvas TG dos diferentes tratamentos de torrefação. Atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min. ....  | 35 |
| <b>Figura 10</b> – Curvas DTG dos diferentes tratamentos de torrefação. Atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min. ....  | 36 |
| <b>Figura 11</b> – Análise imediata dos diferentes tratamentos de torrefação. ....  | 37 |
| <b>Figura 12</b> – Fator de rendimento em relação à temperatura. ....   | 38 |
| <b>Figura 13</b> – Espectro FTIR da biomassa in natura. Região entre 4000-2200 cm <sup>-1</sup> ....  | 39 |
| <b>Figura 14</b> – Espectro FTIR da biomassa in natura. Região entre 2200-400 cm <sup>-1</sup> ....   | 40 |
| <b>Figura 15</b> – Espectros da biomassa in natura e torrefada. Região de 4000-2200 cm <sup>-1</sup> ....   | 42 |
| <b>Figura 16</b> – Espectros da biomassa in natura e torrefada. Região de 2200 - 400 cm <sup>-1</sup> ....  | 42 |
| <b>Figura 17</b> – Espectros do KCl, biomassa torrefada e biomassa torrefada + 10% de KCl. Região entre 4000-2200 cm <sup>-1</sup> ....   | 43 |
| <b>Figura 18</b> – Espectros do KCl, biomassa torrefada e biomassa torrefada + 10% de KCl. Região entre 2200-400 cm <sup>-1</sup> ....  | 44 |
| <b>Figura 19</b> – Espectro FTIR da ureia. ....   | 44 |
| <b>Figura 20</b> – Espectros da ureia, biomassa torrefada e biomassa torrefada + 10% de ureia. Região entre 4000-2200 cm <sup>-1</sup> ....   | 45 |
| <b>Figura 21</b> – Espectros da ureia, biomassa torrefada e biomassa torrefada + 10% de ureia. Região entre 2200-400 cm <sup>-1</sup> ....  | 45 |
| <b>Figura 22</b> – Curva deconvolvida da amostra Torrefado + Ureia. Região 3600-2950 cm <sup>-1</sup> . ...   | 46 |
| <b>Figura 23</b> – Triângulo textural. ....   | 48 |
| <b>Figura 24</b> – Liberação de K <sup>+</sup> em água através dos pellets contendo 10% de KCl em massa e modelagem através de Higuchi (vermelho), Korsmeyer-Peppas (azul) e Elovich (verde). Período de 24 horas. .... | 49 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 25</b> – Liberação de K <sup>+</sup> em solo argiloso através dos pellets contendo 10% de KCl em massa e modelagem através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 260 horas. ....       | 51 |
| <b>Figura 26</b> – Liberação de K <sup>+</sup> em solo arenoso através dos pellets contendo 10% de KCl em massa e modelagem através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 260 horas. ....        | 53 |
| <b>Figura 27</b> – DTG de 25 – 575°C do BC a 280°C, do padrão 10% ureia e das amostras retiradas em um período de 8 horas. ....   | 55 |
| <b>Figura 28</b> – DTG de 100 – 280°C do BC a 280°C, do padrão 10% ureia e das amostras retiradas em um período de 8 horas. ....  | 55 |
| <b>Figura 29</b> – Perda de ureia do pellet 10% de ureia em massa no estudo em água. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 8 horas. ....                                      | 56 |
| <b>Figura 30</b> – DTG de 100 – 280°C do padrão 10% ureia e das amostras retiradas em um período de 120 horas em solo argiloso. ....  | 57 |
| <b>Figura 31</b> – Perda de ureia do pellet 10% de ureia em massa no estudo em solo argiloso. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 120 horas.....                            | 58 |
| <b>Figura 32</b> – DTG de 100 – 280°C do padrão 10% ureia e das amostras retiradas em um período de 120 horas em solo arenoso.....  | 59 |
| <b>Figura 33</b> – Perda de ureia do pellet 10% de ureia em massa no estudo em solo arenoso. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 120 horas.....                             | 60 |
| <b>Figura 34</b> – Liberação de fosfato dos pellets BC +10% de fosfato de diamônio em massa no estudo em água. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 24 horas.....            | 61 |
| <b>Figura 35</b> – Liberação de fosfato dos pellets BC +10% de fosfato de diamônio em massa no estudo em solo argiloso. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 312 horas. .... | 63 |
| <b>Figura 36</b> – Liberação de fosfato dos pellets BC+10% de fosfato de diamônio em massa no estudo em solo arenoso. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 312 horas. ....   | 64 |
| <b>Figura 37</b> – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. (A) e (B) bagaço de cana-de-açúcar triturado. (C) e (D) biocarvão T280.....  | 66 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> – Comparativo de área colhida, produção e participação nacional das principais Unidades Federativas produtoras na safra de 2017/2018.....        | 19 |
| <b>Tabela 2</b> – Composição química dos principais elementos presentes nas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.....  | 21 |
| <b>Tabela 3</b> – Método termogravimétrico empregado para a análise imediata das propriedades da biomassa.....   | 24 |
| <b>Tabela 4</b> – Relação do expoente de liberação (n) e mecanismos de transporte.....   | 31 |
| <b>Tabela 5</b> – Valores obtidos para materiais voláteis (%MV), cinzas (%C), carbono fixo (%CF), rendimento gravimétrico (RG) e o fator de rendimento (FR)..... | 37 |
| <b>Tabela 6</b> – Bandas no infravermelho dos principais componentes da biomassa no bagaço de cana-de-açúcar.....  | 41 |
| <b>Tabela 7</b> – Resultados da análise química para o solo argiloso e arenoso.....  | 47 |
| <b>Tabela 8</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de íons potássio em água.....                     | 50 |
| <b>Tabela 9</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de íons potássio em solo argiloso.....            | 51 |
| <b>Tabela 10</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de íons potássio em solo arenoso.....            | 53 |
| <b>Tabela 11</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de ureia em água.....                            | 56 |
| <b>Tabela 12</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de ureia em solo argiloso.....                   | 58 |
| <b>Tabela 13</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de ureia em solo arenoso.....                    | 60 |
| <b>Tabela 14</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de fosfato em água.....                          | 62 |
| <b>Tabela 15</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de fosfato em solo argiloso.....                 | 63 |
| <b>Tabela 16</b> – Valores de $R^2$ e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de fosfato em solo arenoso.....                  | 64 |

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AI– Água de irrigação

BC – Biocarvão

CC – Capacidade de campo

CF – Carbono Fixo

DTG – Termogravimetria Derivada

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations

FLC – Fertilizante de liberação controlada

FLL – Fertilizante de liberação lenta

FR - Fator de rendimento

HAPs - hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MV- Materiais Voláteis

RG – Rendimento gravimétrico

TG – Termogravimetria

UR – Umidade residual (UR)

# SUMÁRIO

|          |  |    |
|----------|--|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>  | 12 |
| 1.1      | Fertilizantes de Liberação Lenta (FLL) e Fertilizantes de Liberação Controlada (FLC) | 12 |
| 1.2      | Biocarvão  | 15 |
| 1.3      | Cana-de-açúcar   | 18 |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVO</b>  | 21 |
| <b>3</b> | <b>PARTE EXPERIMENTAL</b>  | 22 |
| 3.1      | Coleta do bagaço de cana-de-açúcar e preparo da amostra                              | 22 |
| 3.2      | Tratamentos e resistência dos pellets  | 22 |
| 3.3      | Caracterização por TG e DTG  | 23 |
| 3.4      | Otimização do carbono fixo (CF)  | 24 |
| 3.5      | Análises FT-IR   | 25 |
| 3.6      | Análise dos solos  | 25 |
| 3.7      | Liberação de KCl em água   | 26 |
| 3.8      | Liberação de KCl em solo   | 26 |
| 3.9      | Liberação de ureia em água   | 27 |
| 3.10     | Liberação da ureia em solo   | 27 |
| 3.11     | Liberação de íons fosfato em água  | 28 |
| 3.12     | Liberação de íons fosfato em solo  | 29 |
| 3.13     | Modelos cinéticos  | 29 |
| 3.14     | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)  | 31 |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>  | 31 |
| 4.1      | Tratamentos térmicos e resistência dos pellets em meio aquoso                        | 31 |
| 4.2      | Caracterização por TG e DTG  | 33 |
| 4.3      | Otimização de carbono fixo   | 36 |
| 4.4      | Análises por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)            | 39 |
| 4.5      | Análise do solo  | 46 |
| 4.6      | Liberação de K <sup>+</sup> em água  | 49 |
| 4.7      | Liberação de K <sup>+</sup> em solo  | 50 |
| 4.8      | Liberação de ureia em água   | 54 |
| 4.9      | Liberação de ureia em solo   | 57 |
| 4.10     | Liberação de fosfato em água   | 61 |
| 4.11     | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)  | 65 |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÃO</b>   | 67 |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b>   | 68 |

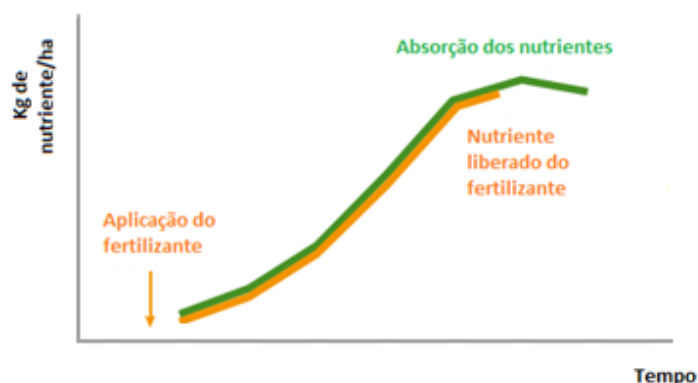
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Fertilizantes de Liberação Lenta (FLL) e Fertilizantes de Liberação Controlada (FLC)

Segundo estimativas da ONU é esperado que em 2050 a população global alcance 9 bilhões de pessoas e, como consequência, a produção mundial de alimentos deverá crescer aproximadamente 70%. Desse modo, as grandes discussões mundiais estão baseadas no crescimento populacional e a consequente necessidade de alimentos a um baixo custo para suprir esta população<sup>1</sup>. Além disso, o aumento da demanda por alimentos gera problemas ambientais causados pelo setor agrícola, com destaque para o excessivo uso de fertilizantes, muitas vezes de forma desmensurada. Por esse motivo, buscam-se formas de aumentar a eficiência dos produtos fertilizantes, com o objetivo de harmonizar a necessidade de nutrientes das plantas com a disponibilidade destes no solo e diminuir as perdas de nutrientes. Uma estratégia que vem ganhando destaque é a utilização de fertilizantes de liberação controlada (FLC) e/ou liberação lenta (FLL).

Os FLC e FLL têm sido alvos de pesquisas nas últimas décadas devido a sua capacidade de minimizar as perdas por lixiviação, volatilização e possibilitar que a quantidade de nutrientes disponíveis por intermédio dos fertilizantes seja absorvida pelas plantas dentro de um determinado período de tempo, de preferência sincronizada com a necessidade da cultura, de modo a evitar o excesso de nutrientes no solo que não será absorvido pela cultura<sup>2</sup>. Assim, têm-se um fertilizante considerado “inteligente”. O modelo ideal do fertilizante inteligente pode ser visto na Figura 1 a seguir.

**Figura 1**– Fertilizante inteligente. A liberação de nutrientes é sincronizada com a necessidade da cultura.



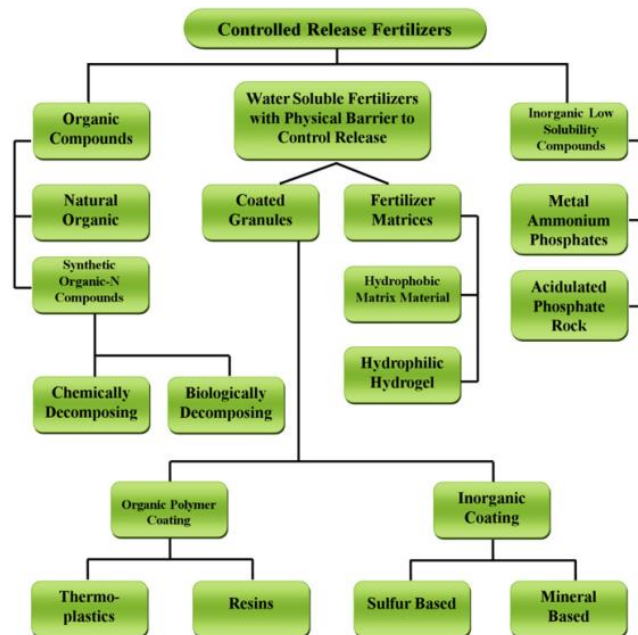
Fonte: Adaptado de Trenkel, p. 22<sup>4</sup>.

Segundo levantamento da Research and Markets<sup>3</sup>, a estimativa de crescimento global do mercado de fertilizantes de liberação controlada é de 6,7% durante o período de 2016-2021 e com uma estimativa de valor de mercado de \$2.739 bilhões em 2016. Os termos FLC e FLL são muitas vezes usados sem distinção, porém há diferença entre eles. Para os FLC os fatores que afetam a taxa de liberação, o padrão e a duração são conhecidos e controlados durante a preparação. Já os FLL são caracterizados por uma liberação de nutrientes mais lenta que a usual, porém a taxa, padrão e duração não são controlados. Os padrões de liberação de nutrientes nos FLL são totalmente dependentes do solo, condições climáticas, atividades microbiológicas, condições de manuseio, armazenamento e transporte, assim a liberação de nutrientes nos FLL somente são grosseiramente previstos<sup>2,4,5</sup>.

Os FLC e FLL podem ser fisicamente preparados a partir de grânulos dos fertilizantes solúveis, encapsulando-os ou incorporando-os em diferentes materiais, geralmente polímeros, de modo que a liberação desses nutrientes para o solo leve um tempo maior do que quando aplicado diretamente ao solo. A liberação pode ser realizada pela difusão dos nutrientes através dos poros ou por erosão e degradação dos revestimentos<sup>5</sup>.

Azeem, B. et al. realizaram uma classificação para os FLC e FLL (O termo Controlled Released Fertilizers utilizado pelos autores inclui tanto FLC como FLL). A classificação está representada na Figura 2 e possui 3 grandes grupos ou categorias: compostos orgânicos, fertilizantes solúveis em água com barreira física e inorgânicos com baixa solubilidade<sup>5</sup>.

**Figura 2** – Classificação de fertilizantes de liberação lenta (FLL) e controlada (FLC).



Fonte: Azeem *et al.*, p.12<sup>5</sup>.

O primeiro grupo, ou categoria, é o dos compostos orgânicos, estes são divididos em: compostos orgânicos naturais (estrume, lodo de esgoto, serragem, biocarvão) e compostos de nitrogênio orgânico, que são produzidos sinteticamente como produtos de condensação a partir de ureia e acetaldeído. Esse último, ainda é dividido em produtos biologicamente decompostos e produtos quimicamente decompostos<sup>5</sup>.

A segunda categoria inclui os fertilizantes solúveis em água com barreira física capaz de controlar, ou ao menos retardar, a liberação do nutriente, esses são subdivididos em grânulos encapsulados e em matrizes. Neste último, o fertilizante solúvel é disperso em uma matriz que restringe a dissolução do fertilizante. Os subgrupos dos grânulos encapsulados ainda podem ser subdivididos em revestimento com polímeros orgânicos como termoplásticos e resinas ou como revestimentos inorgânicos, que abrange revestimentos a partir de minerais ou a base de enxofre. Para a preparação de fertilizantes lentos e controlados a base de matrizes utiliza-se a subdivisão; materiais hidrofóbicos, como borrachas e poliolefinas, e hidrogéis hidrofílicos<sup>5</sup>.

O terceiro grupo é o dos compostos inorgânicos com baixa solubilidade, neste incluem os fosfatos de amônio metálicos, que formam compostos levemente solúveis

incluindo magnésio, ferro, manganês, cobre e zinco, e rochas fosfáticas parcialmente acidulados<sup>5</sup>.

Embora haja previsões de crescimento do mercado de FLC e FLL, as restrições regulatórias e ambientais para alguns produtos revestidos, além de altos custos de fabricação estão criando obstáculos e freando a utilização destes produtos em larga escala<sup>4</sup>. Um modo de contornar os altos custos e o entrave ambiental é a utilização de biomassas como uma alternativa em oposição ao uso de produtos revestidos com polímeros.

## 1.2. Biocarvão

O biocarvão (BC) é um produto rico em carbono, obtido de diferentes tipos de resíduos de biomassa, quando é aquecido, em temperaturas relativamente baixas (<700°C) e em ambiente com baixa concentração ou ausência de oxigênio. Diferentemente do carvão “comum”, o BC é produzido com a intenção de ser aplicado ao solo como um meio de melhorar a produtividade, o armazenamento de carbono, e percolação de água no solo<sup>7</sup>.

O termo *agrichar* também pode ser encontrado na literatura em menor quantidade. O termo é semelhante ao *biochar* quanto à intenção de uso na agricultura, porém ao contrário deste, que só diz respeito a matéria orgânica proveniente de biomassas ou seres vivos, o *agrichar* pode incluir material carbonizado proveniente de plásticos ou materiais não biológicos<sup>7</sup>. Em conjunto com os termos *biochar* e *agrichar* é comum também encontrar a expressão *terra preta dos índios*. Essa expressão advém de geólogos que viajaram pela Amazônia a partir de 1870 e notaram manchas profundas de solo escuro, muito férteis, diferentes do solo amazônico comum, que em geral, é arenoso ou argiloso, e possui poucos nutrientes. Esse solo escuro está associado à atividade humana de ocupações pré-colombianas que resultou no acúmulo de resíduos vegetais e animais, assim como grandes quantidades de cinzas e carvões e de diversos elementos químicos, tais como: P, Mg, Zn, Cu, Ca, Sr e Ba<sup>8</sup>. Segundo Novotny et al., pressupõem que os nativos pré-colombianos trataram o solo intencionalmente, porém isso não é um consenso na literatura.

O BC pode apresentar diferente composição dependendo do material utilizado, da taxa de aquecimento, da temperatura máxima e tempo de residência no

forno. Na produção do BC, busca-se um material sólido carbonáceo com alto teor de carbono fixo (CF), conteúdo de carbono que permanece na estrutura sólida depois que os compostos voláteis são removidos por aquecimento. Estudos demonstram que uma maior parcela de CF no BC é obtido ao se utilizar taxas de aquecimento baixas e alto tempo de residência no forno. Acredita-se que a polimerização de compostos orgânicos em fase gasosa pode levar a uma formação secundária de carbono fixo, aumentando o rendimento do sólido<sup>9</sup>.

Diversos resíduos de biomassas vegetais podem ser utilizados e transformados em BC. A biomassa é composta, principalmente, por: celulose, hemicelulose e lignina. Estes se comportam de maneira diferente durante o tratamento térmico e, portanto, a composição da biomassa influencia diretamente no rendimento e propriedades do BC<sup>9</sup>.

Na torrefação, uma conversão termoquímica endotérmica aplicada à biomassa visando melhorar algumas propriedades, utilizando temperatura relativamente baixa num intervalo de 200 a 300°C. Nesse processo há restrição de oxigênio para evitar a combustão provocando a desagregação da hemicelulose, fração mais reativa da biomassa e fontes de voláteis. A hemicelulose é um grupo de polissacarídeos com uma estrutura de cadeia ramificada e o mais reativo dos três principais componentes, se decompondo na temperatura entre 220-315°C. A celulose, polissacarídeo de cadeia linear, se decompõe entre 280-400°C. Já a lignina, macromolécula tridimensional complexa, com uma grande variedade de ligações químicas com diferentes estabilidades, se decompõe em uma ampla faixa de temperatura, podendo iniciar em 200°C, e sua completa decomposição, se dar somente a 900°C<sup>10</sup>. Com a perda da fração destes compostos há formação de poros que contribuem para o aumento da área de superfície do BC<sup>7</sup>.

A porosidade é uma das características desejáveis do BC visando à remediação dos solos, pois modifica as propriedades físicas do solo como a capacidade de retenção de água e o aumento da estabilidade dos agregados, grupos de partículas do solo que se ligam formando espécies de “torrões”. Esses agregados são indicadores da qualidade do solo em relação ao conteúdo de matéria orgânica, atividade biológica e ciclos de nutrientes<sup>11,12</sup>. A superfície porosa do BC também constitui um ambiente favorável à proliferação de fungos e bactérias, estes microrganismos auxiliam as plantas a absorverem melhor os nutrientes do solo, participam de ciclos biogeoquímicos e na degradação da matéria orgânica<sup>7</sup>. Como

exemplo, o trabalho de Li et al. (2016) no qual diferentes BC de palha foram produzidos e aplicados em solos de arrozais em taxas de 0,5, 1 e 2% (m/m), os resultados demonstraram que a abundância bacteriana aumentou, em média, 161% após 135 dias<sup>13</sup>.

O BC possibilita, através de suas cargas negativas e elevada área superficial, a imobilização de metais pesados no solo, como Pb, Cd e As, estes são de grande preocupação devido as suas toxicidades e possibilidade de magnificação trófica<sup>11</sup>. Li et al., (2018) demonstraram a redução da mobilidade e bioacumulação de As e Cd em solos tratados com BC produzidos em diferentes temperaturas, em destaque, o BC produzido de palha de soja a 350°C foi capaz de reduzir a absorção pelas plantas em 88%<sup>14</sup>. A aplicação de BC também reduziu a presença de outros compostos químicos como pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e fármacos no solo<sup>11</sup>.

Diversos estudos constataram que a aplicação do BC nos solos reduziu o stress em plantas e auxiliou no crescimento e rendimento das colheitas. Alvarez-Campos et al. (2018) demonstraram que a utilização de BC, produzido a partir de casca de arroz, incorporado a uma taxa de 2% em massa em relação ao solo arenoso do sul da Flórida, aumentou a biomassa de cana-de-açúcar e o rendimento da sacarose em aproximadamente 30% em comparação ao controle em culturas de cana-de-açúcar planta e de primeira soca<sup>15</sup>. Lusiba et al., 2018 obtiveram resultados de aumento de crescimento, rendimento e uso eficiente de água em cultura de grão-de-bico ao se aplicar BC, produzido a partir de *Acácia nilotica (L) Delile* e *Eucalyptus obliqua (L)* em temperaturas entre 450 - 550°C, em conjunto com fertilizante de fósforo em diferentes solos<sup>16</sup>.

