

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

ALISSON MARCOS FOGAÇA

PIRÓLISE ORIENTADA DE LODO DE ESGOTO PARA APLICAÇÃO EM SOLOS
AGRÍCOLAS

PONTA GROSSA
2023

ALISSON MARCOS FOGAÇA

PIRÓLISE ORIENTADA DE LODO DE ESGOTO PARA APLICAÇÃO EM SOLOS
AGRÍCOLAS

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutor em Agronomia na Universidade Estadual de
Ponta Grossa, Área de concentração Ciência do
Solo e Recursos Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Augusto Agnellos
Barbosa

PONTA GROSSA

2023

F655 Fogaça, Alisson Marcos
Pirólise orientada de lodo de esgoto para aplicação em solos agrícolas /
Alisson Marcos Fogaça. Ponta Grossa, 2023.
87 f.

Tese (Doutorado em Agronomia - Área de Concentração: Ciência do Solo e
Recursos Ambientais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Augusto Agnellos Barbosa.

1. Termoconversão. 2. Resíduos. 3. Valorização. 4. Disponibilidade hídrica.
5. Química de superfície. I. Barbosa, Eduardo Augusto Agnellos. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Ciência do Solo e Recursos Ambientais. III.T.

CDD: 628.4




CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título da Tese: “Pirólise orientada de lodo de esgoto para aplicação em solos agrícolas.”

Nome: **Alisson Marcos Fogaça**

Orientador: **Prof. Dr. Eduardo Augusto Agnellos Barbosa**


Aprovado pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO AUGUSTO AGNELLOS BARBOSA**
Data: 24/08/2023 14:31:05-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>


Prof. Dr. Eduardo Augusto Agnellos Barbosa

Documento assinado digitalmente
 **ARIANE LENTICE DE PAULA**
Data: 24/08/2023 16:34:24-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dra. Ariane Lentice de Paula

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS ANDRE STUEPP**
Data: 24/08/2023 18:27:07-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Carlos André Stuepp

Documento assinado digitalmente
 **CICERO CELIO DE FIGUEIREDO**
Data: 25/08/2023 12:06:38-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo

Documento assinado digitalmente
 **LEONIDAS CARRIJO AZEVEDO MELO**
Data: 24/08/2023 21:42:58-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Mello

Ponta Grossa, 23 de agosto de 2023.

Dedico à minha família e a todos aqueles que no silêncio de seus laboratórios acreditam que seu trabalho possa fazer diferença.

AGRADECIMENTOS

Manifesto agradecimento a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente no suporte profissional para que este trabalho fosse concluído. Gostaria de dedicar agradecimento especial ao prof. Dr. Eduardo Augusto Agnellos Barbosa, Eng. Agr. André Silva, Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Dr^a. Joelda Danta, Me. Bruno Fonseca Silva, Dr^a. Elvia Leal e Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo que não hesitaram em prestar suporte na realização das análises desta pesquisa.

Presto agradecimento ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, aos laboratórios LabFisSol, LabFert e C-LABMU da UEPG, Laboratório de Mineralogia da UFPR, CA da UTFPR, DPS da UFV, LabSMAC da UFCG, a Fazenda Pinheiro, a SANEPAR e qualquer outra instituição ou setor que em longo ou curto período cedeu espaço e equipamentos para possibilitar este estudo.

Agradeço à Fundação Agrisus pelo financiamento do projeto PA 2974/20, ao SEBRAE pelo financiamento do projeto 29083-60 e a CAPES pela concessão da bolsa sob o financiamento 001.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pelos recursos físicos, educacionais e humanos.

Finalizo agradecendo à minha família que prestou profundo suporte e que me apoiaram mesmo este trabalho exigindo minha ausência.

“Whatever you are, be a good one”