Aplicação do BC incorporados ou em conjunto com macronutrientes (NPK) vem demonstrando resultados benéficos nos ciclos de nutrientes em diversas colheitas. Abbas et al., 2017, através da aplicação de BC produzido a partir de espécies de árvores de jacarandá, em temperaturas de pirólise de 500-700°C por 6 horas, constataram que ao se aplicar 10% de massa de BC, em relação a dose de ureia recomendada, obteve-se melhores rendimentos em comparação às culturas de trigo no qual se utilizou somente a aplicação de ureia<sup>17</sup>. Ahmad et al., 2018, através de BC produzido de folhas de tamareiras a 600°C e, em seguida, via processo de sorção, enriquecido com fósforo (P), investigaram a remediação de solos de minas contaminados com metais pesados. Os resultados demonstraram que o BC com P

foi capaz de diminuir a concentração de metais pesados lábeis disponível no solo imobilizando-os, devido à complexação na superfície do BC, em frações residuais de metais. Obteve-se também uma melhora no crescimento da cultura de milho testada no trabalho<sup>18</sup>.

Trabalhos mais recentes vêm utilizando o excedente de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e de vinhaça, resíduo pastoso do processo de destilação fracionada do caldo de cana fermentado, para a produção de BC para o tratamento agrícola, como o caso do trabalho de Wang et al.,2018, estes verificaram que uma mistura de 10% de KOH com resíduos de biomassa ricos em silício (Si), entre eles cana-de-açúcar, melhoraram a absorção de Si pelas plantas em 31% sem alterar significativamente o pH do solo, além da nutrição por K<sup>+</sup> e o sequestro de carbono<sup>19</sup>. L.R. Bento et al. por meio de uma mistura de resíduos de cana-de-açúcar, vinhaça e H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> concentrado, produziram BC a 230 ±10°C e tempo de permanência em forno por 13h. Essa mistura foi aplicada em diferentes tipos de solos brasileiros, e foi observado que a liberação de nutrientes da mistura, entre eles N, P e K, depende do tipo do solo, sendo o solo arenoso aquele onde a liberação de nutrientes foi maior<sup>20</sup>.

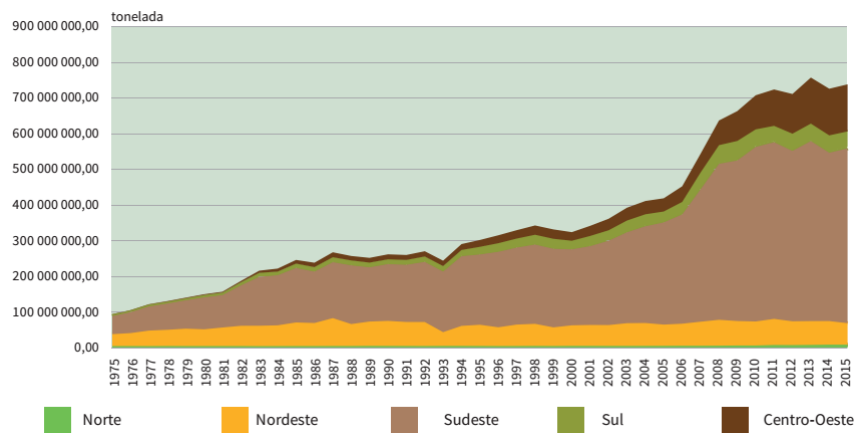
### **1.3. Cana-de-açúcar**

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO), o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido pela Índia e China, que juntas, não chegam a produzir a mesma quantia que o Brasil<sup>21</sup>. Segundo o levantamento da Conab (Companhia Nacional de Abastecimento), a estimativa de produção de cana-de-açúcar para a safra 2017/2018 é de 647,6 milhões de toneladas e a estimativa de área que será colhida é de 8,84 milhões de hectares. Sendo o estado de São Paulo o maior produtor, com cerca de 350 milhões de toneladas produzidas<sup>22</sup>.

No Brasil, o cultivo da cana-de-açúcar visa a produção de açúcar e etanol. Este último é produzido a partir do processamento da cana-de-açúcar e consiste, tradicionalmente, em três etapas: moagem da cana para a obtenção do caldo rico em sacarose, em seguida, a fermentação microbiana e, finalmente, a destilação do vinho rico em etanol. A etapa de moagem da cana resulta em um subproduto denominado bagaço de cana-de-açúcar. Esta biomassa resultante, comumente, é utilizada pelas usinas para geração de energia térmica e elétrica<sup>23</sup>.

O cultivo e a produção de produtos provenientes da cana-de-açúcar no Brasil remetem ao período colonial e o principal produto era o açúcar exportado para a metrópole portuguesa. Porém, o Brasil tornou-se destaque no cultivo após o primeiro “choque do petróleo” em 1973, diante disso, para lidar com a escassez internacional de petróleo, o governo criou o Programa Nacional do Álcool – Proálcool<sup>24</sup>. Com a instauração desse programa, a produção canieira se expandiu rapidamente, como visto na Figura 3.

**Figura 3 – Produção nacional canieira de 1975 – 2015.**



Fonte: IBGE (2017, p.172)

Os principais estados produtores e suas respectivas áreas colhidas, produção e participação nacional na safra 2017/2018 estão na Tabela 1.

**Tabela 1 – Comparativo de área colhida, produção e participação nacional das principais Unidades Federativas produtoras na safra de 2017/2018.**

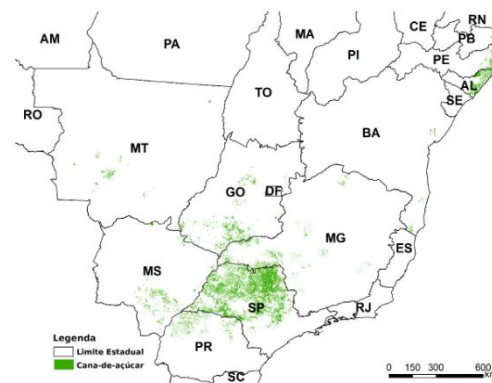
| Unidade Federativa (U.F) | Área colhida<br>(em mil ha) | Produção (em mil t) | Participação na produção<br>nacional (%) |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------|--|
| São Paulo                | 4.558,4                     | 349.200             | 55,1                                     |
| Goiás                    | 911,6                       | 70.622              | 11,2                                     |
| Minas Gerais             | 824,9                       | 65.017              | 10,3                                     |
| Mato Grosso do Sul       | 666,0                       | 46.940              | 7,4                                      |
| Paraná                   | 583,7                       | 37.477              | 5,9                                      |
| Mato Grosso              | 226,9                       | 16.101              | 2,5                                      |

|               |                |                |             |
|---------------|----------------|----------------|-------------|
| Alagoas       | 303,8          | 13.646         | 2,2         |
| Pernambuco    | 223,2          | 10.819         | 1,7         |
| Paraíba       | 119,6          | 5.829          | 0,9         |
| Bahia         | 47,1           | 3.539          | 0,6         |
| <b>Brasil</b> | <b>8.729,5</b> | <b>633.262</b> | <b>100%</b> |

**Fonte:** Companhia Nacional de Abastecimento – Conab (2017).

O mapa da Figura 4 apresenta as concentrações do cultivo em diferentes estados. No estado de São Paulo observa-se uma grande concentração na região norte e oeste do estado, as mesorregiões de destaque são a de Ribeirão Preto, Barretos, Franca e Araraquara.

**Figura 4**– Mapeamento do cultivo de cana-de-açúcar nos principais estados produtores.



**Fonte:** Companhia Nacional de Abastecimento – Conab (2017).

O bagaço de cana é uma biomassa composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, além de outros constituintes em menor proporção. Os componentes principais estão ligados entre si formando um complexo estável e resistente à degradação biológica. A constituição específica depende de diversos fatores como: a variedade da espécie, clima, constituição do solo, florescimento, adubação, irrigação, entre outros<sup>24,25</sup>. No projeto desenvolvido para o presente mestrado, foi utilizado o bagaço de cana-de-açúcar da variedade RB855156 safra de abril de 2017. Essa é, atualmente, a principal variedade para colheita no início de safra, devido a sua alta precocidade, bom perfilhamento, crescimento ereto com gomos de diâmetro médio a fino, não requer nenhum cuidado especial, pois é

resistente as principais doenças, além de uma boa plantação de soqueira<sup>26,27</sup>. Essa variedade é a quarta colocada em área de plantio, aproximadamente 6,8%<sup>26</sup>.

Os teores de óxidos presentes nas cinzas do bagaço foram averiguados por Heleno, R. A. et. al. por calcinação a 1050°C durante 1 hora e posteriormente analisado semi-quantitativamente por Fluorescência de Raios-X<sup>22</sup>. Os resultados estão na Tabela 2.

**Tabela 2** – Composição química dos principais elementos presentes nas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

| Óxidos                         | Teor (%massa) | Óxidos                         | Teor (%massa) |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 81,6          | SO <sub>3</sub>                | 0,52          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,94          | Cl                             | 0,36          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,31          | Na <sub>2</sub> O              | 0,26          |
| K <sub>2</sub> O               | 2,10          | MnO                            | 0,06          |
| MgO                            | 1,26          | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,04          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,07          | NiO                            | 0,03          |
| CaO                            | 0,98          | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,03          |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,67          | Perdas ao fogo                 | 0,79          |

Fonte: Heleno, R. A.A, Reis T. V. S.A, Fungaro D. A. (2015).

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi utilizar como fonte de biomassa o bagaço de cana-de-açúcar açúcar torrefado e posterior adição de macronutrientes primários (N, P, K) e peletizados. Os pellets foram preparados com 10% (m/m) de fertilizantes sólidos que foram adicionados ao biocarvão individualmente e prensados em prensa hidráulica. Foram utilizados como fonte de nitrogênio, ureia, como fonte de fósforo o fosfato de diamônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), e como fonte de potássio, o cloreto de potássio (KCl). A biomassa in natura, o biocarvão e biocarvão/ureia foram analisados por Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG). Foi avaliado a resistência dos pellets formados em meio aquoso, a taxa de liberação dos nutrientes em solo argiloso, arenoso e em água. Modelos cinéticos de liberação de Higuchi, de Korsmeyer-Peppas e de Elovich foram utilizados para a modelagem das curvas de liberação em busca de um fertilizante de liberação lenta. Também foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrofotômetro de Absorção na região do Infravermelho (FTIR).

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Coleta do bagaço de cana-de-açúcar e preparo da amostra.**

A biomassa utilizada no trabalho foi o bagaço de cana-de-açúcar da variedade RB855156 safra de abril de 2017 cedida pela usina Santa Cruz, localizada na rodovia SP 255, Km 70, no município de Américo Brasiliense – SP. Essa é, atualmente, a principal variedade para colheita no início de safra, devido a sua alta precocidade, bom perfilhamento e não requer nenhum cuidado especial, pois é resistente às principais doenças<sup>26</sup>.

O bagaço da cana-de-açúcar foi triturado em liquidificador, passado em peneira com abertura de 2mm, até ficar em aspecto de serragem, e lavado com água destilada para retirar resquícios de açúcar e outras possíveis impurezas. Após a lavagem, o material foi colocado em bandejas e secado em estufa à aproximadamente 100°C até atingir massa constante. O bagaço foi então armazenado em recipientes fechados.

#### **3.2. Tratamentos e resistência dos pellets.**

Após o processo de lavagem e secagem, o material foi homogeneizado e transferiu-se 3g, de forma aleatória, para um cadinho, este foi parcialmente vedado com papel alumínio, para restringir a entrada de oxigênio, e levado para a torrefação em mufla. As temperaturas máximas de pirólise foram 200, 220, 240, 260, 280 e 300°C, respectivamente chamados de tratamentos T200, T220, T240, T260, T280 e T300. Todos os tratamentos passaram da temperatura ambiente até a temperatura máxima através de uma rampa de aquecimento de 10°C/min e permaneceram na temperatura indicada por 60 minutos. Após o tratamento térmico, os cadinhos foram retirados da mufla e deixados para esfriar em dessecador durante 15 minutos e novamente pesados a fim de calcular o rendimento gravimétrico. O material torrefado foi armazenado em pote coletor universal de 80 mL para posterior análise termogravimétrica. Todos os tratamentos foram feitos em triplicatas.

A formação dos pellets do bagaço de cana torrefado foi através do adensamento em prensa hidráulica em moldes macho e fêmea em aço inoxidável com 10 mm de diâmetro, utilizando-se pressões de 4, 7 e 10 toneladas. Com o

auxílio de micrômetro digital ZASS (0-25 mm, resolução 0,001 mm) foi calculado o diâmetro e espessura dos pellets.

Foram avaliados a resistência dos pellets produzidos nas temperaturas T200-T300 em meio aquoso. Não foi encontrada nenhuma metodologia padrão para averiguar a resistência de pellets em água, porém foram encontrados diversos trabalhos nos quais a averiguação qualitativa da resistência foi realizada mergulhando os pellets em uma quantidade de água suficiente para encobri-lo, no experimento foi utilizado 60mL de água. Dessa forma, a resistência dos pellets em água, produzidos em diferentes temperaturas de torrefação e diferentes pressões de adensamento, foi avaliada visualmente por 15 dias.

### 3.3. Caracterização por TG e DTG

A caracterização por Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) dos diferentes tratamentos do BC foi obtida em um módulo de análise térmica simultâneo SDT-2960 da TA Instruments, com capacidade de operar da temperatura ambiente até 1500°C. O módulo apresenta sensibilidade da balança de 0,1µg, com precisão de  $\pm 1\%$ .

Os métodos de análises aplicadas para caracterização dos Tratamentos e *In Natura* foram:

- Rampa de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético com aquecimento de 25 a 600°C. Massa aproximada de 5mg.
- Análise imediata (Proximate analysis) segundo Torquato, L. D. M et al<sup>24</sup>.

A análise imediata do biocarvão determina o conteúdo de umidade (%U), materiais voláteis (%MV), cinzas (%C) e o carbono fixo (%CF) presente na amostra de carvão. É a forma mais simples e comum de avaliação de carvão, e constitui a base de muitos índices e previsão de desempenho de carvões<sup>9</sup>.

O procedimento termogravimétrico adotado considera duas etapas. A primeira etapa, conduzida sob atmosfera de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e com fluxo de gás de 150 mL.min<sup>-1</sup>, é empregada para a perda de umidade e conteúdo volátil. A segunda etapa utiliza atmosfera oxidante (ar sintético) com o mesmo fluxo para avaliação de carbono fixo e cinzas<sup>28</sup>.

A Tabela 3 apresenta o procedimento da análise imediata.

**Tabela 3** – Método termogravimétrico empregado para a análise imediata das propriedades da biomassa.

| Propriedade        | Temperatura inicial (°C) | Taxa de aquecimento (°C/min) | Temperatura final (°C) | Tempo do patamar (min) | Atmosfera       |
|--------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------|
| <b>1ª Etapa</b>    |                          |                              |                        |                        |                 |
| Umidade            | 30                       | 50                           | 110                    | 15                     | CO <sub>2</sub> |
| Voláteis           | 110                      | 50                           | 600                    | 30                     | CO <sub>2</sub> |
| <b>2ª Etapa</b>    |                          |                              |                        |                        |                 |
| Carbono Fixo       | 600 <sup>b</sup>         | -                            | 600                    | 30                     | Ar              |
| Cinza <sup>a</sup> | -----                    |                              |                        |                        |                 |

- <sup>a</sup> resíduo final.
- <sup>b</sup> ponto de mudança da atmosfera.

**Fonte:** TORQUATO, L. D. M et al (2017).

Obs: Os valores da umidade (%U), materiais voláteis (%MV), carbono fixo (%CF) e cinzas (%C) são obtidos diretamente do gráfico. A primeira perda de massa se refere à perda de água, a segunda dos compostos voláteis, a terceira, carbono fixo e o resíduo contido no cadinho são as cinzas representadas pelos óxidos metálicos.

### 3.4. Otimização do carbono fixo (CF).

Para a otimização do conteúdo de carbono fixo (%CF) em relação com o rendimento gravimétrico (RG) foi utilizada a análise imediata, obtendo-se, pela Equação 1, o chamado fator de rendimento (FR), conforme o trabalho de Da Róz A. L. et al<sup>29</sup>.

$$FR = \%CF \times RG \quad (1)$$

O rendimento gravimétrico (RG) refere-se à massa do biocarvão final ( $m_1$ ) em relação à massa do material seco antes da torrefação ( $m_2$ ), ambas em gramas, conforme a Equação 2.

$$RG = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

O teor de carbono fixo (%CF) foi obtido graficamente.

A temperatura que obteve o maior fator de rendimento foi escolhida para a produção de BC.

### 3.5. Análises FT-IR

As amostras sólidas do bagaço de cana-de-açúcar (*in natura*), biocarvão, ureia, biocarvão com 10% de ureia, KCl e biocarvão com 10% de KCl foram realizadas no espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier - VERTEX 70 da BRUKER utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) com faixa de leitura 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6. Análise dos solos

A análise química dos solos utilizados no trabalho, um com textura argilosa e outro com textura arenosa foi feita pelo Laboratório de Ciências Agrárias/Solos da USP de Pirassununga.

A quantidade de água a ser aplicada diariamente, água de irrigação (AI), foi calculada com base na diferença da capacidade de campo (CC) de cada solo pela umidade residual (UR), Equação 4:

$$AI = CC - UR \quad (4)$$

A CC é dependente do tipo de solo e pode ser encontrada sabendo a classificação textural do solo. A UR foi obtida pela Equação 5 contida no manual de métodos de análise de solo da Embrapa<sup>30</sup>. O procedimento consiste em espalhar, em cima de uma superfície limpa, uma amostra de solo, a qual, após seca ao ar durante 24 horas, seja maior que 20g. Após a secagem ao ar, pesa-se, em balança analítica, aproximadamente 20g do solo em um erlenmeyer e o transfere para a estufa a 105°C durante no mínimo 12 horas. Terminado o tempo na estufa, o erlenmeyer é transferido para um dessecador até atingir temperatura ambiente e então novamente pesado.

$$UR = 100 \times (a-b)/b \quad (5)$$

Onde, *a* é igual o peso da amostra seca ao ar e *b* igual o peso da amostra seca em estufa a 105°C.

A quantidade de água aplicada em milímetros (*h*) é obtida pela Equação 6:

$$h = (AI \times Ds \times H)/100 \quad (6)$$

Onde,  $h$  é a quantidade de água a ser aplicada em mL,  $AI$  é a água de irrigação (%),  $D_s$  é a densidade do solo ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $H$  é a altura do solo no vaso a ser irrigado (mm).

### **3.7. Liberação de KCl em água**

Primeiramente, a fim de averiguar a perda de massa do pellet durante a utilização da prensa hidráulica e, conseqüentemente, de macronutrientes presentes, produziu-se cinco pellets, 0,3 g cada, contendo 10% de KCl (m/m). A massa foi pesada antes e após a produção de cada pellet. Para a análise do KCl possivelmente perdido na produção do pellet na prensa hidráulica fez-se a quebra dos pellets em béqueres de 250mL, adicionou-se 100mL de água deionizada e aplicou-se agitação magnética por 12 horas. Após o término da agitação, a solução foi filtrada, em filtros qualitativos, e o filtrado contendo os íons potássio foi armazenado para posterior análise em fotômetro de chama utilizando o equipamento Micronal B582.

Avaliou-se também a presença de íons potássio que pudessem estar presentes no BC e disponíveis para liberação em água. Pellets com massa de 0,27g (massa relacionada aos 90% de BC contido nos pellets com os fertilizantes), foram deixados em agitação por 12 horas e seguiu-se com o procedimento de análise descrito anteriormente.

A liberação de íons potássio em água através dos pellets de BC com 10% de KCl sucedeu-se da seguinte forma: os pellets produzidos foram colocados em 100mL de água deionizada e levados à câmara climática com temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e removidos após 0,5; 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas. A solução de interesse foi filtrada, a fim de retirar as partículas sólidas, e uma alíquota de 20 mL foi retirada e condicionada em frascos de vidros para posterior análise em fotômetro de chama. O experimento foi realizado em triplicata.

### **3.8. Liberação de KCl em solo argiloso e arenoso**

O delineamento experimental empregado foi o de blocos ao acaso com 2 tratamentos e 3 repetições cada, sendo a parcela experimental (repetição) constituída por um vaso (copo plástico de 250 mL) contendo um pellet de 0,3 g (0,27 g de biocarvão e 0,03 g de KCl) que foram colocados em um invólucro (bolsa) de náilon e incorporados a dois centímetros de profundidade em cada vaso. Este

ensaio foi conduzido em câmara climática com temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade de aproximadamente 65%. O volume de água aplicada diariamente foi calculada anteriormente com base no item 3.6.

A amostragem foi feita retirando-se uma bolsa de náilon após 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 7; 9; 11 e 13 dias. Os pellets foram então retirados das bolsas e colocados em béqueres contendo 100mL de água deionizada e deixados em agitação magnética por 12 horas. Após o término da agitação, a solução foi filtrada, em filtros qualitativos, e o filtrado contendo os íons potássio foi armazenado para posterior análise em fotômetro de chama.

Os tratamentos foram:

- a) Pellets com 10% de KCl em massa incorporados no solo argiloso + aplicação de água no dia (água de irrigação);
- b) Pellets com 10% de KCl em massa incorporados no solo arenoso + aplicação de água no dia.

O cálculo para a aplicação de água de irrigação está demonstrado no item 3.6.

### **3.9. Liberação de ureia em água**

Os pellets com 10% de ureia (m/m) foram colocados em béqueres contendo 100mL de água deionizada, esses béqueres foram levados à câmara climática com temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e removidos após 1, 2, 4, 6 e 8 horas. Após a remoção dos pellets, estes foram secos em dessecador em temperatura ambiente por 24h. Após a secagem, os pellets foram triturados em almofariz e pistilo e analisados por Termogravimetria. A análise foi feita de  $30^\circ\text{C}$  até  $600^\circ\text{C}$  com uma rampa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético de  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , e massa aproximada de 10mg. O experimento foi realizado em triplicata.

### **3.10. Liberação da ureia em solo argiloso e arenoso**

O delineamento experimental empregado foi o mesmo utilizado no estudo de liberação de KCl em solo; blocos ao acaso com 2 tratamentos e 3 repetições cada, sendo a parcela experimental (repetição) constituída por um vaso (copo plástico de 250 mL) contendo um pellet de 0,3 g (0,27 g de biocarvão e 0,03 g de ureia). Com

os pellets envoltos em uma bolsa de náilon e incorporados a dois centímetros de profundidade em cada vaso. Este ensaio foi conduzido em câmara climática com temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade de aproximadamente 65%. A aplicação da parcela de água calculada foi realizada diariamente.

A amostragem para o estudo da ureia em solo foi após 6, 12, 24, 36, 48, 72, 96 e 120 horas. Após a retirada de cada bolsa do solo, os pellets foram levados para secar em dessecador por 24 horas e avaliados pelo mesmo procedimento de liberação em água.

Os tratamentos foram:

- a) Pellets com 10% de ureia em massa incorporados no solo argiloso + aplicação de água no dia;
- b) Pellets com 10% de ureia em massa incorporados no solo arenoso + aplicação de água no dia;

### **3.11. Liberação de íons fosfato em água.**

Para a avaliação da liberação de íons fosfato em água foram produzidos pellets de BC com 10% fosfato de diamônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ). Os pellets foram colocados em béquer de 250mL com 100mL de água deionizada e levados à câmara climática com temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e removidos após 0,5; 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12 e 24 horas. A solução de interesse foi filtrada, a fim de retirarem-se partículas sólidas, e 20 mL foram condicionados em vidros para posterior análise em espectrômetro UV/Vis Micronal B582 seguindo o método por determinação colorimétrica do ácido molibdovanadofosfórico. O método se baseia na conversão do fósforo presente na amostra em ortofosfato. A reação deste com molibdato em meio ácido produz um complexo misto molibdato/fosfato que, na presença do íon vanadato, forma o ácido molibdovanadofosfórico, de cor amarelada. A intensidade da cor amarela é proporcional à concentração de íons fosfato na amostra<sup>31</sup>. A quantificação espectrofotométrica foi feita em 400nm.

O método foi executado da seguinte maneira: preparou-se a curva de calibração utilizando volumes adequados de padrão de fósforo já disponível no laboratório. Para as análises das amostras, adicionou-se 1mL de amostra em balão volumétrico de 10mL, 25mL ou 50mL, adequando-se a diluição conforme a curva padrão. Logo em seguida, adicionou-se 1mL da solução vanado-molibdato de

amônio em  $\text{HNO}_3$ , aguardou-se 10 minutos para o aparecimento e estabilização da cor na solução e realizou-se a medida espectrofotométrica. O branco utilizado foi  $\text{HNO}_3$ .

### 3.12. Liberação de íons fosfato em solo argiloso e arenoso.

O procedimento de preparação e amostragem foi conduzido igualmente aos experimentos de liberação de ureia e KCl nos solos. Com retirada das amostras, em triplicata, nos dias 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 7; 9; 11 e 13. A análise de íons fosfato foi através do método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico descrito anteriormente, porém na liberação em solo, ao contrário do ensaio anterior em água onde já se possuía a solução contendo o fosfato liberado, o pellet retirado da bolsa de náilon foi transferido para 100mL de água deionizada para se obter a solução que indica a quantidade restante de fosfato que ainda estava presente no pellet, ou seja, que não havia sido liberado no solo. A solução então foi filtrada e 20mL armazenada para análise.

### 3.13. Modelos cinéticos

Com o auxílio do software SigmaPlot versão 14.0 e suas extensões fez-se o uso de modelos de liberação de Higuchi, modelo de Korsmeyer-Peppas e Elovich para a modelagem cinética das curvas de liberação dos fertilizantes.

O modelo de Higuchi proposto em 1961 é provavelmente o mais conhecido e utilizado para descrever a liberação de fármacos a partir de uma matriz. O modelo é aplicado em diferentes sistemas porosos e geométricos<sup>32</sup>. É baseado nas seguintes hipóteses:

- A concentração inicial do fármaco na matriz é muito maior que a solubilidade do fármaco;
- A difusão do fármaco ocorre somente em uma direção;
- As partículas do fármaco são muito menores que a espessura do sistema;
- O intumescimento e dissolução da matriz são insignificantes;
- A difusão do fármaco é constante e as condições de afundamento são sempre perfeitas.

O modelo é dado pela Equação 7 abaixo:

$$f_t = Q = A \sqrt{D(2C - C_s) C_s t} \quad (7)$$

Onde,  $Q$  é a quantidade de fármaco liberado no tempo  $t$  por unidade de área  $A$ ;  $C$  é a concentração inicial do fármaco,  $C_s$  é a solubilidade média do fármaco na matriz e  $D$  é a difusão das moléculas de fármacos na matriz<sup>32</sup>.

De forma geral, é possível simplificar a equação de Higuchi para a Equação 8:

$$f = Q = K_H \times t^{1/2} \quad (8)$$

Onde,  $K_H$  é chamado de constante de dissolução de Higuchi.

Assim o modelo de Higuchi descreve o mecanismo de liberação como um processo de difusão baseado na lei de Fick e dependente da raiz quadrada do tempo. Apesar de ser um modelo simples, pode ser aplicado com grande exatidão em matrizes unidimensionais pouco solúveis e sem capacidade de intumescimento, contudo para sistemas que sofram erosão ou intumescimento a relação poderá ser insuficiente<sup>33</sup>.

O modelo Korsmeyer-Peppas, Equação 9, deriva de uma relação simples que descreve a liberação de substâncias a partir de uma matriz polimérica e é geralmente aplicada para descrever a liberação quando o mecanismo não é bem conhecido e/ou quando há combinação de dois processos aparentemente independentes, transporte Fickiano e fenômenos de intumescimento e relaxamento da matriz<sup>33</sup>. Para o ajuste do modelo são considerados primeiros 60% de liberação da substância<sup>32</sup>.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n + b \quad (9)$$

Onde,  $M_t/M_\infty$  corresponde a fração de substância liberado no tempo  $t$ ,  $K$  é a taxa constante de liberação e  $n$  é o expoente de liberação. O expoente  $n$  permite a caracterização de diferentes mecanismos de liberação de matrizes de formato cilíndricos. Quando  $n$  é menor que 0,45 domina o mecanismo principal de difusão Fickiana clássica. Para  $n$  entre 0,45 e 0,89, indica uma combinação do mecanismo de difusão e de transporte de Caso II (fenômeno de intumescimento da matriz).  $n$  igual a 0,89 é considerado transporte de Caso II e para valores acima de 0,89 são os chamados transportes de Super Caso II<sup>32,33</sup>. A relação está resumida na Tabela 4.

**Tabela 4** – Relação do expoente de liberação ( $n$ ) e mecanismos de transporte.

| <b>Expoente de liberação (<math>n</math>)</b> | <b>Mecanismo de transporte</b> |
|---|--------------------------------|
| < 0,45  | Difusão de Fick                |
| 0,45 < $n$ < 0,89                             | Transporte não-Fickiano        |
| 0,89  | Transporte de Caso II          |
| > 0,89  | Transporte de super Caso II    |

Fonte: SUVAKANTA D et al. (2010).

A equação de Elovich é mais comumente usada para descrever cinéticas de adsorção de gases em sólidos. Porém tem sido utilizada também para analisar processos cinéticos de sorção e dessorção em solo. A relação é expressa na Equação 10 a seguir:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \beta(\ln\alpha\beta) + \beta(\ln t) \quad (10)$$

Onde, os parâmetros  $\alpha$  ( $\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) e  $\beta$  ( $\text{g.g}^{-1}$ ) são constantes e expressam a taxa inicial de adsorção e a constante de dessorção respectivamente e  $M_t/M_\infty$  corresponde a fração de substância liberada no tempo  $t$  analisado<sup>34</sup>.

### 3.14. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra de bagaço de cana-de-açúcar e o biocarvão produzido no tratamento de 280°C foram caracterizados quanto à morfologia de sua superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o microscópio de varredura de alta resolução (FEG-MEV; JEOL modelo 7500F) do Instituto de Química da Unesp Araraquara. Previamente às análises, as amostras foram submetidas a secagem em estufa a 50°C por 24 horas para a eliminação de umidade. As amostras foram colocadas em uma fita de carbono e analisadas nas resoluções de 1 a 100  $\mu\text{m}$ .

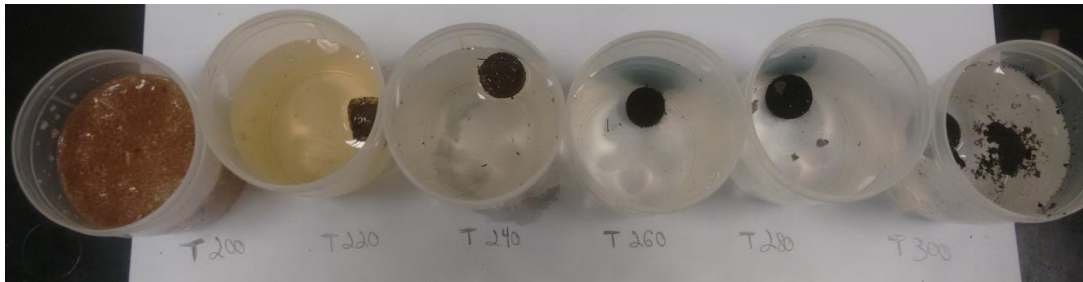
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Tratamentos térmicos e resistência dos pellets em meio aquoso.

Para direcionar a escolha dos pellets em função da temperatura de torrefação e pressão de adensamento foi avaliado a resistência em meio aquoso. Os pellets com tratamentos de torrefação propostos (T200, T220, T240, T260, T280 e T300)

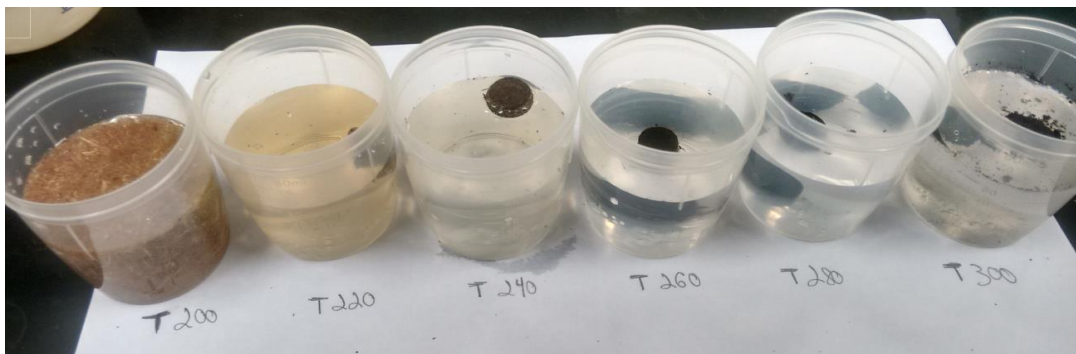
com rampa de aquecimento de 10°C e tempo de permanência de 60 minutos na temperatura máxima foram colocados em potes coletores universais de 80mL e cobertos com 60mL de água destilada. As fotografias com visão superior e frontal do experimento após 15 dias estão nas Figuras 5 e 6.

**Figura 5** – Visão superior dos pellets de diferentes tratamentos térmicos mergulhados em 60mL de água após 15 dias. Da esquerda para a direita: T200, T220, T240, T260, T280 e T300.



Fonte: Autor.

**Figura 6** – Visão frontal dos pellets de diferentes tratamentos térmicos mergulhados em 60mL de água após 15 dias. Da esquerda para a direita: T200, T220, T240, T260, T280 e T300.



Fonte: Autor.

Logo no primeiro minuto notou-se que o pellet T200 inchou e se desintegrou completamente, o mesmo efeito ocorreu no pellet produzido com o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*. Segundo J.M Craven et al. esse efeito ocorre devido a presença de grupos hidroxilas presentes na hemicelulose e na celulose, essas estruturas fornecem sítios onde moléculas de água possam formar ligações de hidrogênio. A medida que a água é absorvida, o volume do pellet cresce causando a desintegração deste<sup>35</sup>. No T220 e T240 houve um leve intumescimento após aproximadamente 5 minutos, efeito mais pronunciado no T220, porém em ambos não houve a desintegração completa dos pellets, essa condição se manteve por 15 dias. Esse fenômeno ocorre pelo fato de que nessas temperaturas houve apenas a degradação parcial da hemicelulose e, principalmente, da celulose, o efeito será

mais bem compreendido na análise termogravimétrica dos tratamentos no item 4.2 a seguir.

Nos T260, T280 e T300 foi observado que estes pellets apresentaram uma densidade maior que os anteriores, pois os anteriores, mesmo após serem afundados, voltavam a superfícies, já estes tratamentos com temperaturas iguais ou maiores que 260°C permaneciam no fundo. Isso ocorreu para todos os pellets produzidos nessas temperaturas e independentemente da pressão aplicada na prensa.

Tanto o T260 e T280 não se desintegraram após os 15 dias, o mesmo não ocorreu com o T300. O teste foi realizado em triplicata para, principalmente, averiguação da integridade do T300, contudo os mesmos resultados foram obtidos.

Pelos resultados da integridade em água, deu-se preferência para os tratamentos T260 e T280.

As variações de pressões na prensa hidráulica de 4, 7 e 10 atm não foi visualmente significativa, a pressão escolhida para prosseguimento do trabalho foi a intermediária, 7 atm.

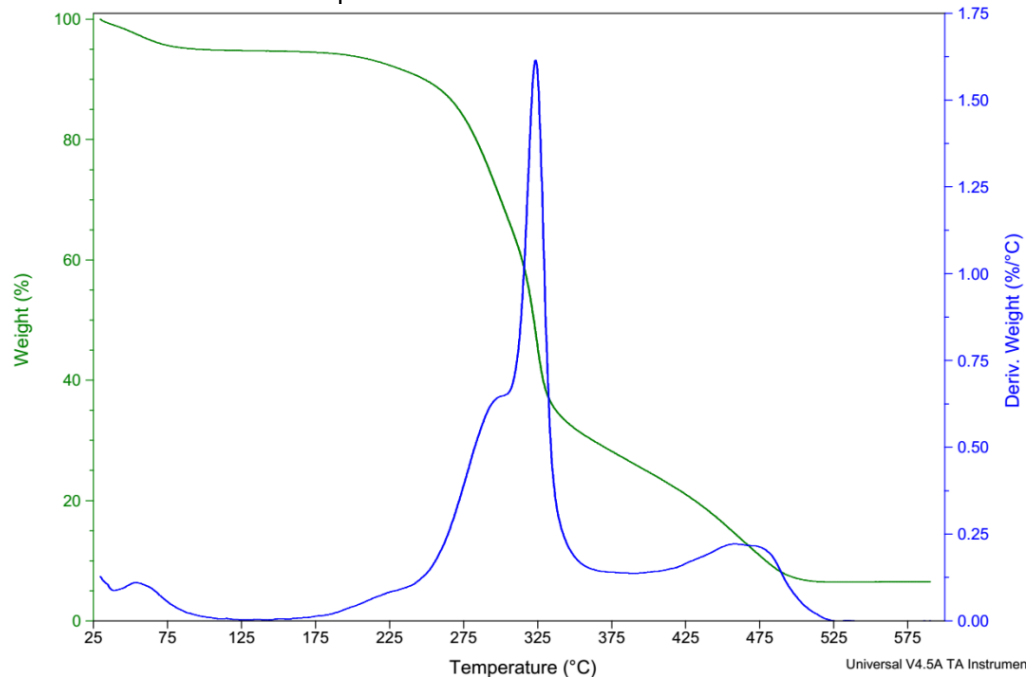
O pellet do tratamento escolhido para o projeto foi o de T280. Este possui uma altura média de  $4,467 \pm 0,032$  mm e diâmetro médio de  $12,310 \pm 0,001$  mm. Para o diâmetro foi considerado o diâmetro da forma “macho” utilizado na prensa hidráulica. O volume médio calculado dos pellets T280 é de  $531,56 \pm 0,032$  mm<sup>3</sup>. Foram considerados sete pellets para o cálculo do volume.

#### **4.2. Caracterização por TG e DTG**

Pela avaliação da estabilidade térmica, quatro estágios de perda de massa podem ser distinguidos durante a combustão do bagaço de cana conforme a TG e DTG na Figura 7. O primeiro estágio ocorre na faixa de temperatura de 25 – 110°C e é atribuído à umidade presente na amostra. Através da deconvolução da curva de DTG apresentado na Figura 8, observa-se o segundo estágio, que se inicia por volta de 175°C e se estende até acima de 350°C, possuindo um pico de decomposição em 302°C. No início, ocorre a perda de material parcialmente carbonizado através de compostos voláteis como ácido acético, CO, CO<sub>2</sub> e metanol. No final, entre 250 – 350°C, temos, principalmente, a decomposição da hemicelulose. O terceiro estágio é atribuído, principalmente, à decomposição da celulose entre 300 a 325°C. Apesar da

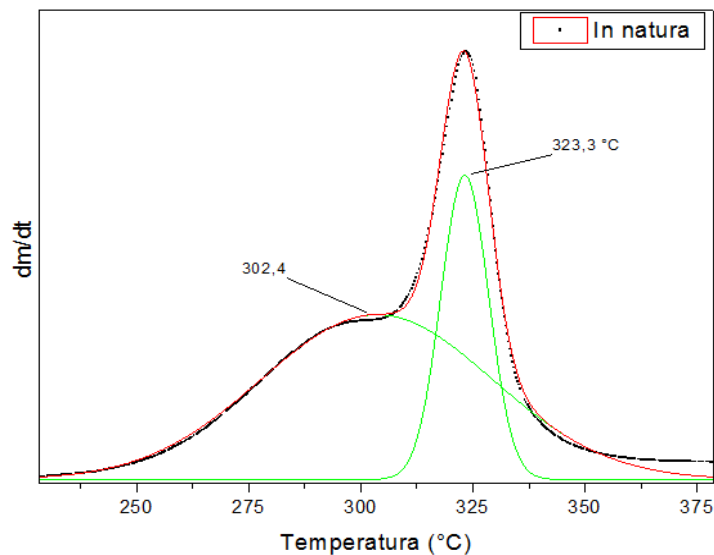
lignina se decompor em uma extensa faixa de temperaturas, sua maior parcela se decompõe no quarto estágio, acima de 400°C<sup>36,37</sup>.

**Figura 7** – TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar. Atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autor.

**Figura 8** – Deconvolução da DTG do bagaço de cana-de-açúcar. Atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min.



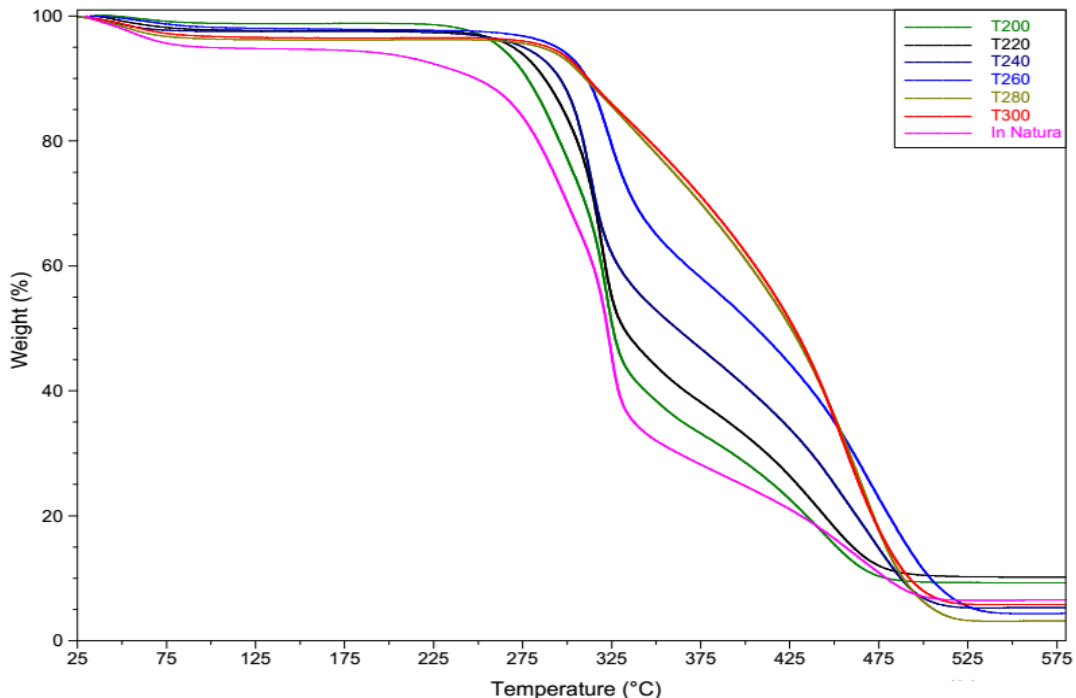
Fonte: Autor.

As Figuras 9 e 10 apresentam as curvas TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar e dos tratamentos T200, T220, T240, T260, T280 e T300. Observa-se em todos os tratamentos perdas de massas até 100°C relativas à umidade adquirida

pelas amostras após a torrefação. A umidade variou de 1% a 3,6% para os tratamentos e de 5,1% para a amostra *in natura*. A menor reabsorção de umidade dos tratamentos em relação a *in natura* indica que houve a perda de sítios de hemicelulose e celulose após a torrefação, acarretando uma menor capacidade de retenção de moléculas de água. Outra constatação já esperada é que conforme se aumentou a temperatura de tratamento na produção do BC aumentou-se a temperatura do início da degradação. Sendo que o início desta degradação ocorre em temperaturas muito próximas das utilizadas em cada tratamento.

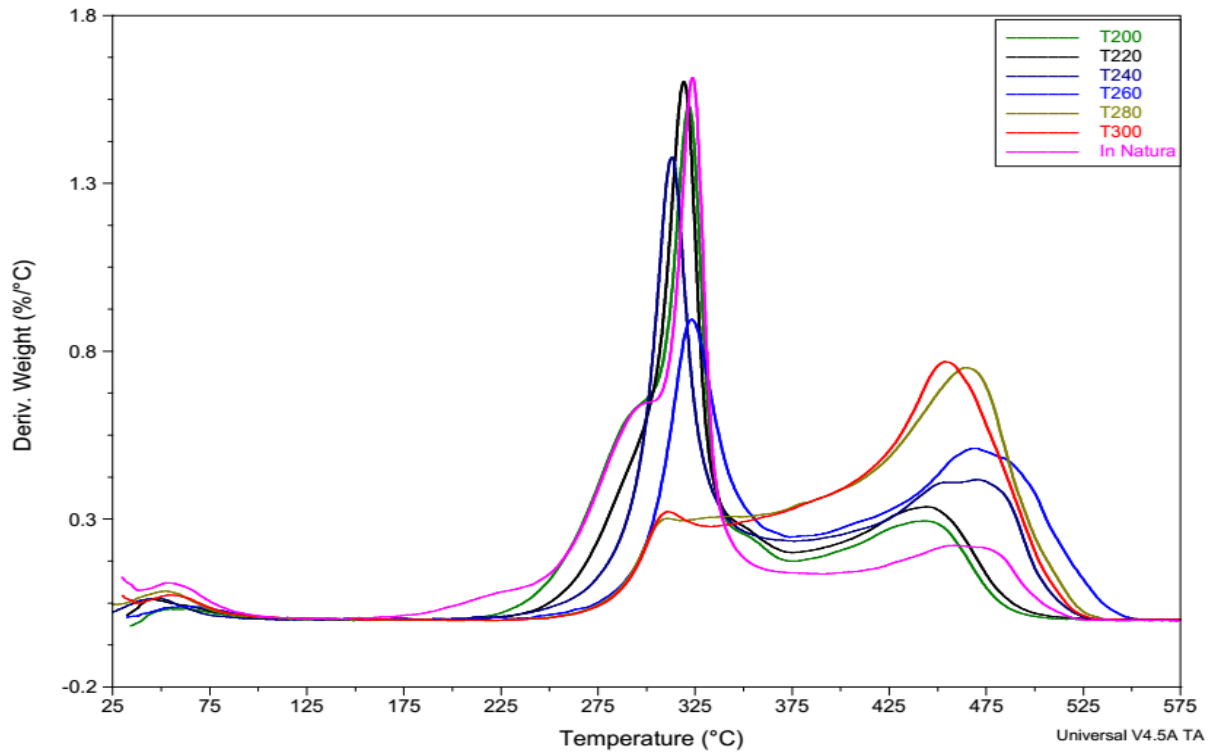
Na curva DTG também é possível visualizar o desaparecimento, no T280 e T300, do pico relativo à degradação da hemicelulose e celulose que transcorre por volta de 300°C e um aumento na banda de 425 – 500°C, relativo somente à lignina. Assim, pode-se afirmar que grande parcela celulósica e hemicelulósica foi degradada nos tratamentos T280 e T300, sobrando em sua maioria lignina. Nos tratamentos T200, T220, T240 e, com menor intensidade, no T260 esse pico é observado.

**Figura 9** – Curvas TG dos diferentes tratamentos de torrefação. Atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autor.

**Figura 10** – Curvas DTG dos diferentes tratamentos de torrefação. Atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min.

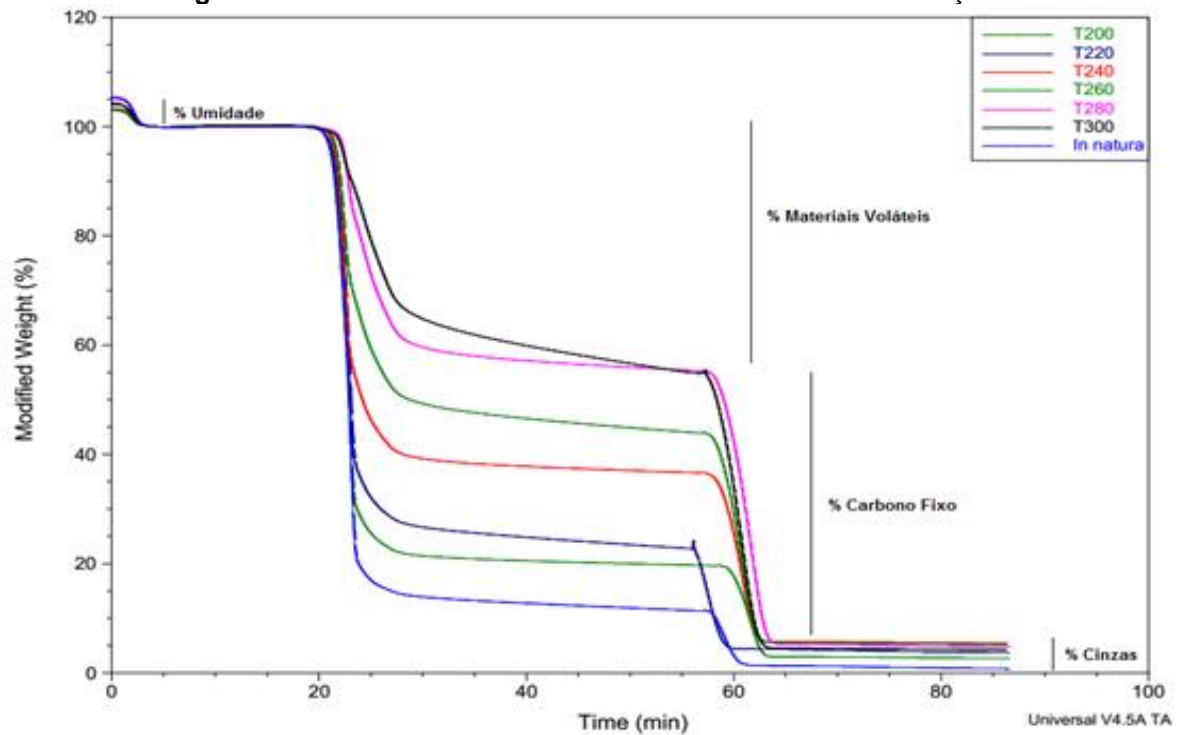


Fonte: Autor.

### 4.3. Otimização de carbono fixo.

As curvas termogravimétricas, dos diferentes tratamentos, utilizando a análise imediata estão na Figura 11. A primeira etapa de perda de massa está relacionada à umidade, a segunda, terceira e última estão relacionadas respectivamente a materiais voláteis, carbono fixo e cinzas.

**Figura 11**– Análise imediata dos diferentes tratamentos de torrefação.



Fonte: Autor.

A Tabela 5 apresenta os valores médios e os erros padrão obtidos em porcentagem para materiais voláteis (%MV), cinzas (%C) e carbono fixo (%CF), assim como o rendimento gravimétrico (RG) e o fator de rendimento (FR) para cada tratamento. A umidade teve seu valor anulado a fim de se igualar as possíveis diferenças na absorção de umidade das diferentes amostras.

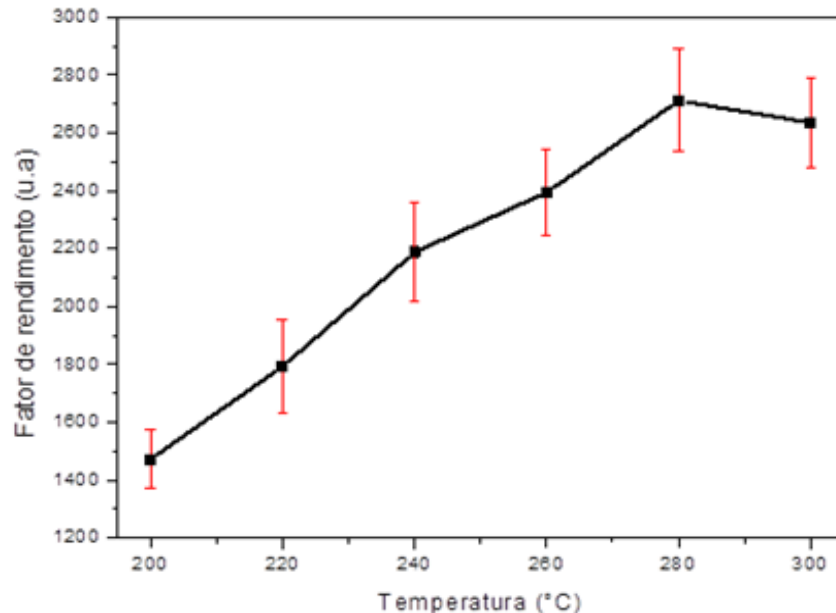
**Tabela 5** – Valores obtidos para materiais voláteis (%MV), cinzas (%C), carbono fixo (%CF), rendimento gravimétrico (RG) e o fator de rendimento (FR).

| Tratamento       | %MV          | %C          | %CF          | RG (%)       | FR               |
|------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|------------------|
| <i>In natura</i> | 88,28 ± 2,72 | 1,12 ± 0,89 | 10,60 ± 2,95 | -            | -                |
| <b>T200</b>      | 80,61 ± 3,82 | 2,52 ± 0,53 | 16,87 ± 0,90 | 87,26 ± 2,01 | 1472,07 ± 112,44 |
| <b>T220</b>      | 74,94 ± 2,42 | 3,60 ± 0,95 | 21,46 ± 1,39 | 83,57 ± 2,03 | 1793,41 ± 159,73 |
| <b>T240</b>      | 63,49 ± 4,90 | 4,80 ± 0,87 | 31,71 ± 1,65 | 69,00 ± 1,78 | 2187,99 ± 170,29 |
| <b>T260</b>      | 54,60 ± 3,96 | 5,20 ± 1,60 | 40,20 ± 1,04 | 59,57 ± 2,15 | 2394,71 ± 148,38 |
| <b>T280</b>      | 46,51 ± 2,07 | 4,89 ± 1,21 | 48,60 ± 1,06 | 55,82 ± 2,41 | 2712,85 ± 176,29 |
| <b>T300</b>      | 42,72 ± 4,18 | 5,39 ± 1,22 | 51,89 ± 0,88 | 50,78 ± 2,27 | 2634,97 ± 162,48 |

Fonte: Autor.

A Figura 12 apresenta o fator de rendimento (FR) da torrefação em relação à temperatura de tratamento conforme o cálculo do item 3.4 para otimização do carbono fixo (CF).

**Figura 12**– Fator de rendimento em relação à temperatura.



Fonte: Autor.

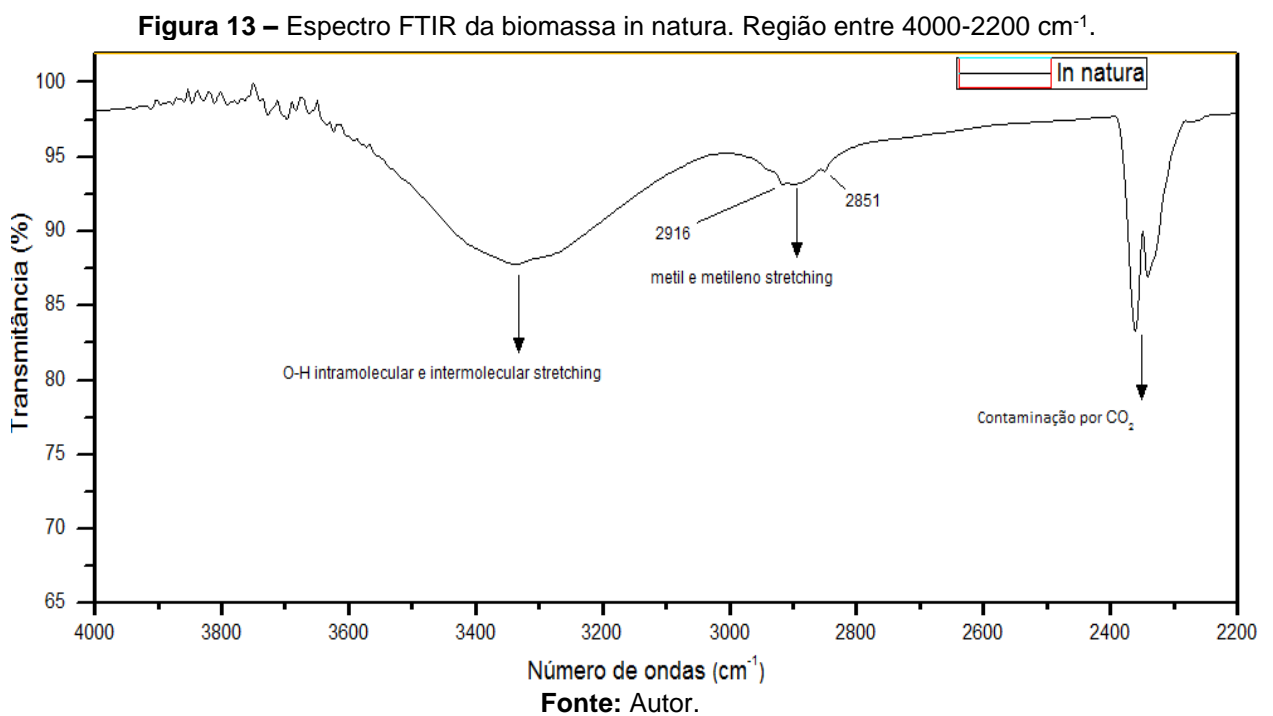
Observa-se na Tabela 5 que o teor de material volátil teve um comportamento inversamente proporcional ao aumento da temperatura de tratamento, pois quanto maior a temperatura, maior é a parcela de compostos voláteis susceptíveis à liberação durante o tratamento térmico, restando assim menos compostos voláteis no material após o tratamento. Já a relação de carbono fixo foi proporcional à temperatura devido à perda de compostos não condensáveis como monóxido e dióxido de carbono gerando uma parcela maior de CF no BC<sup>29</sup>.

A temperatura escolhida para a torrefação do bagaço de cana-de-açúcar para a produção do BC foi de 280°C, pois, apesar dos desvios, o tratamento T280 obteve o maior fator de rendimento no intervalo estudado. Nesse tratamento, se obtém a maior produção de carbono fixo em relação ao rendimento gravimétrico. Outro fator para a escolha do T280 foi a sua maior integridade física frente ao T300, como visto no item 4.1.

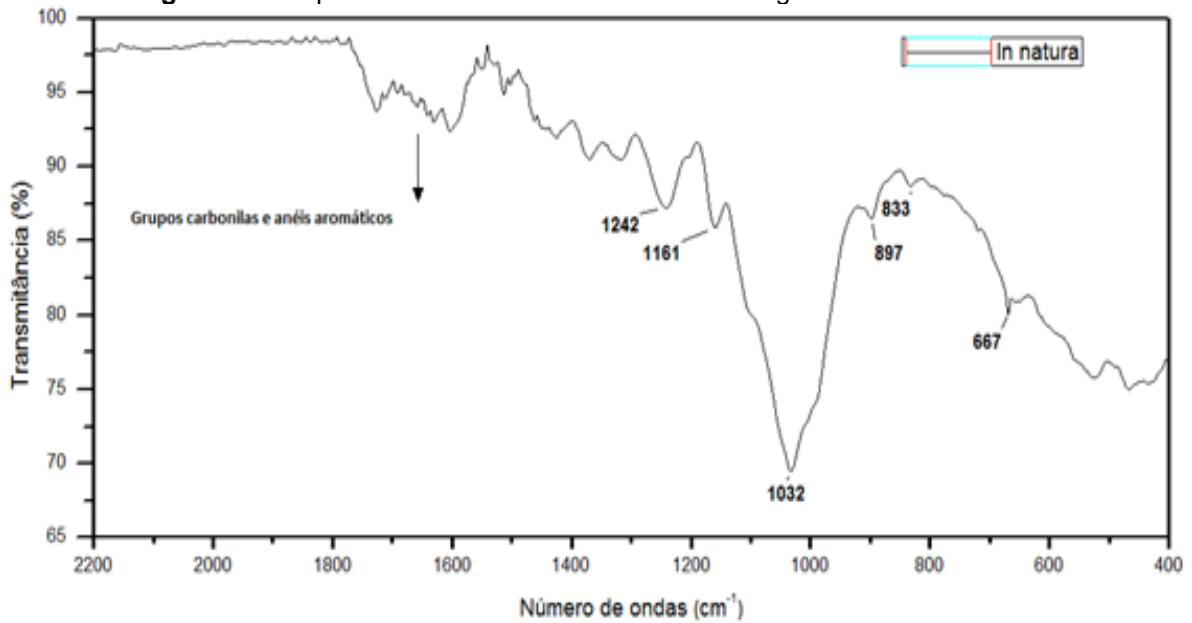
#### 4.4. Análises por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises por FTIR do bagaço de cana-de-açúcar (*in natura*), biocarvão, ureia, biocarvão com 10% de ureia, KCl e biocarvão com 10% de KCl foram realizadas no espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier - VERTEX 70 da BRUKER utilizando o acessório ATR com leitura de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

As Figuras 13 e 14 apresentam os espectros de FTIR da amostra do bagaço de cana-de-açúcar. O espectro foi dividido em duas figuras para melhor visualização. A primeira se estendendo de 4000-2200  $\text{cm}^{-1}$  e a segunda de 2200-400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 14** – Espectro FTIR da biomassa in natura. Região entre 2200-400  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor.

A banda entre 3800 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a vibração das ligações –OH devido a presença de grupos hidroxilas e fenólicos que estão envolvidos em ligações de hidrogênio nos diversos componentes da biomassa. A banda em 2960- 2830  $\text{cm}^{-1}$  é devido ao estiramento assimétrico e simétrico do metil e metileno, respectivamente em 2916  $\text{cm}^{-1}$  e 2851  $\text{cm}^{-1}$ . Esse estiramento está presente principalmente na lignina<sup>37</sup>. A banda entre 2390 -2280  $\text{cm}^{-1}$  é devido a contaminação de  $\text{CO}_2$  durante a análise.

A banda na região 1760- 1650  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de grupos carbonila de diversos compostos carbonilados, essa região exhibe os estiramentos da ligação dupla carbono-oxigênio, abundantes na biomassa. O pico em 1632  $\text{cm}^{-1}$  é relacionado a inflexões H-O-H nas moléculas de água absorvidas pela biomassa. A região entre 1650- 400  $\text{cm}^{-1}$  é bastante complexa, contendo uma grande quantidade de bandas relativas aos principais componentes lignocelulósicos. Picos entre 1600- 1510  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações C-C nos esqueletos aromáticos da lignina. Bandas entre 1480 a 1290  $\text{cm}^{-1}$  são devidos a deflexões e deformações nas ligações C-H correspondente a polissacarídeos amorfos da lignina, hemicelulose e celulose. Vibrações nas regiões entre 1268 a 1160  $\text{cm}^{-1}$  são devidos aos alongamentos dos anéis aromáticos da lignina guaiacil e alongamentos antissimétricos de pontes de oxigênio C-OH e C-O-C da celulose e hemicelulose. A forte banda com pico em 1033  $\text{cm}^{-1}$  ocorre devido a vibrações C-O, C-C, e C-C-O dos componentes celulose, hemicelulose e lignina. Um pequeno pico em 897  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à ligação beta-

glicosídeo na hemicelulose e celulose. E a banda 720-580  $\text{cm}^{-1}$ , com pico em 667  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada às vibrações fora do plano de grupos O-H<sup>37, 38, 39</sup>.

Para uma visualização mais ampla do FTIR, as bandas dos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) estão na Tabela 6 a seguir.

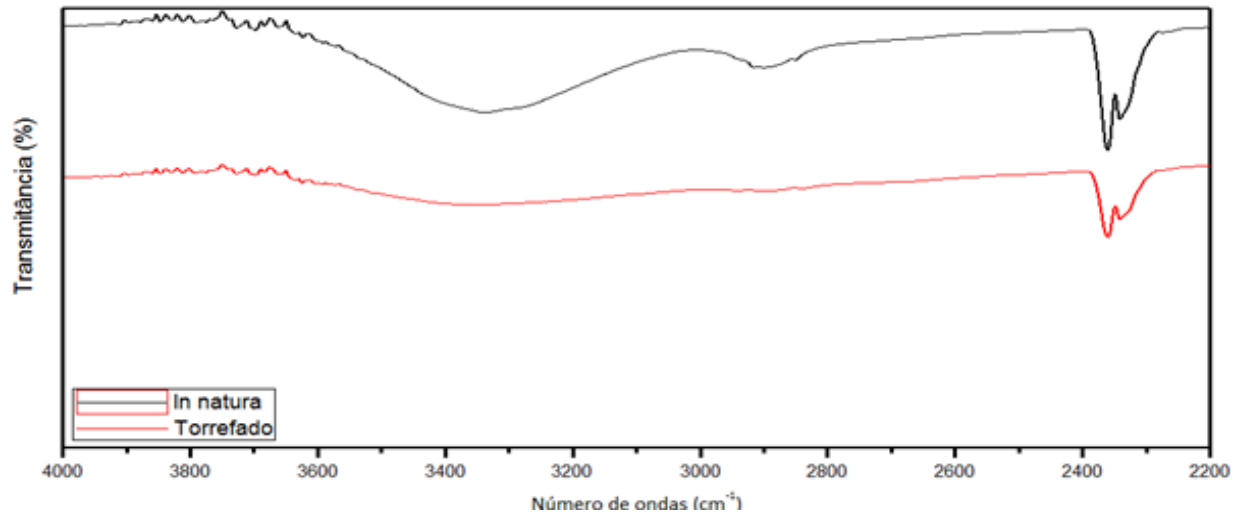
**Tabela 6** – Bandas no infravermelho dos principais componentes da biomassa no bagaço de cana-de-açúcar.

| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Grupo funcional   | Componente   |
|-------------------------------------|---|--|
| 3800 – 3000                         | Estiramentos intermoleculares e intramoleculares do grupo -OH           | Lignina, Celulose e Hemicelulose <sup>37</sup>       |
| 2960- 2830                          | Estiramento assimétrico e simétrico do metil e metileno.                | Lignina, Celulose e Hemicelulose <sup>37</sup>       |
| 1760-1660                           | Estiramentos C=O de carbonilas em sistemas conjugados e não conjugados. | Lignina, Hemicelulose e celulose <sup>37</sup>       |
| 1632                                | H-O-H deformação angular da água absorvida.                             | Celulose, Hemicelulose e Lignina <sup>37,38</sup>    |
| 1600 e 1510                         | Vibrações C=C e C=O dos esqueletos aromáticos da lignina.               | Lignina <sup>37</sup>                                |
| 1480-1290                           | Deformações C-H   | Lignina, Hemicelulose e Celulose <sup>37,38,39</sup> |
| 1242                                | Estiramentos C-O-C da ligação éter                                      | Hemicelulose <sup>37</sup>                           |
| 1161                                | Estiramentos C-O-C, C-OH  | Hemicelulose e Celulose <sup>37,39</sup>             |
| 1033 - 1031                         | Vibrações C-O, C-C, e C-C-O   | Lignina, Hemicelulose e Celulose <sup>37,38,39</sup> |
| 897 e 833                           | Ligações glicosídicas nos anéis de glicose                              | Celulose e Hemicelulose <sup>38</sup>                |
| 720-580                             | Alongamentos de grupos O-H fora do plano                                | Hemicelulose e Celulose <sup>37</sup>                |

**Fonte:** Adaptado de GRANADOS D.A. et al (2017), XU F. et al.(2013), XIAOLI Li et al (2015).

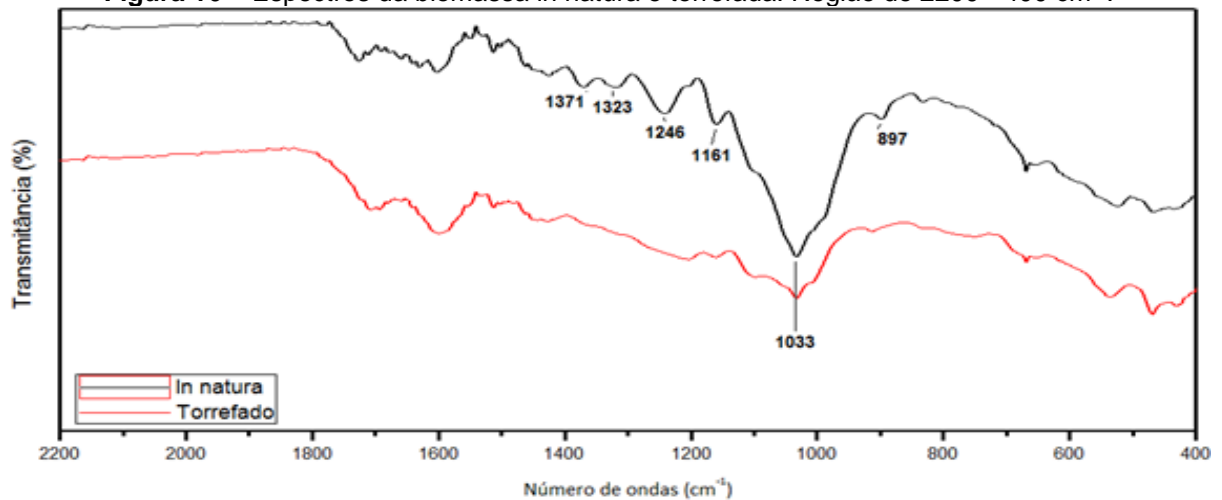
O espectro de FT-IR do bagaço de cana-de-açúcar após a torrefação (Torrefado) em conjunto com o espectro do bagaço de cana-de-açúcar (*In natura*) estão nas Figuras 15 e 16 a seguir.

**Figura 15** – Espectros da biomassa in natura e torrefada. Região de 4000-2200  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor.

**Figura 16** – Espectros da biomassa in natura e torrefada. Região de 2200 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor.

Na Figura 15 observa-se uma diminuição notável na banda de 3800 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  devido à perda de grande parte das interações  $-\text{OH}$ , que são eliminadas como  $\text{H}_2\text{O}$  e compostos orgânicos voláteis após o processo de torrefação. Observa-se também a perda de sinal do estiramento assimétrico e simétrico do metil e metileno, banda em 2960 – 2830  $\text{cm}^{-1}$  característicos dos componentes lignocelulósicos<sup>37</sup>.

Ocorre o aparecimento de estruturas geradas pela desidratação da celulose e hemicelulose, isto é, ligações  $\text{C}=\text{O}$ . Os picos relacionados aos estiramentos  $\text{C}=\text{O}$  de carbonilas estão na região de 1760-1660  $\text{cm}^{-1}$ . Trabalhos na literatura<sup>37,40</sup> sugerem que o processo de torrefação diminui os sinais de grupos acetilas e leva a formação de novos produtos que aparecem em números de ondas menores (por volta de 1700

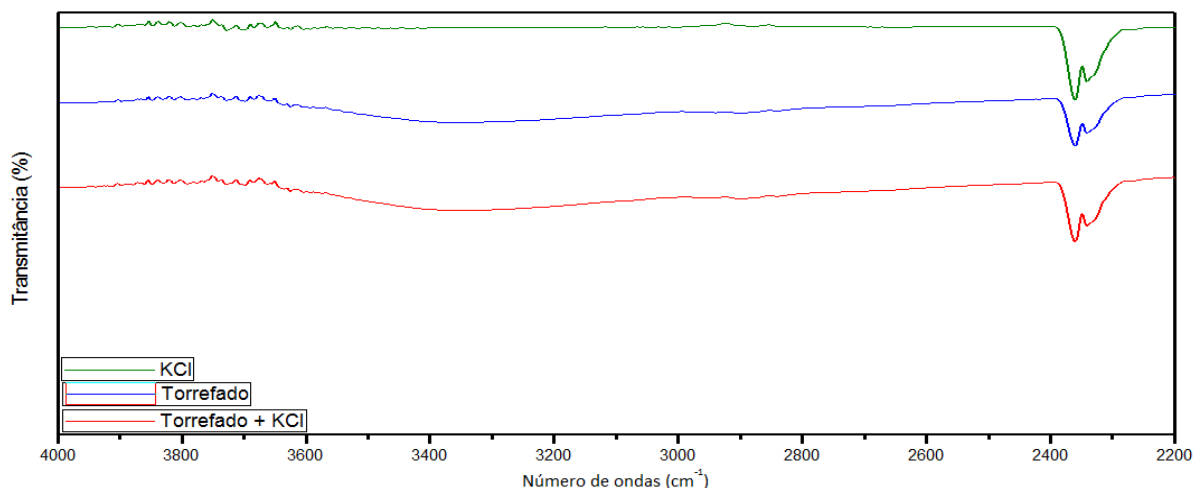
$\text{cm}^{-1}$ ). Essa alteração para números de ondas menores pode ser visualizada no espectro da Figura 16, na região citada.

A intensidade das bandas devido aos alongamentos dos anéis aromáticos da lignina guaiacil, alongamentos antissimétricos de pontes de oxigênio C-OH e C-O-C da celulose e hemicelulose ( $1268$  a  $1160 \text{ cm}^{-1}$ ) e as deflexões e deformações nas ligações C-H correspondente a polissacarídeos amorfos da lignina, hemicelulose e da celulose ( $1480$ - $1290 \text{ cm}^{-1}$ ) tendem a desaparecer por causa da deformação dos anéis siringil e a decomposição da hemicelulose durante a torrefação<sup>37</sup>.

A banda forte por volta de  $1033 \text{ cm}^{-1}$  no espectro *in natura* sofre uma notável diminuição devido à degradação dos componentes lignocelulósico. Granados D.A. et al. demonstram em seu trabalho que até  $230^\circ\text{C}$  este pico é estável, e a partir desta temperatura, a banda começa diminuir rapidamente. Como a lignina é um composto aromático, esta se degrada muito menos a temperaturas menores se comparada com a celulose e hemicelulose. Há também uma diminuição no sinal da banda próxima de  $897 \text{ cm}^{-1}$  devido à quebra das ligações glicosídicas durante a torrefação<sup>37</sup>.

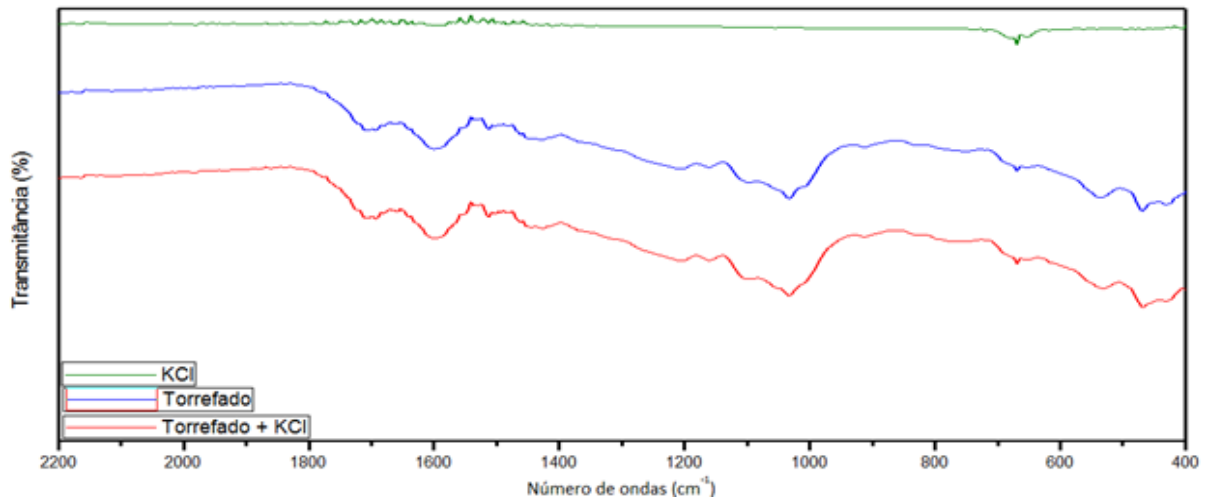
As Figuras 17 e 18 apresentam os espectros do KCl, da biomassa torrefada (Torrefado) e da biomassa torrefada com adição de 10% de KCl (Torrefado +KCl).

**Figura 17** – Espectros do KCl, biomassa torrefada e biomassa torrefada + 10% de KCl. Região entre  $4000$ - $2200 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor.

**Figura 18** – Espectros do KCl, biomassa torrefada e biomassa torrefada + 10% de KCl. Região entre 2200-400  $\text{cm}^{-1}$ .

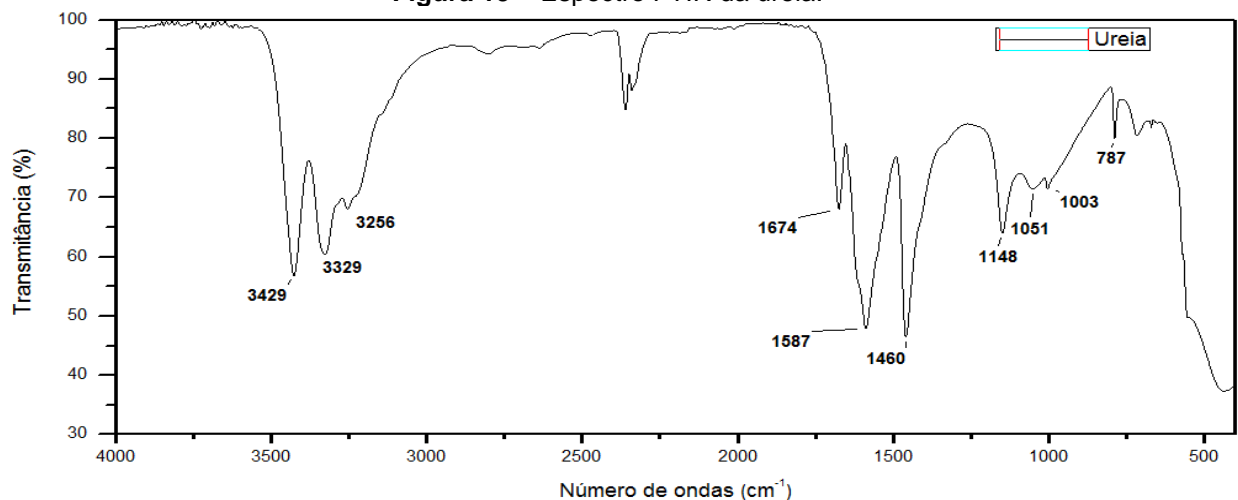


Fonte: Autor.

Observa-se que o KCl não apresenta bandas no Infravermelho, apenas algumas bandas relativas a água e a contaminação por  $\text{CO}_2$ . Logo, não houve diferenças entre os espectros do Torrefado e do Torrefado + KCl, o que também indica que o KCl está ligado apenas fisicamente ao biocarvão.

O espectro de FTIR da ureia está apresentado na Figura 19 abaixo.

**Figura 19** – Espectro FTIR da ureia.



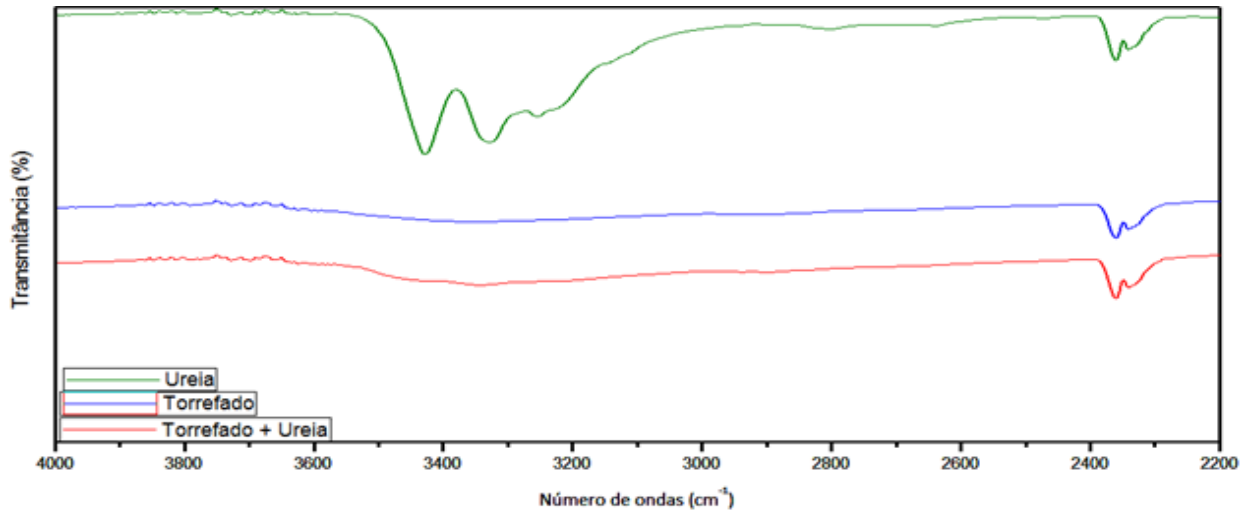
Fonte: Autor.

A banda que compreende os picos 3429, 3329 e 3256  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao alongamento das ligações N-H. O pico em 1674  $\text{cm}^{-1}$  é relativo à ligação da carbonila. Em 1587  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se o sinal do desdobramento da ligação N-H. Em 1460  $\text{cm}^{-1}$  nota-se um pico agudo característico de ligações C-N. A banda entre

1160 e 1140  $\text{cm}^{-1}$  e a banda na região 1060 - 1050  $\text{cm}^{-1}$  são devidos, respectivamente, as vibrações “rocking” e “wagging” da ligação N-H. Em 787  $\text{cm}^{-1}$  observa-se um sinal devido a vibração “wagging” da ligação C=O<sup>41</sup>.

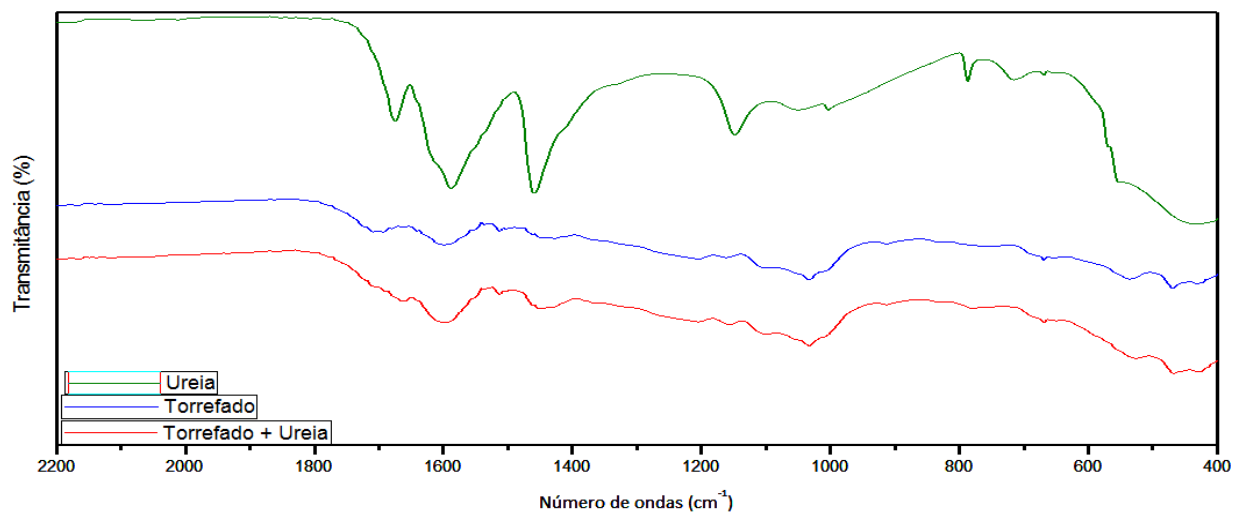
Nas Figuras 20 e 21 aparecem os espectros da ureia, da biomassa torrefada e da biomassa torrefada + 10% de ureia.

**Figura 20** – Espectros da ureia, biomassa torrefada e biomassa torrefada + 10% de ureia. Região entre 4000-2200  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor.

**Figura 21** – Espectros da ureia, biomassa torrefada e biomassa torrefada + 10% de ureia. Região entre 2200-400  $\text{cm}^{-1}$ .

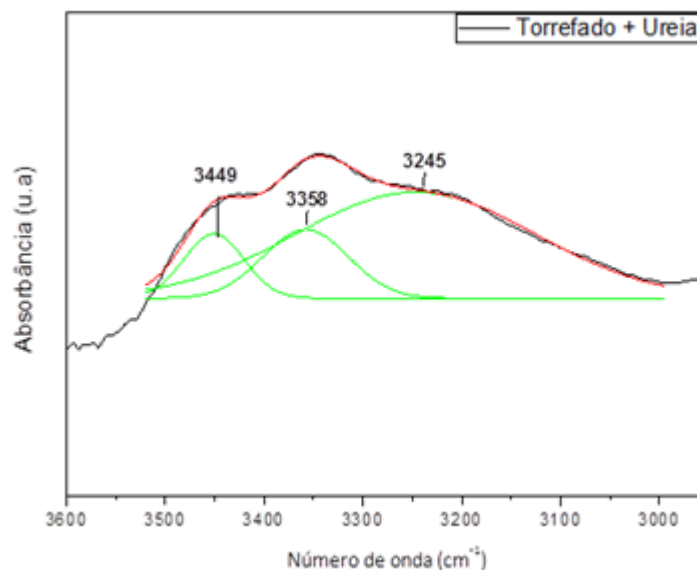


Fonte: Autor.

Observa-se que na região de 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$  há o aparecimento de uma banda no espectro da biomassa Torrefada + 10% ureia, que é referente às ligações N-H na molécula de ureia. Observou-se também, após a deconvolução da banda Figura 22, que os picos 3429, 3329 e 3256  $\text{cm}^{-1}$ , sofreram um leve deslocamento

para menores números de ondas, isso é devido às diferentes interações químicas que podem estar ocorrendo com a ureia e a matriz de biomassa torrefada. Nota-se também um aumento em bandas no espectro Torrefado + Ureia que estão relacionados aos estiramentos de ligações na molécula da ureia, como as bandas entre 1750- 1490  $\text{cm}^{-1}$  1485- 1400  $\text{cm}^{-1}$  devido, respectivamente, as carbonilas e desdobramentos N-H e a estiramentos C-N. Houve também o aparecimento de banda fraca em 1147  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 22**– Curva deconvoluida da amostra Torrefado + Ureia. Região 3600-2950  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fonte:** Autor.

Como conclusão observou-se que a ureia possivelmente está ligada tanto fisicamente como quimicamente com a matriz da biomassa torrefada.





#### 4.5. Análise do solo

Os resultados da análise química do solo argiloso e do arenoso estão na Tabela 7. A legenda, segundo o laboratório da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA-USP), onde a análise foi realizada, indica as intensidades dos valores.

**Tabela 7** – Resultados da análise química para o solo argiloso e arenoso.

| <b>Análise</b>   | <b>Solo argiloso</b> | <b>Solo arenoso</b> |
|--|----------------------|---------------------|
| pH   | 6,1                  | 5,8                 |
| P (mg.dm <sup>-3</sup> )                                       | 40                   | 23                  |
| K (mmolc.dm <sup>-3</sup> )                                    | 1,2                  | 0,4                 |
| Ca (mmolc.dm <sup>-3</sup> )                                   | 56                   | 40                  |
| Mg (mmolc.dm <sup>-3</sup> )                                   | 21                   | 8                   |
| Cu (mg.dm <sup>-3</sup> )                                      | 5,1                  | 0,7                 |
| Mn (mg.dm <sup>-3</sup> )                                      | 8,7                  | 2,6                 |
| Matéria Orgânica (M.O) (g/kg)                                  | 22                   | 15                  |
| Cátions Totais (C.T.) (g/kg)                                   | 12,8                 | 8,9                 |
| Capacidade de Troca de Cátions (CTC) (mmolc.dm <sup>-3</sup> ) | 92                   | 63                  |
| Areia (%)  | 52,2                 | 84,9                |
| Argila (%)   | 38,8                 | 12,6                |
| Silte (%)  | 9,0                  | 2,5                 |

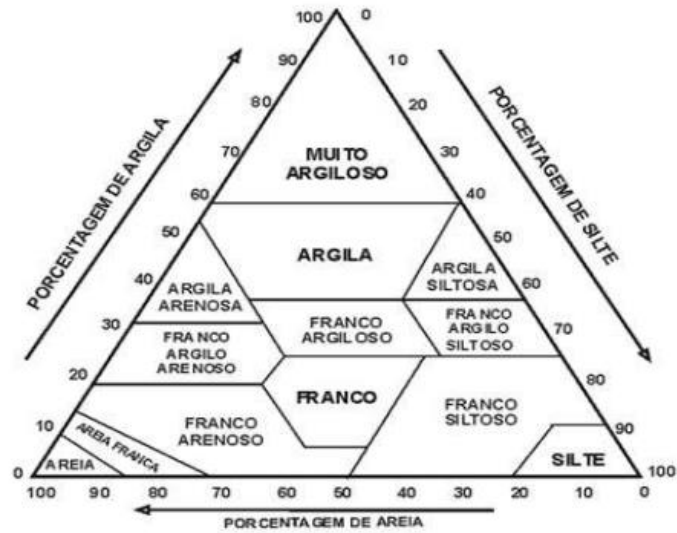
**Fonte:** Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA-USP).

**Legendas:**  Muito alto;  Médio;  
 Alto;  Baixo;

A água de irrigação aplicada aos solos, seguindo as equações relatadas anteriormente no item 3.6, está resumidamente descrito a seguir:

Com as informações disponíveis sobre as parcelas de areia, argila e silte, foi possível identificar o solo em relação a sua textura através do triângulo textural de Soares e Silva, 2005, visto na Figura 23 a seguir<sup>43</sup>. Os solos foram classificados como sendo um franco arenoso, este, no trabalho, será chamado somente de arenoso, e o outro, franco argiloso, denominado argiloso. A capacidade de campo (CC), sendo uma característica de cada solo, pode ser então obtida. Para o solo argiloso a capacidade é de 40% e para o arenoso de 20%.

Figura 23 – Triângulo textural.



Fonte: SOARES A.F., SILVA, J.S.V (2005).

O cálculo para a umidade residual (UR), seguindo o ensaio da Embrapa, obteve os valores de 27,4% e 6%, respectivamente para argiloso e arenoso. Desse modo, aplicando a Equação 4, os valores de água de irrigação foram de 17% e 14% para argiloso e arenoso respectivamente.

A quantidade de água aplicada em milímetros ( $h$ ) foi obtida pela Equação 6. Sendo a densidade do solo ( $D_s$ ) igual a 1,0 g/cm<sup>3</sup> para o argiloso e 1,2 g/cm<sup>3</sup> para o arenoso, a altura do solo no vaso ( $H$ ) é igual a 60mm para ambos os solos. Os cálculos realizados para os solos foram os seguintes:

Para o argiloso:

$$h = (AI \times D_s \times H)/100$$

$$h = (17 \times 1,0 \times 60)/100$$

$$h = 10,2 \text{ mL}$$

Para o arenoso:

$$h = (AI \times D_s \times H)/100$$

$$h = (14 \times 1,2 \times 60)/100$$

$$h = 10,1 \text{ mL}$$

Para facilitar as medidas, ambos os valores foram aproximados para 10 mL.

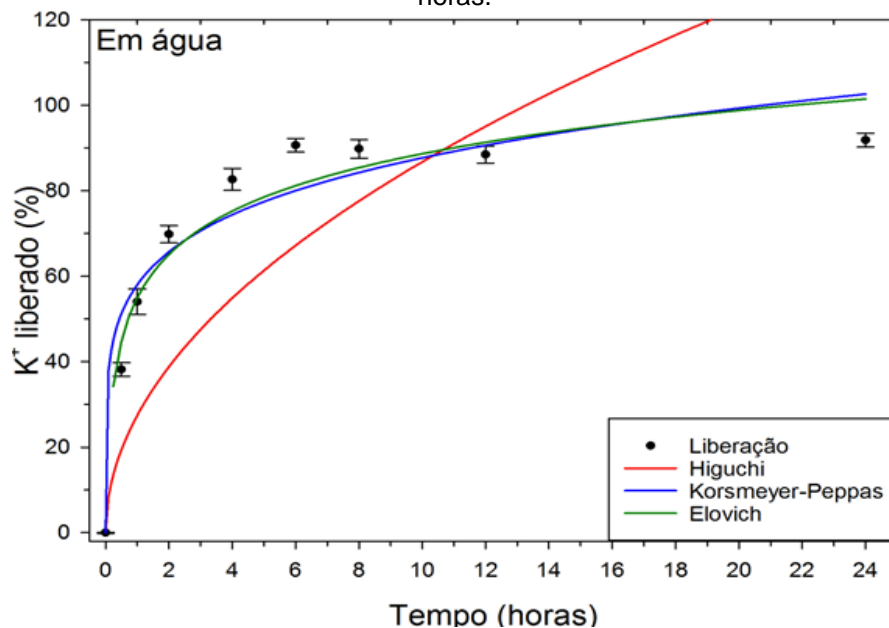
#### 4.6. Liberação de K<sup>+</sup> em água

Para a averiguação da perda de massa do pellet, conseqüentemente perda de íons potássio, durante a produção em prensa hidráulica foram produzidos cinco pellets, cada qual com  $0,3000 \pm 0,0001$ g. Após a produção, obteve-se como massa média final  $0,2967 \pm 0,0022$ g, ou seja, aproximadamente 1% de perda de massa, assim as perdas produzidas em consequência do processo foram desconsideradas no trabalho. Avaliou-se a perda do nutriente potássio utilizando um fotômetro de chama, obteve-se uma porcentagem média de  $105 \pm 2\%$  de íons potássio na solução, esse valor acima de 100% se deve, possivelmente, a presença destes íons contidos na matriz de BC.

A avaliação de íons potássio, disponíveis para a liberação em água, em 0,27g de BC (massa relativa a 90% de BC presentes nos pellets), obteve uma média de  $2,8 \pm 1,5$  mg/L, equivalente à 1,8% de K<sup>+</sup> da parcela que será adicionado ao BC via fertilizante, que é, aproximadamente, 156 mg/L de íons potássio.

A liberação de íons potássio em água através dos pellets de BC 10% de KCl, assim como a modelagem cinética via modelo de Higuchi e Korsmeyer- Peppas e Elovich estão apresentadas na Figura 24. Os valores de R<sup>2</sup>, os parâmetros cinéticos e os tempos de liberação para 50% (t<sub>50%</sub>) e 80% (t<sub>80%</sub>) dos íons potássios, nos modelos utilizados, estão na Tabela 8.

**Figura 24** – Liberação de K<sup>+</sup> em água através dos pellets contendo 10% de KCl em massa e modelagem através de Higuchi (vermelho), Korsmeyer-Peppas (azul) e Elovich (verde). Período de 24 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 8** – Valores de  $R^2$  e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de íons potássio em água.

| <b>Coefficientes</b>                      | <b>Higuchi</b> | <b>Korsmeyer - Peppas</b> | <b>Elovich</b>   |
|---|----------------|---------------------------|--|
| <b><math>R^2</math></b>                   | 0,3229         | 0,9322                    | 0,9904   |
| <b><math>K</math> (hora<sup>-1</sup>)</b> | 27,4380        | 58,0376                   | $\alpha= 2,9274$ (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) |
| <b><math>n</math></b>                     | -              | 0,1793                    | $\beta= 14,6310$ (g.g <sup>-1</sup> )                  |
| <b><math>t_{50\%}</math> (horas)</b>      | 3,38           | 0,44                      | 0,71   |
| <b><math>t_{80\%}</math> (horas)</b>      | 8,53           | 5,98                      | 5,54   |

Fonte: Autor.

A liberação de  $K^+$  atingiu  $69,86 \pm 2,05$  % logo nas primeiras duas horas e aproximou-se de 90% de liberação em apenas 6 horas.

As modelagens que apresentaram bons valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foram o Korsmeyer – Peppas e Elovich, com destaque para o último, cujo  $R^2$  foi de 0,99. O modelo de Higuchi não apresentou coeficiente de determinação confiável para análise crítica.

No modelo de Korsmeyer – Peppas, o valor da constante cinética  $K$  foi de 58,0376 hora<sup>-1</sup> e o expoente de liberação ( $n$ ) foi de 0,1793, se enquadrando no mecanismo de difusão de Fick, conforme a Tabela 4, pois  $n$  é menor que 0,45. Acredita-se que a água da solução percola o pellet, pois, após alguns minutos, é possível observar o aparecimento de pequenas bolhas saindo do pellet, isso indica que a água está entrando e ocupando o volume anteriormente preenchido por ar. À medida que a água percola no meio, solubiliza o KCl presente e o libera para o meio menos concentrado, ou seja, para a água, através de difusão.

No modelo de Elovich o parâmetro que expressa a taxa inicial de adsorção ( $\alpha$ ) apresentou um valor muito superior em relação, como veremos a seguir, aos outros estudos.

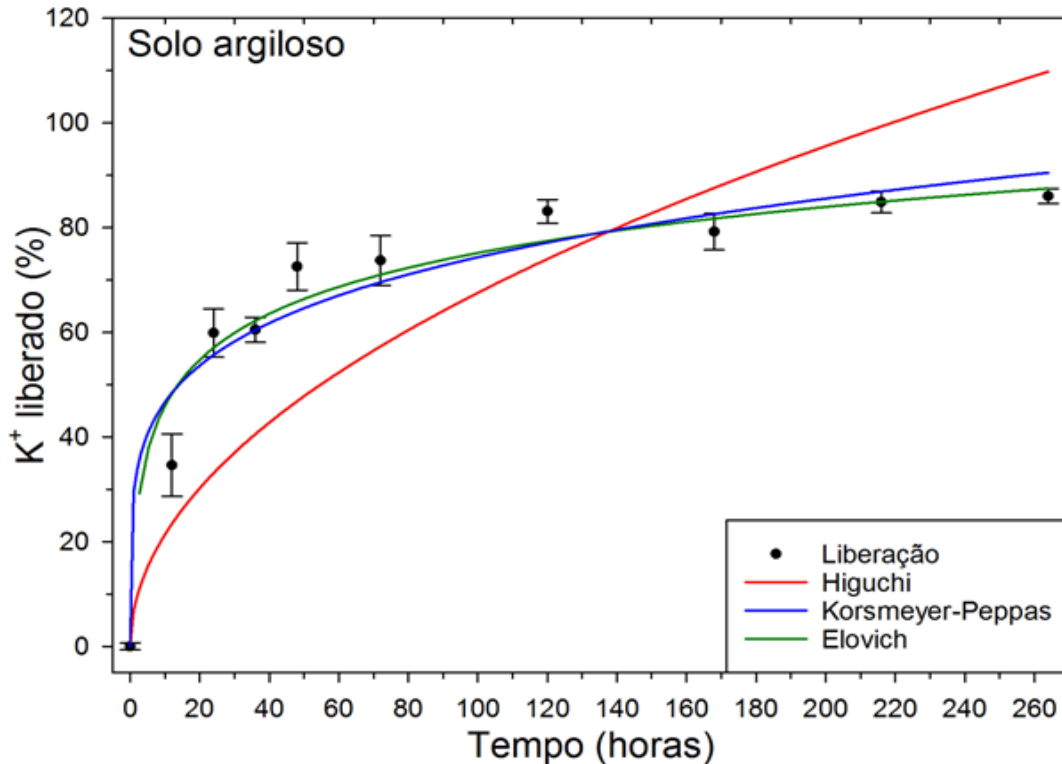
Os tempos de liberação  $t_{50\%}$  e  $t_{80\%}$  para Korsmeyer-Peppas e Elovich foram dentro do esperado no estudo.

#### **4.7. Liberação de $K^+$ em solo**

No estudo em solo, como já explicado na metodologia, obteve-se a liberação de nutrientes através da análise da parcela de nutrientes que ainda estava contida na matriz. Desse modo, avaliou-se a parcela liberada de fertilizante através da

diferença da quantidade conhecida de nutrientes adicionada ao BC menos a parcela ainda presente no pellet, depois de decorrido os tempos de experimento. A curva de liberação e as modelagens para a liberação de íons potássio em solo argiloso estão na Figura 25. Os valores de  $R^2$ , coeficientes dos modelos e os tempos de liberação para 50% ( $t_{50\%}$ ) e 80% ( $t_{80\%}$ ) estão na Tabela 9.

**Figura 25** – Liberação de  $K^+$  em solo argiloso através dos pellets contendo 10% de KCl em massa e modelagem através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 260 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 9** – Valores de  $R^2$  e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de íons potássio em solo argiloso.

| Coeficientes        | Higuchi | Korsmeyer - Peppas | Elovich   |
|---------------------|---------|--------------------|---|
| $R^2$               | 0,5356  | 0,9447             | 0,9966  |
| $K$ ( $hora^{-1}$ ) | 6,7573  | 29,2746            | $\alpha = 0,2862$ ( $g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ ) |
| $n$                 | -       | 0,2024             | $\beta = 12,6741$ ( $g \cdot g^{-1}$ )              |
| $t_{50\%}$ (horas)  | 55,58   | 13,21              | 13,70   |
| $t_{80\%}$ (horas)  | 139,57  | 142,93             | 146,60  |

Fonte: Autor.

Assim como no estudo em meio aquoso, nem todo o  $K^+$  adicionado foi liberado para o meio. A liberação após 120 horas atingiu o valor de  $82,1 \pm 2,26\%$ .

Como esperado, menos  $K^+$  foi liberado ao solo argiloso se comparado ao estudo em solução aquosa, devido, neste último, à facilidade de difusão e por não haver íons  $K^+$  na solução aquosa inicial.

Os modelos de Korsmeyer-Peppas e Elovich atingiram bons coeficientes de determinação, acima de 0,94 e 0,99 respectivamente. O modelo de Higuchi novamente não apresentou coeficiente de determinação confiável para análise.

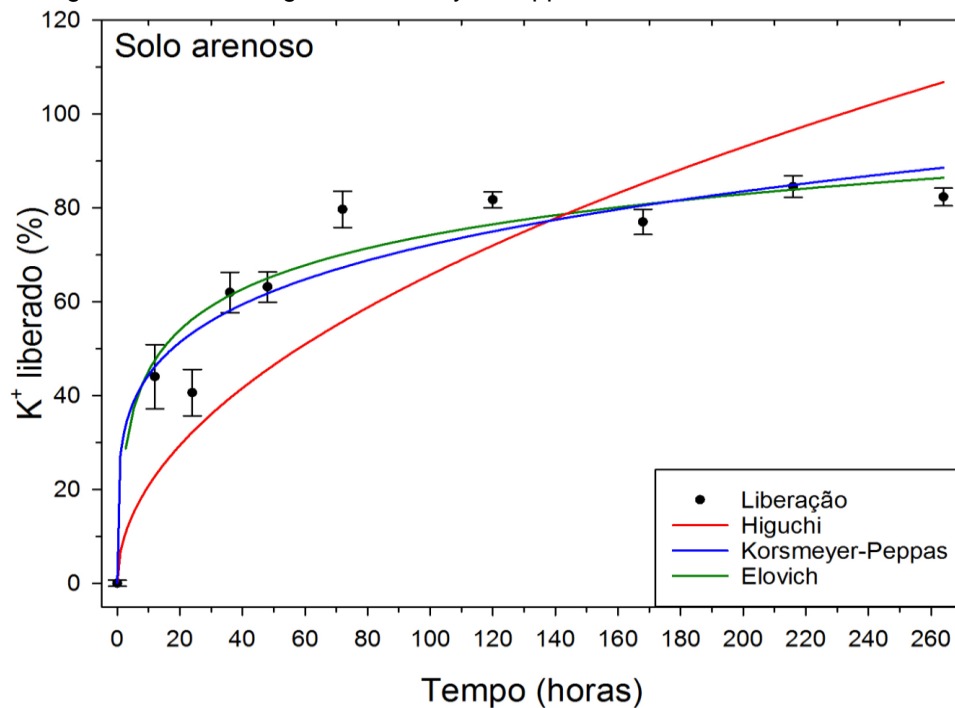
Para Korsmeyer-Peppas, o valor da constante  $K$ , igual a  $29,2746 \text{ hora}^{-1}$ , como esperado, menor que em solução aquosa. O expoente  $n$  foi de 0,2024, próximo ao valor encontrado no estudo anterior. Da mesma forma como o pellet em solução aquosa, o mecanismo de transporte se enquadrou no caso de difusão de Fick. A água ao ser adicionada nos vasos de estudo percola não só o solo como também o pellet, onde ocorre a solubilização do KCl e a difusão para o meio menos concentrado, o solo.

No modelo de Elovich notamos que o parâmetro  $\alpha$  foi cerca de dez vezes menor no estudo em solo em relação ao estudo anterior, em água. Já a constante de dessorção ( $\beta$ ) foi de  $12,6741 \text{ g.g}^{-1}$ .

Tanto o modelo de Korsmeyer-Peppas quanto o de Elovich apresentaram tempos de liberação  $t_{50\%}$  e  $t_{80\%}$  condizentes com o esperado e maiores que o estudo em solução aquosa.

A curva de liberação  $K^+$  e as modelagens cinéticas do estudo no solo arenoso estão na Figura 26. Os valores de  $R^2$ , coeficientes dos modelos e os tempos de liberação para 50% ( $t_{50\%}$ ) e 80% ( $t_{80\%}$ ) de íons potássio estão na Tabela 10.

**Figura 26**– Liberação de K<sup>+</sup> em solo arenoso através dos pellets contendo 10% de KCl em massa e modelagem através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 260 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 10** – Valores de R<sup>2</sup> e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de íons potássio em solo arenoso.

| Coeficientes             | Higuchi | Korsmeyer - Peppas | Elovich   |
|--------------------------|---------|--------------------|---|
| R <sup>2</sup>           | 0,5648  | 0,9370             | 0,9925  |
| K (hora <sup>-1</sup> )  | 6,5740  | 27,2782            | α= 0,2231 (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) |
| n                        | -       | 0,2112             | β= 13,0844 (g.g <sup>-1</sup> )                 |
| t <sub>50%</sub> (horas) | 58,15   | 17,69              | 15,68   |
| t <sub>80%</sub> (horas) | 149,62  | 161,31             | 154,71  |

Fonte: Autor.

Os resultados de liberação em solo arenoso foram muito próximos ao estudo em solo argiloso, atingiu-se, após 120 horas, 81,75 ± 1,72% de K<sup>+</sup> liberado. Novamente as modelagens mais confiáveis foram o de Korsmeyer-Peppas e, principalmente, o de Elovich.

Para Korsmeyer-Peppas, o valor do coeficiente *K* foi de 27,2782 hora<sup>-1</sup>, ou seja, uma constante de liberação igual ao do solo argiloso levando em conta os desvios desses parâmetros em ambos os estudos, e menor que em solução aquosa. O expoente *n* foi de 0,2112, novamente se enquadrando como difusão de Fick.

Para Elovich, os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  foram estatisticamente iguais nos dois solos.

Tanto o modelo de Korsmeyer-Peppas quanto o de Elovich apresentaram tempos de liberação  $t_{50\%}$  e  $t_{80\%}$  maiores, porém estatisticamente iguais ao estudo em solo argiloso.

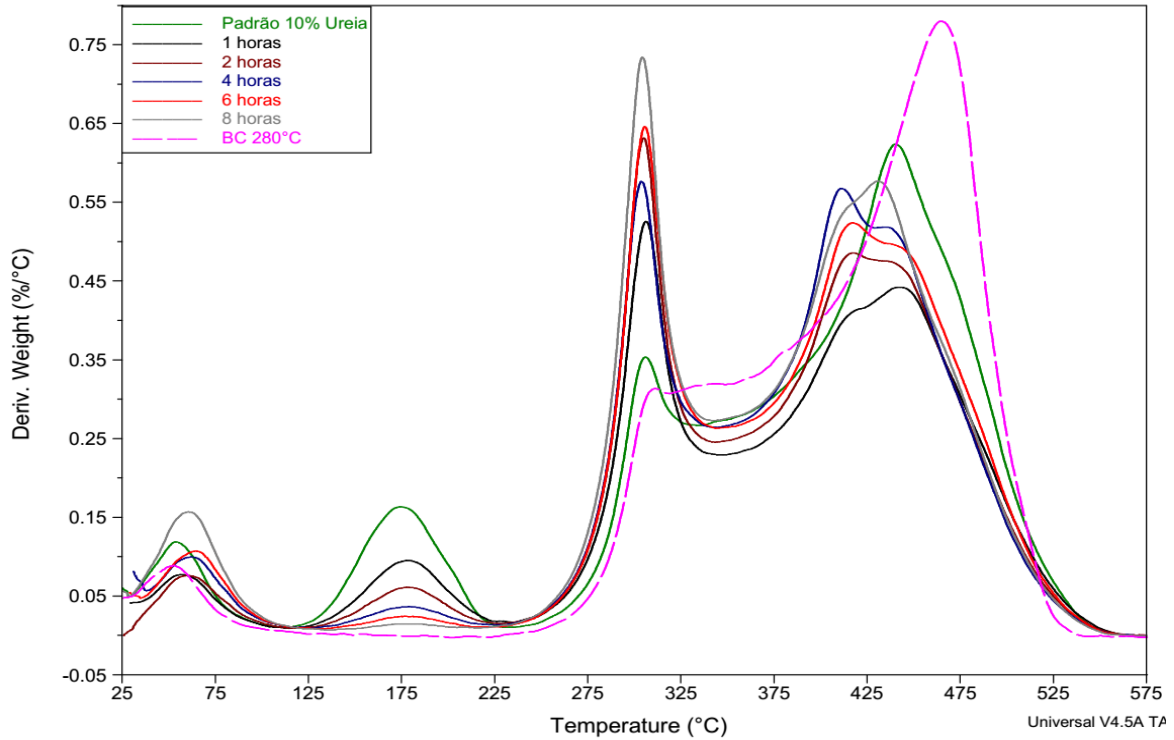
#### **4.8. Liberação de ureia em água**

Como descrito na metodologia, a quantificação da ureia presente nos pellets foi feita por Termogravimetria através da relação da área da banda de degradação da ureia. Isso foi exequível, pois a ureia apresenta uma banda de degradação entre 140°C e 240°C. Essa banda, com máximo em torno de 191°C, se deve a decomposição da molécula de biureto que se decompõe em ácido isociânico e amônia. O biureto é um subproduto da decomposição da ureia e é formado, em reações abaixo de 193°C, pela reação reversa da ureia com ácido isociânico dissolvido<sup>39</sup>. Como pode ser visto na DTG da Figura 10 e na DTG do estudo de liberação de ureia, Figura 27 a seguir, o BC produzido a 280°C não apresenta qualquer degradação nessa região, possibilitando assim a utilização dessa técnica para a quantificação da ureia restante nos pellets do presente estudo.

A Figura 27 apresenta a DTG do BC a 280°C (linha tracejada em rosa), do padrão utilizado para quantificar a presença de ureia (linha verde) e a DTG das amostras retiradas. Uma vista mais aproximada da região utilizada para quantificação está na Figura 28.

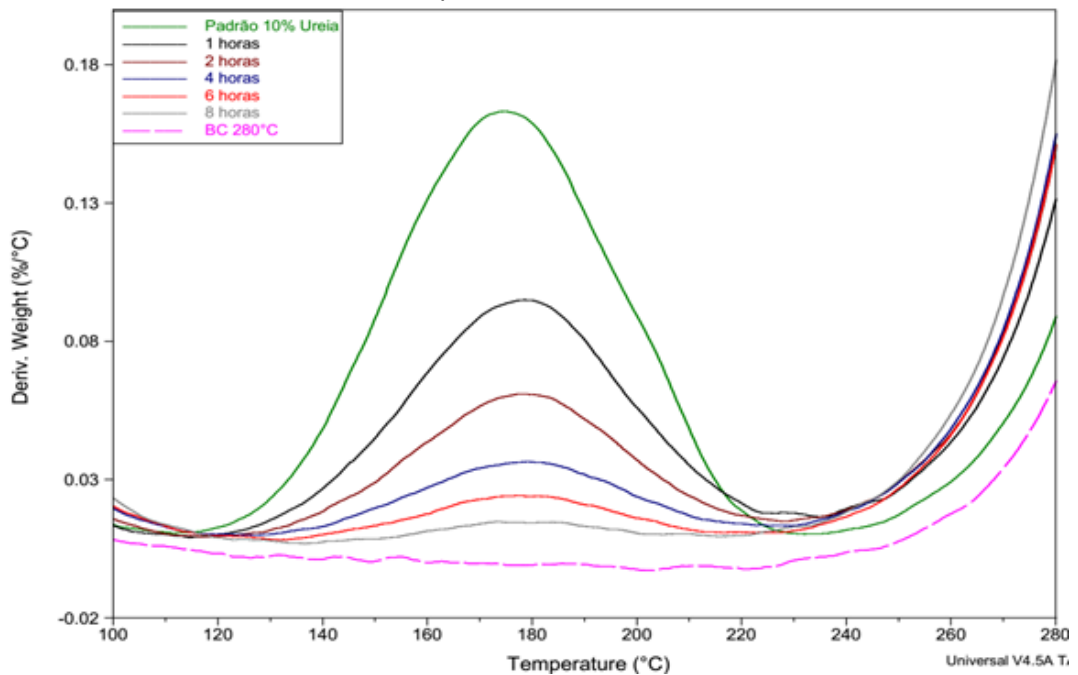
A integral para quantificação foi feita entre 115 a 230°C para todas as DTG. O valor da integral do Padrão 10% ureia foi considerado como 100% de ureia presente no pellet. A partir deste valor, fez-se a relação das integrais das amostras do estudo. O BC 280°C foi considerado como presença de ureia igual a 0%. O estudo foi feito em triplicata, porém, para a melhor visualização das figuras, considerou-se somente uma amostra aleatória para cada tempo.

**Figura 27** – DTG de 25 – 575°C do BC a 280°C, do padrão 10% ureia e das amostras retiradas em um período de 8 horas.



Fonte: Autor.

**Figura 28** – DTG de 100 – 280°C do BC a 280°C, do padrão 10% ureia e das amostras retiradas em um período de 8 horas.

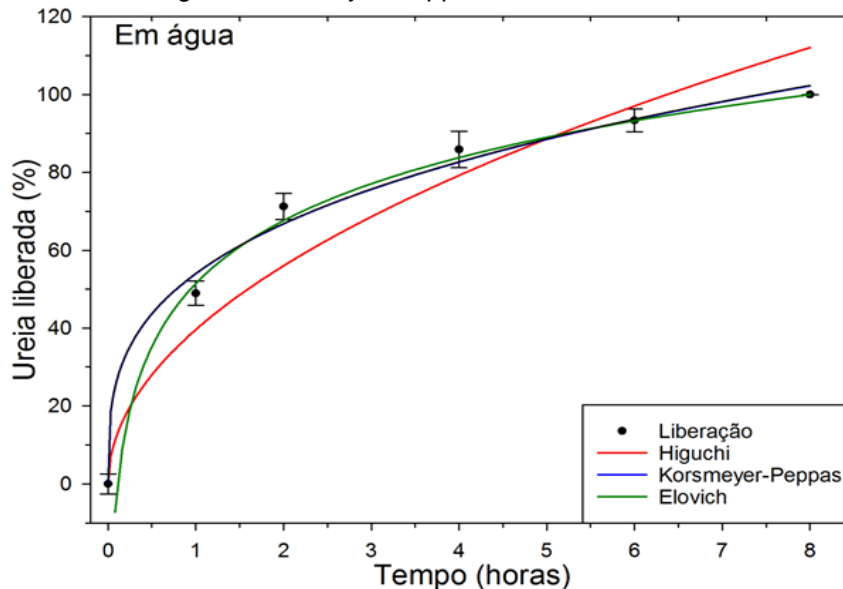


Fonte: Autor.

A perda de ureia dos pellets no estudo em água através dos pellets de BC 10% de ureia e as modelagens cinéticas via modelos de Higuchi, Korsmeyer-

Peppas e Elovich estão na Figura 29. Os valores de  $R^2$ , coeficientes dos modelos e os tempos de perda para 50% ( $t_{50\%}$ ) e 80% ( $t_{80\%}$ ) de ureia em água estão na Tabela 11.

**Figura 29** – Perda de ureia do pellet 10% de ureia em massa no estudo em água. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 8 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 11** – Valores de  $R^2$  e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de ureia em água.

| Coeficientes               | Higuchi | Korsmeyer - Peppas | Elovich   |
|----------------------------|---------|--------------------|---|
| $R^2$                      | 0,9253  | 0,9911             | 0,9986  |
| $K$ ( $\text{hora}^{-1}$ ) | 39,6216 | 54,0139            | $\alpha = 0,3891$ ( $\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) |
| $n$                        | -       | 0,3069             | $\beta = 23,3295$ ( $\text{g.g}^{-1}$ )               |
| $t_{50\%}$ (horas)         | 1,58    | 0,78               | 0,94  |
| $t_{80\%}$ (horas)         | 4,08    | 3,59               | 3,40  |

Fonte: Autor.

Observa-se que a perda de ureia no estudo foi de quase 100% após um período de 8 horas. Foi definido como perda e não liberação, pois é sabido pela literatura que a ureia em contato com a água sofre hidrólise. Uma vez ocorrida a hidrólise da ureia, vários processos regulam o destino do nitrogênio no solo, este pode ser liberado como amônia que poderá ser absorvido pelas culturas e partículas do solo ou volatilizado para a atmosfera<sup>43</sup>.

Os três modelos utilizados apresentaram bons coeficientes  $R^2$ , principalmente o de Korsmeyer-Peppas e Elovich. Para o modelo de Higuchi, a constante de

liberação ( $K$ ) foi de  $39,6216 \text{ hora}^{-1}$ . Para Korsmeyer-Peppas,  $K$  foi de  $54,0139 \text{ hora}^{-1}$  e o expoente  $n$  foi de  $0,3069$ , apesar de ser um valor consideravelmente maior se comparado a liberação de íons potássio ainda se enquadra no mecanismo de difusão de Fick. O maior valor do expoente  $n$  possivelmente se deve a hidrólise da ureia contribuir como um fator auxiliar na taxa de liberação, ou perda, da ureia contida no pellet.

Comparando-se as constantes  $\alpha$  e  $\beta$  do modelo de Elovich nos experimentos em água para a ureia e KCl, observamos que  $\alpha$  foi mais de sete vezes maior para o KCl, porém  $\beta$  foi maior no experimento da ureia.

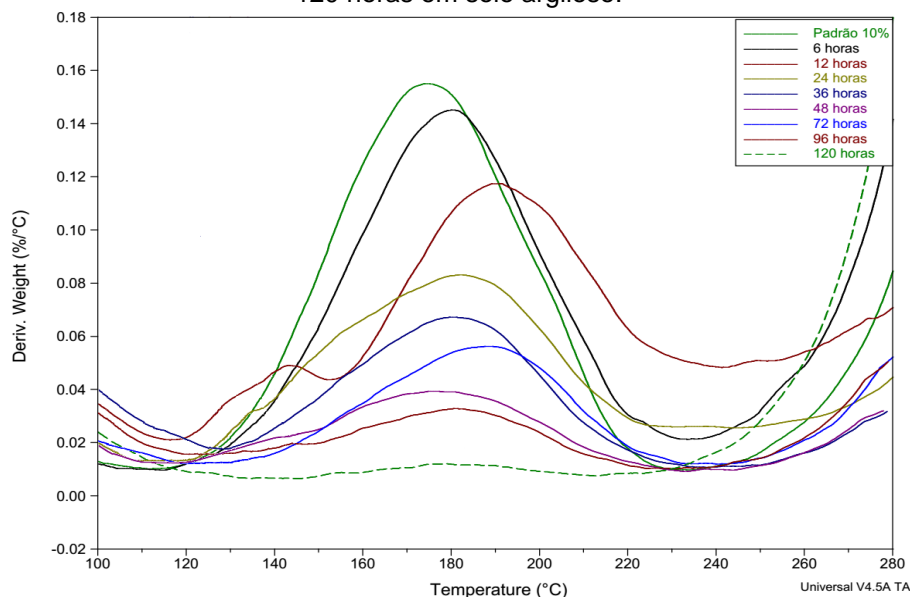
Os tempos de liberação  $t_{50\%}$  e  $t_{80\%}$  para Korsmeyer-Peppas e Elovich foram muito próximos e condizentes com o esperado.

#### 4.9. Liberação de ureia em solo

A Figura 30 apresenta a DTG do padrão utilizado para quantificar a presença de ureia e as DTG das amostras retiradas que estiveram presentes no solo argiloso em um intervalo de 120 horas.

A quantificação de ureia ainda presente nos pellets foi realizada da mesma maneira que no estudo em água. A integral para quantificação foi feita entre  $115$  a  $230^\circ\text{C}$  para todas as DTG. O estudo foi feito em triplicata, porém para a melhor visualização das figuras considerou-se somente uma amostra aleatória para cada tempo.

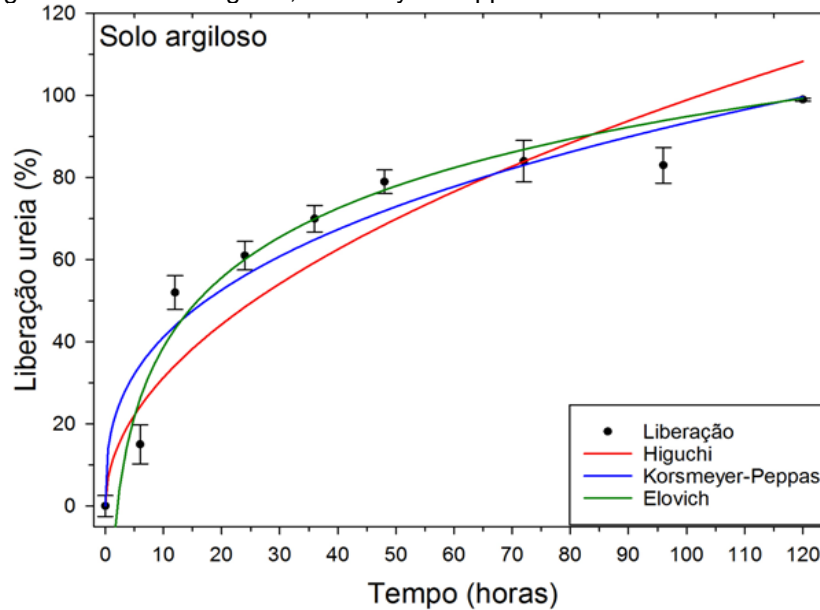
**Figura 30** – DTG de  $100 - 280^\circ\text{C}$  do padrão 10% ureia e das amostras retiradas em um período de 120 horas em solo argiloso.



Fonte: Autor.

A perda de ureia dos pellets no estudo em solo argiloso através dos pellets de BC 10% de ureia e as modelagens cinéticas estão na Figura 31. Os valores de  $R^2$ , coeficientes dos modelos e os tempos de perda para 50% ( $t_{50\%}$ ) e 80% ( $t_{80\%}$ ) de ureia em solo argiloso estão na Tabela 12.

**Figura 31** – Perda de ureia do pellet 10% de ureia em massa no estudo em solo argiloso. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 120 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 12** – Valores de  $R^2$  e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de ureia em solo argiloso.

| Coeficientes               | Higuchi | Korsmeyer - Peppas | Elovich   |
|----------------------------|---------|--------------------|---|
| $R^2$                      | 0,8791  | 0,9293             | 0,9905  |
| $K$ ( $\text{hora}^{-1}$ ) | 9,8877  | 18,1191            | $\alpha = 0,0200$ ( $\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) |
| $n$                        | -       | 0,3560             | $\beta = 24,3806$ ( $\text{g.g}^{-1}$ )               |
| $t_{50\%}$ (horas)         | 25,38   | 17,46              | 15,89   |
| $t_{80\%}$ (horas)         | 65,31   | 64,09              | 54,36   |

Fonte: Autor.

Os modelos de Higuchi e Korsmeyer-Peppas não foram tão satisfatórios como no ensaio anterior. Para Higuchi a constante de liberação ( $K$ ) foi de  $9,8877 \text{ hora}^{-1}$ , para Korsmeyer-Peppas, o valor de  $K$  foi  $18,1191 \text{ hora}^{-1}$  e o expoente  $n$  foi de  $0,3560$ , se enquadrando como difusão de Fick. Novamente o expoente, ao se comparar os estudos do KCl e ureia em solo argiloso, foi maior para a ureia em

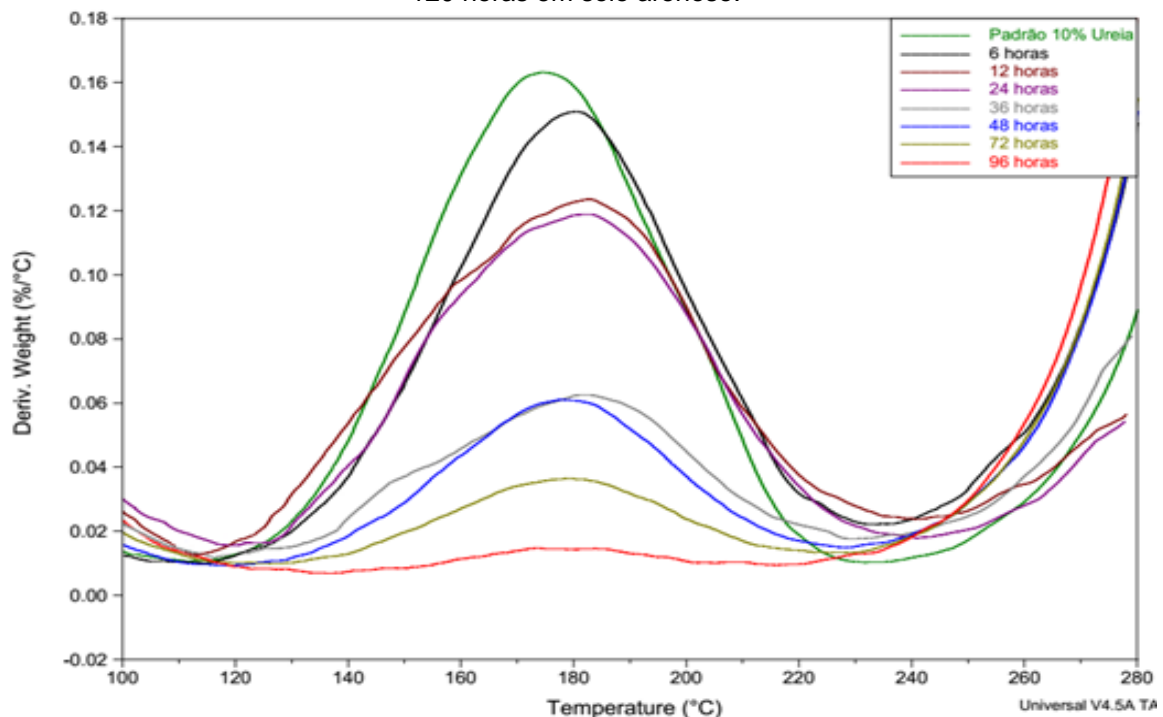
relação ao estudo do KCl, como já explicado anteriormente, acredita-se que a taxa de hidrólise da ureia contribua para o aumento de  $n$ .

Dentre os modelos, o de Elovich apresentou o melhor  $R^2$ . Sendo notável o baixo valor de  $\alpha$  obtido ( $0,02 \text{ g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ). Já o valor de  $\beta$  foi igual ao estudo em água e levemente inferior ao ensaio a seguir, solo arenoso. Sendo que, para todos os experimentos utilizando fertilizante ureia, essa constante foi superior ao fertilizante de potássio.

A Figura 32 apresenta a DTG do padrão utilizado para quantificar a presença de ureia e a DTG das amostras retiradas que estiveram presentes no solo arenoso em um intervalo de 120 horas.

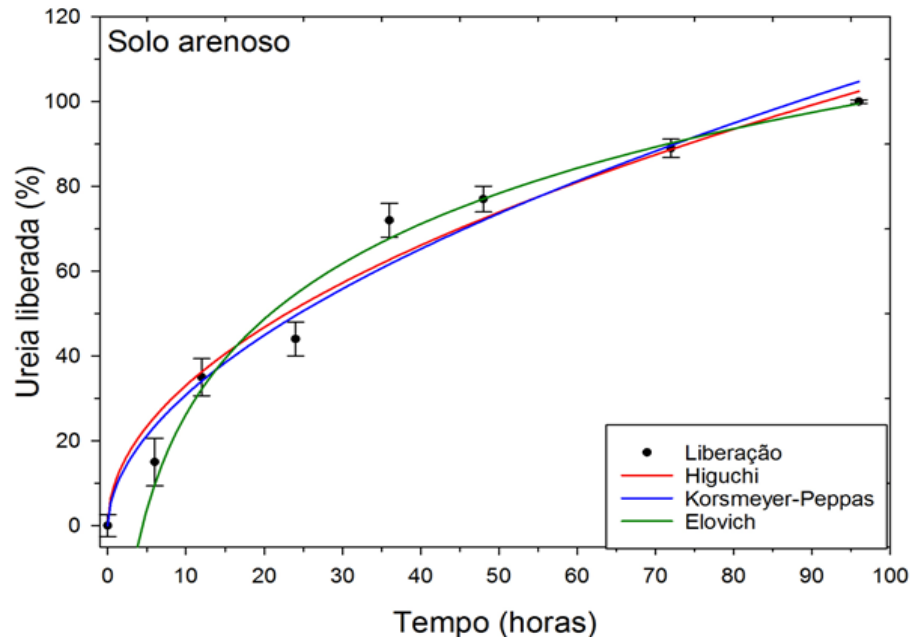
A perda de ureia através dos pellets de BC 10% de ureia e as modelagens cinéticas do estudo em solo arenoso estão na Figura 33. Os valores de  $R^2$ , coeficientes dos modelos e os tempos de perda para 50% ( $t_{50\%}$ ) e 80% ( $t_{80\%}$ ) de ureia em solo arenoso estão na Tabela 13.

**Figura 32** – DTG de 100 – 280°C do padrão 10% ureia e das amostras retiradas em um período de 120 horas em solo arenoso.



Fonte: Autor.

**Figura 33** – Perda de ureia do pellet 10% de ureia em massa no estudo em solo arenoso. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 120 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 13** – Valores de  $R^2$  e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de ureia em solo arenoso.

| Coeficientes               | Higuchi | Korsmeyer – Peppas | Elovich  |
|----------------------------|---------|--------------------|--|
| $R^2$                      | 0,9693  | 0,9717             | 0,9940   |
| $K$ ( $\text{hora}^{-1}$ ) | 10,4558 | 8,8868             | $\alpha = 0,0069$ ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) |
| $n$                        | -       | 0,5405             | $\beta = 32,4066$ ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )                     |
| $t_{50\%}$ (horas)         | 22,71   | 24,60              | 20,81  |
| $t_{80\%}$ (horas)         | 58,62   | 58,19              | 52,56  |

Fonte: Autor.

Todos os modelos utilizados apresentaram bons coeficientes de determinação. Para o modelo de Higuchi a constante de liberação ( $K$ ) foi igual a  $10,4558 \text{ hora}^{-1}$ . Para Korsmeyer-Peppas,  $K$  foi de  $8,8868 \text{ hora}^{-1}$ . Neste estudo, o expoente  $n$  apresentou um valor igual a  $0,5405$ , acima dos anteriores, correspondendo ao mecanismo de transporte não-Fickiano, onde há uma combinação de difusão e de fenômenos relacionados ao intumescimento da matriz.

A percolação da água no solo e nos pellets, assim como o mecanismo de difusão já foi explicado anteriormente. Já o intumescimento da matriz se deve pela entrada de água nos poros do pellet de BC que reorganiza as cadeias e fibras ali existentes. Também pode ocorrer, porém não foi notório em estudos anteriores, a interação entre os grupos químicos do BC com a água, esta interação, como

observado para temperaturas de tratamentos abaixo de 240°C, no estudo de resistência dos pellets em água (item 4.1), promove o intumescimento do pellet. Assim, acredita-se que esses maiores valores do expoente  $n$  para o estudo em ureia, comparando com o estudo de liberação de  $K^+$ , não se deve unicamente ao intumescimento da matriz, pois este coeficiente em estudos anteriores ficou bem abaixo de 0,45, mas ao fato de inúmeros processos de hidrólise que ocorrem com a ureia, contribuindo dessa forma como um mecanismo auxiliar de perda da ureia contido nos pellets.

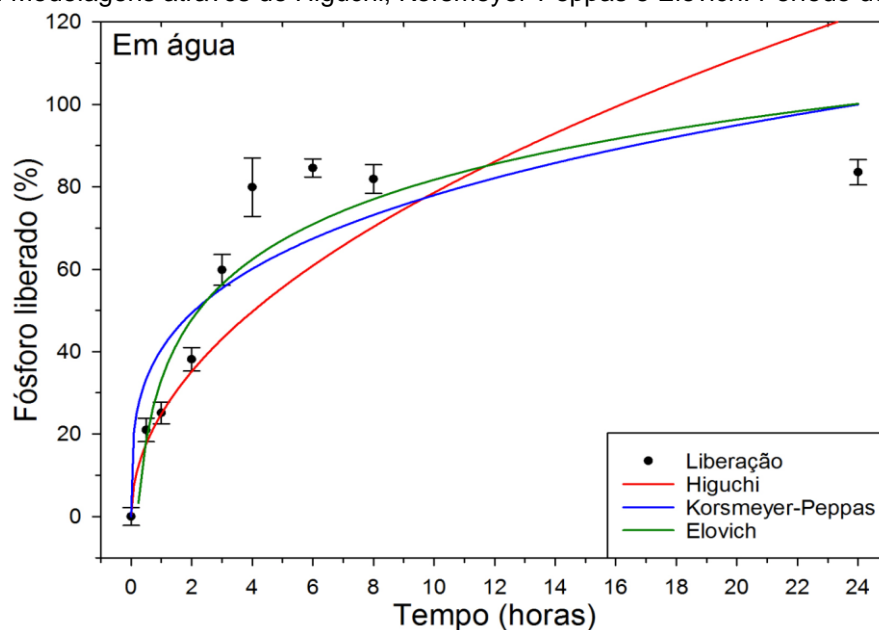
Para Elovich, a constante  $\alpha$  foi muito menor em comparação ao KCl no mesmo meio, solo arenoso. A constante  $\beta$ , para a ureia, apresentou um aumento estatisticamente considerável em solo arenoso em comparação com o argiloso.

Os tempos de liberação  $t_{50\%}$  e  $t_{80\%}$  para os três modelos foram muito próximos e dentro do esperado.

#### 4.10. Liberação de fosfato em água.

A liberação de íons fosfato para o estudo em água através dos pellets de BC +10% de fosfato de diamônio em massa, assim como as modelagens cinéticas estão na Figura 34. Os valores de  $R^2$ , coeficientes dos modelos e os tempos de liberação para 50% ( $t_{50\%}$ ) e 80% ( $t_{80\%}$ ) de liberação de fosfato em água estão na Tabela 14.

**Figura 34** – Liberação de fosfato dos pellets BC +10% de fosfato de diamônio em massa no estudo em água. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 24 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 14** – Valores de  $R^2$  e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de fosfato em água.

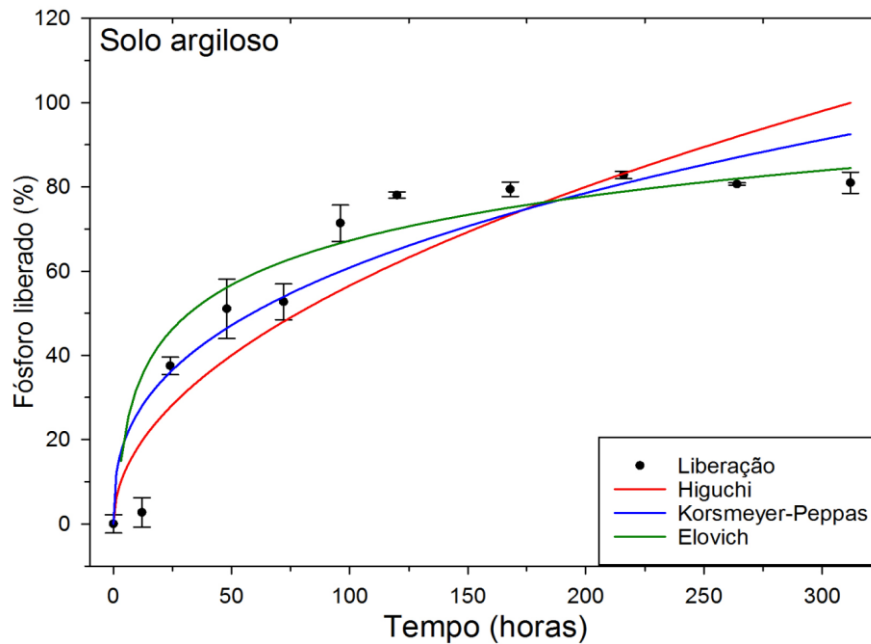
| <b>Coeficientes</b>                       | <b>Higuchi</b> | <b>Korsmeyer - Peppas</b> | <b>Elovich</b>  |
|---|----------------|---------------------------|---|
| <b><math>R^2</math></b>                   | 0,5968         | 0,8127                    | 0,9068  |
| <b><math>K</math> (hora<sup>-1</sup>)</b> | 24,8550        | 40,5300                   | $\alpha = 0,2287$ (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) |
| <b>n</b>                                  | -              | 0,2842                    | $\beta = 21,0821$ (g.g <sup>-1</sup> )                  |
| <b><math>t_{50\%}</math> (horas)</b>      | 4,06           | 2,04                      | 2,22  |
| <b><math>t_{80\%}</math> (horas)</b>      | 10,35          | 10,93                     | 9,23  |

**Fonte:** Autor.

Somente o modelo de Elovich apresentou um coeficiente de determinação acima de 0,90. Para todos os estudos de fosfato os valores de  $R^2$  foram menores que nos estudos anteriores sob as mesmas condições. Uma possível explicação para estes desvios pode ser encontrada em Lehmann, J.; Joseph, S., 2009, estes afirmam que a solubilidade do fosfato é regulada, no BC, por sua interação com  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , onde formam-se fosfatos desses metais altamente insolúveis, inibindo assim sua liberação para o meio. Pode ocorrer também a ação de moléculas orgânicas funcionando como quelatos de outros íons metálicos que precipitam o P, visto que várias moléculas orgânicas podem ser sorvidas pelo BC<sup>7</sup>.

A liberação de íons fosfato para o estudo em solo argiloso e as modelagens cinéticas estão na Figura 35 a seguir. Os valores de  $R^2$ , coeficientes dos modelos e os tempos de liberação para 50% ( $t_{50\%}$ ) e 80% ( $t_{80\%}$ ) de fosfato em solo argiloso estão na Tabela 15.

**Figura 35** – Liberação de fosfato dos pellets BC +10% de fosfato de diamônio em massa no estudo em solo argiloso. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 312 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 15** – Valores de  $R^2$  e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de fosfato em solo argiloso.

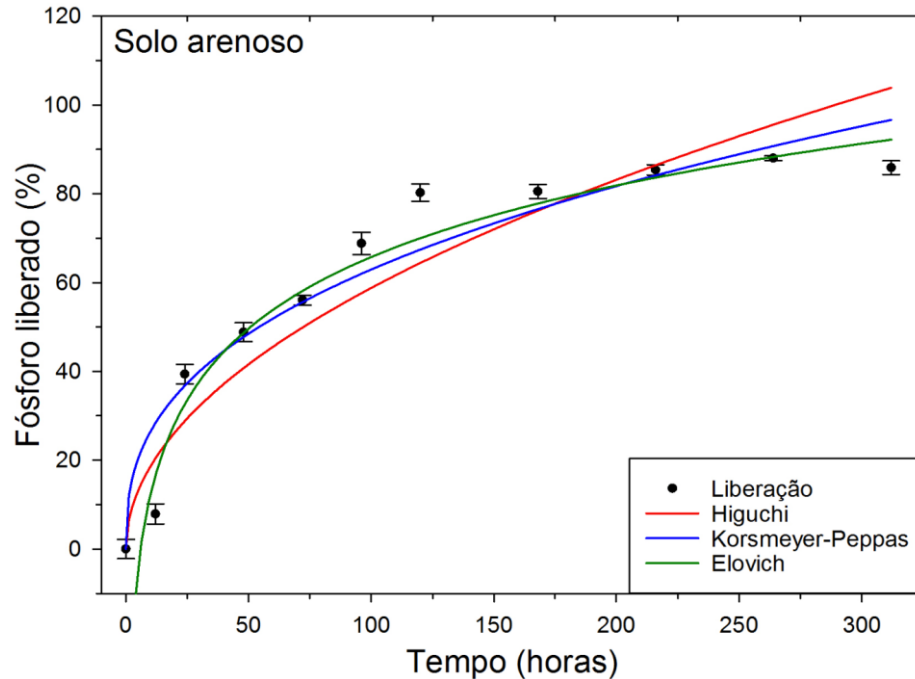
| <b>Coefficientes</b>                      | <b>Higuchi</b> | <b>Korsmeyer - Peppas</b> | <b>Elovich</b>  |
|---|----------------|---------------------------|---|
| <b><math>R^2</math></b>                   | 0,8251         | 0,8680                    | 0,8683  |
| <b><math>K</math> (hora<sup>-1</sup>)</b> | 5,6582         | 11,1770                   | $\alpha = 0,0564$ (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) |
| <b>n</b>                                  | -              | 0,3680                    | $\beta = 15,1270$ (g.g <sup>-1</sup> )                  |
| <b><math>t_{50\%}</math> (horas)</b>      | 79,25          | 58,28                     | 31,92   |
| <b><math>t_{80\%}</math> (horas)</b>      | 197,77         | 208,18                    | 232,20  |

Fonte: Autor.

O estudo de liberação de fosfato em solo argiloso foi o que apresentou os menores coeficientes de determinação para todos os modelos utilizados. Provavelmente devido à grande presença de P já disponível no solo argiloso, segundo laudo do solo (item 4.5), 40ppm. A presença dessa quantidade de P, além das interações do fosfato com os minerais já presentes no BC explicado anteriormente, provocaram reações paralelas à liberação de fosfato que desajustaram os modelos. Estas modelagens então não foram analisadas criticamente devido aos valores não tão confiáveis de  $R^2$ , modelos, que apresentem melhores coeficientes  $R^2$  e que levem em conta essas reações paralelas para comparações e interpretações mais fidedignas, devem ser estudados a posteriori.

A liberação de íons fosfato para o estudo em solo arenoso e as modelagens cinéticas estão na Figura 36. Os valores de  $R^2$ , coeficientes dos modelos e os tempos de liberação para 50% ( $t_{50\%}$ ) e 80% ( $t_{80\%}$ ) de fosfato estão na Tabela 16.

**Figura 36**– Liberação de fosfato dos pellets BC+10% de fosfato de diamônio em massa no estudo em solo arenoso. Modelagens através de Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Elovich. Período de 312 horas.



Fonte: Autor.

**Tabela 16** – Valores de  $R^2$  e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para o estudo de liberação de fosfato em solo arenoso.

| Coeficientes               | Higuchi | Korsmeyer - Peppas | Elovich  |
|----------------------------|---------|--------------------|--|
| $R^2$                      | 0,8836  | 0,9212             | 0,9748   |
| $K$ ( $\text{hora}^{-1}$ ) | 5,8811  | 11,1109            | $\alpha = 0,0073$ ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) |
| $n$                        | -       | 0,3767             | $\beta = 23,2256$ ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )                     |
| $t_{50\%}$ (horas)         | 72,30   | 55,83              | 50,66  |
| $t_{80\%}$ (horas)         | 186,13  | 186,88             | 184,41   |

Fonte: Autor.

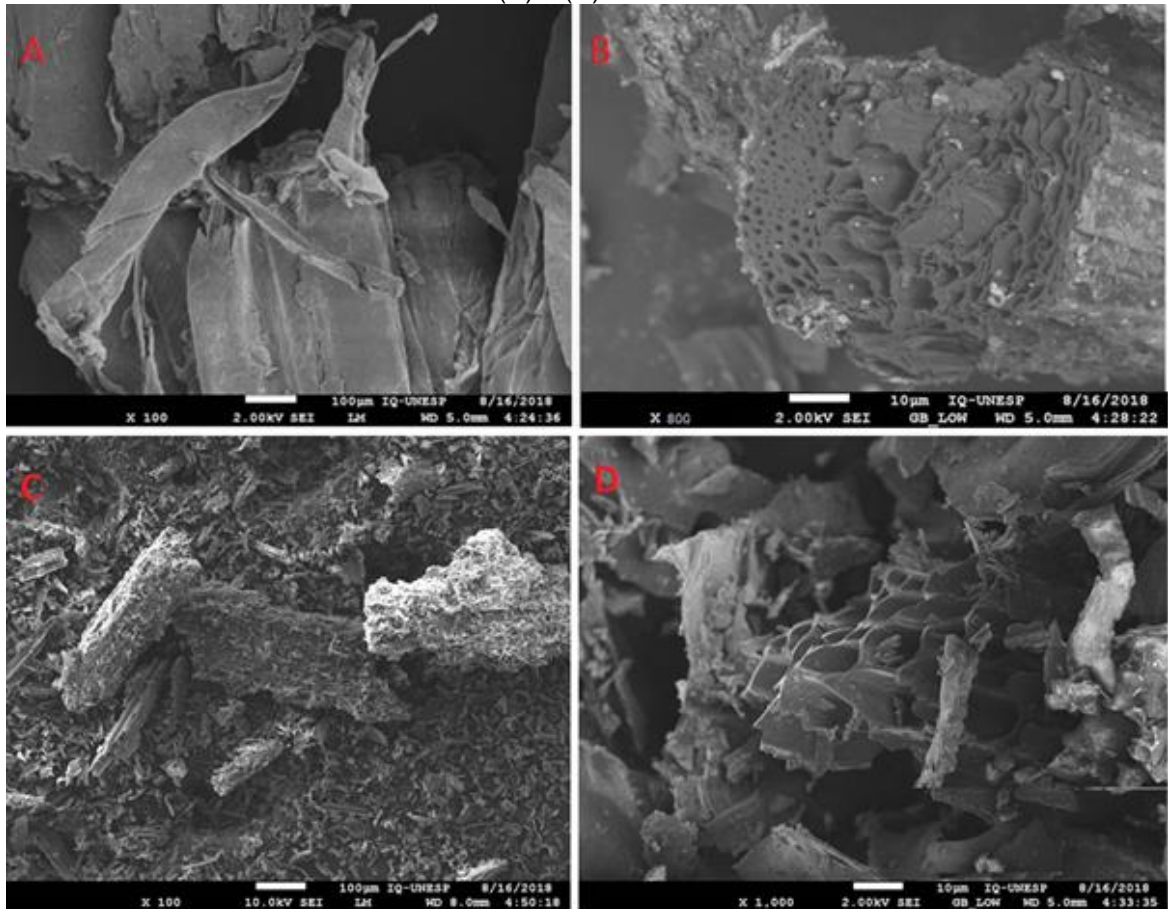
Os modelos de Korsmeyer–Peppas e Elovich apresentaram coeficientes  $R^2$  acima de 0,92 e acima de 0,97 respectivamente. Para Korsmeyer-Peppas, a constante de liberação ( $K$ ) foi de 11,1109, igual ao do solo argiloso e menor, como esperado, que em água. Os valores dos expoentes  $n$  se enquadraram como mecanismo de difusão de Fick em todos os estudos de liberação de fosfato. Para os solos, os valores de  $n$  foram em torno de 0,37, consideravelmente maiores que o do estudo em água que foi de 0,2842, possivelmente, este desvio para maiores valores

nos estudos em solos é consequência do meio bem mais complexo, possibilitando diversas reações de associação do fosfato liberado com minerais presentes tanto no solo como no BC.

#### **4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Quando a biomassa é torrefada sua porosidade e friabilidade aumenta com o aumento da temperatura. As micrografias realizadas por MEV para o bagaço de cana-de-açúcar triturado *in natura* e para o biocarvão T280 estão na Figura 37. Foi observada que as estruturas microscópicas do material *in natura* não possuem nenhuma estrutura complexa de poros, constituindo-se, em sua grande parte, de massa vegetal densa. Porém, microestruturas como da Figura 37B, com certa porosidade, podem ser encontradas no material cru. As imagens obtidas do material *in natura* serviram para comparar a microestrutura na amostra de biocarvão T280. Como já é conhecido na literatura, a complexa heterogeneidade de cada biomassa e as variáveis durante o tratamento térmico ocasionam características e microambientes singulares para cada biocarvão<sup>3,7</sup>.

**Figura 37** – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. (A) e (B) bagaço de cana-de-açúcar triturado. (C) e (D) biocarvão T280



Fonte: Autor

O biocarvão T280 apresentou diversas estruturas semelhantes à da Figura 37D, essa estrutura porosa e friável é devido a liberação dos componentes voláteis e gases leves ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) pela decomposição da hemicelulose na biomassa de origem. Com a perda desses compostos há formação de poros, estes podem ser divididos entre macro, meso e microporos conforme seu diâmetro, estes ocasionam o aumento da área de superfície do biocarvão. Devido a porosidade, portanto, aumento da área superficial, gera ao solo tratado com biocarvão características como: maior retenção de água, sítios reativos para adsorção química e habitats favoráveis para a microbiota do solo, as quais influenciam favoravelmente na fertilidade do mesmo<sup>7</sup>.

## 5. CONCLUSÃO

Os pellets de fertilizantes (N,P,K), incorporados em biocarvão, apresentaram características de fertilizantes de liberação lenta. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos modelos de Korsmeyer-Peppas e Elovich foram considerados bons, principalmente para os estudos dos fertilizantes KCl e ureia. Assim, a liberação dos nutrientes pode ser relativamente prevista nas condições utilizadas. Para a liberação do fosfato, é necessário encontrar modelos que considerem as diferentes reações que ocorrem no processo, como a imobilização dos íons fosfatos pelo biocarvão. Outros estudos ainda devem ser realizados para corroborar os resultados obtidos e averiguar novos parâmetros de produção do fertilizante como exemplo: volume e formato do pellet, razão biocarvão/ fertilizante e até diferentes biomassas.

## REFERÊNCIAS

1. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **The state of world's land and water resources for food and agriculture**. Roma: FAO, 2011.
2. SEMPEHO S. I. *et al.* *Meticulous* overview on the controlled release fertilizers. **Advances in Chemistry**, v. 2014, p. 1-16, Aug. 2014.
3. RESEARCH AND MARKETS. **Global controlled release fertilizer market - growth, trends and forecasts 2017 – 2022**. Report, June 2017.
4. TRENKEL, M. E. **Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers**: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. 2nd ed. Paris: IFA, 2010.
5. AZEEM, B. *et al.* Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, n. 1, p. 11-21, May 2014.
6. PURNOMO C.W. *et al.* Slow release fertilizer preparation from sugar cane industrial waste. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 275–280. 2018.
7. LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009.
8. NOVOTNY, E.H *et al.* Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.
9. WEBER, K., QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240-261. Apr. 2018.
10. YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, Jan. 2007.
11. KAVITHA B. *et al.* Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 227. p. 146-154. July 2018.
12. SALTON J. C. *et al.* Agregação e estabilidade de agregados do solo em sistemas agropecuários em mato grosso do sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 11-21, out. 2008.
13. Li, M. *et al.* Soil N transformation and microbial community structure as affected by adding biochar to a paddy soil of subtropical China. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 15, n. 1, p. 209 – 219, 2016.
14. Li, G. *et al.* Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 348, p. 100–108, Apr. 2018.
15. ALVAREZ-CAMPOS, O. *et al.* Biochar and mill ash improve yields of sugarcane on a sand soil in Florida. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 253, p. 122-103, May 2018.
16. LUSIBA, S.; ODHIAMBO, J.; OGOLA, J. Growth, yield and water use efficiency of chickpea (*cicer arietinum*): response to biochar and phosphorus fertilizer application. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, p. 819–833, Dec. 2017.
17. ABBAS, A. *et al.* Effect of biochar-amended urea on nitrogen economy of soil for improving the growth and yield of wheat (*triticum aestivum* L.) under field condition. **Journal of Plant Nutrition**, v. 40, p. 2303–2311, Oct. 2017.
18. AHMAD, M. *et al.* Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*zea mays* L.) plants. **Chemosphere**, v. 194, p. 327–339, Mar. 2018.

19. WANG, M. *et al.* Effect of KOH-enhanced biochar on increasing soil plant-available silicon. **Geoderma**, v. 321, p. 22–31, July 2018.
20. BENTO, L. R. *et al.* Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. **Geoderma**, v. 334, p. 24-32, Jan. 2019.
21. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATISTICS. **Crops**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em: 7 out. 2018.
22. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra 2017/2018**: primeiro levantamento abril/2017. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 21 nov. 2019.
23. ESTEVES, P.J. **Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído em reator piloto aquecido por vapor direto**. 2011. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.
24. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **A Geografia da cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro: IBGE, 2017.
25. ERNESTO, V. A. R. T. **Caracterização térmica do bagaço da cana-de-açúcar visando aproveitamento energético**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
26. REDE INTERUNIVERSITÁRIA PARA O DESENVOLVIMENTO DO SETOR SUCROALCOOLEIRO. **Catálogo nacional de variedades “RB” de cana-de-açúcar**. Curitiba: RIDESA, 2010.
27. MATSUOKA, S. *et al.* Variedades superprecoces da cana-de-açúcar. **Revista Álcool & Açúcar**, n. 78, p. , fev./mar. 1995.
28. TORQUATO, L. D. M. *et al.* New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO<sub>2</sub> atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 1, p. 1-14, Apr. 2017.
29. DA RÓZ, A. L. *et al.* Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 8, p. 810–814, jul. 2015.
30. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.
31. LABORATÓRIO NACIONAL AGROPECUÁRIO. **Determinação colorimétrica de fósforo total em produtos de origem animal**. Porto Alegre: LANAGRO, 2014. Método de Ensaio – MET: POA/SLAV/31/02/01.
32. SUVAKANTA, D. *et al.* Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. **Acta Poloniae Pharmaceutica. Drug Research**, v. 67, n. 3, p. 217- 223, June 2010.
33. LOPES, C. M.; LOBO, J. M.; COSTA, S. P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrófilos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 41, n. 2, p. abr./jun. 2005. (PROCURAR PAGINA)
34. DEBRASSI, A. *et al.* Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, mar. 2011.
35. CRAVEN, J. M. *et al.* Hydrophobic coatings for moisture stable wood pellets. **Biomass and Bioenergy**, v. 80, p. 278-285, Sept. 2015.
36. SANTOS, M. L. dos *et al.* Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v.34, n.3, p. 507-511, jan. 2011.

37. GRANADOS, D. A. *et al.* Study of reactivity reduction in sugarcane bagasse as consequence of a torrefaction process. **Energy**, v. 139, p. 818-827, Nov. 2017.
38. XU, F. *et al.* Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. **Applied Energy**, v.104, p. 801–809, Jan. 2013.
39. XIAOLI, L. *et al.* Determination of hemicellulose, cellulose and lignin in moso bamboo by near infrared spectroscopy. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1-11, Nov. 2015.
40. IBRAHIM, R. H. H *et al.* A. Physicochemical characterisation of torrefied biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 21-30, May 2012.
41. PIASEK Z.; URBANSKI T. The infra-red absorption spectrum and structure of urea. **Bulletin de L'academie Polonaise des Sciences**. Série des Sciences Chimiques. v. 10, n. 3, p. 7-12, 1962.
42. SOARES, A. F.; SILVA, J.S.V. **Uniformização da legenda de solos do Brasil ao milionésimo**. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2005. (Documentos/Embrapa Informática Agropecuária, v.49).
43. CASTALDELLI, G. *et al.* Soil type and microclimatic conditions as drivers of urea transformation kinetics in maize plots. **Catena**, v. 166, p. 200–208, July 2018.