Abraham Lincoln

RESUMO

O tratamento do esgoto sanitário gera o lodo de esgoto, que é de difícil destinação por conter patógenos, elementos potencialmente tóxicos e poluentes. A presente pesquisa sugere a destinação deste resíduo aos solos agrícolas na forma de biochar, o qual é o produto sólido da pirólise, sendo baseada na decomposição térmica em atmosfera inerte com temperatura selecionada conforme as características. Então, objetivou-se i) construir um pirolisador em escala piloto, ii) selecionar um solo alvo para aplicação de biochar orientando a pirólise através das propriedades dos seus coloides, iii) executar um experimento de incubação de biochar para quantificar os efeitos na disponibilidade hídrica e nutricional do solo alvo, iv) implementar experimentos de doses de biochar em solos sob plantio direto para determinar a dose ótima que melhore suas funções em disponibilizar água e nutrientes para as plantas e que sequestre carbono. Foi desenvolvido um pirolisador em escala de protótipo que possibilitou controlar a temperatura com acurácia e precisão e um processo de pirólise seguro ao operador e que inicia desde o pré-tratamento do lodo de esgoto até o controle da variabilidade de produção. As temperaturas finais de pirólise de 300 °C, 400 °C e 500 °C foram testadas e os efeitos nas características do biochar foram avaliados. A pirólise à 300 °C resultou na maior capacidade de troca de cátions e teor de C através da manutenção do material volátil e dos grupos funcionais de superfície, conferindo ao biochar maior carga elétrica superficial, maior retenção hídrica, menor resistência hidrofóbica e maior solubilidade de metais em relação ao biochar obtido nas demais temperaturas. Ao incubar o biochar obtido neste estudo e outro proveniente de Brasília em um Cambissolo com coloides de baixa reatividade química na dose equivalente a 10 Mg ha⁻¹, obtiveram-se resultados promissores do biochar obtido à 300 °C, ocasionando aumento médio de 20% da água facilmente disponível para as plantas e aumento do P do solo. Ao realizar dois experimentos em campo utilizando doses de biochar obtido à 300 °C, houve efeito na produtividade de trigo quando o biochar foi aplicado em um Neossolo com 87% de teor de areia na dose de 5 Mg ha⁻¹, superando a adubação química utilizada como padrão da fazenda. Já quando o biochar foi aplicado em campo no mesmo Cambissolo utilizado no teste de incubação, não houve influência na produtividade vegetal, possivelmente devido a calagem e adubação de orgânica recém realizada neste solo. Conclui-se que o protótipo e o processo de pirólise apresentam alta reprodutibilidade, permitindo a recuperação de voláteis com potencial biocombustível, que o biochar produzido a partir do lodo de esgoto apresentou características promissoras para ser aplicado aos solos agrícolas com baixo potencial de impactos ambientais, que a pirólise orientada do biochar permitiu obter efeitos benéficos na disponibilidade de água do solo e no seu teor de P e que no campo foi possível observar resultados expressivos quando utilizado biochar como substituto da adubação em um solo altamente dependente da utilização de insumos para sustentar a produção vegetal e ainda sequestrar carbono.

Palavras-chave: Termoconversão. Resíduos. Valorização. Disponibilidade hídrica. Química de superfície.

ABSTRACT

The treatment of sanitary sewage generates sewage sludge, which is difficult to dispose of because it contains pathogens, potentially toxic elements and pollutants. The present research suggests the destination of this residue to agricultural soils in the form of biochar, which is the solid product of pyrolysis, being based on thermal decomposition in an inert atmosphere with temperature selected according to the desired characteristics. Therefore, it was aimed i) to build a pilot-scale pyrolyzer, ii) to select a target soil for biochar application by guiding pyrolysis through the properties of its colloids, iii) to perform a biochar incubation experiment to quantify the effects on water and nutrient availability of the target soil, iv) to implement biochar dose experiments in no-till soils to determine the optimal dose that improves its functions in making water and nutrients available to plants and that sequester carbon. A prototype-scale pyrolyzer was developed that made it possible to control the temperature with accuracy and precision and a pyrolysis process that is safe for the operator and that starts from the pretreatment of sewage sludge to the control of production variability. Final pyrolysis temperatures of 300 °C, 400 °C and 500 °C were tested and the effects on biochar characteristics were evaluated. Pyrolysis at 300 °C resulted in the highest cation exchange capacity and C content through the maintenance of volatile material and surface functional groups, giving the biochar higher surface electrical charge, higher water retention, lower hydrophobic resistance and higher metal solubility compared to the biochar obtained at the other temperatures. When incubating the biochar obtained in this study and another from Brasilia in a Cambissolo with colloids of low chemical reactivity at a dose equivalent to 10 Mg ha⁻¹, promising results were obtained from the biochar obtained at 300 °C, causing an average increase of 20% of the water easily available to plants and an increase in soil P. When conducting two field experiments using doses of biochar obtained at 300 °C, there was an effect on wheat productivity when biochar at a dose of 5 Mg ha⁻¹ was applied to a Neossolo with 87% sand content, surpassing the chemical fertilization used as a farm standard. When the biochar was applied in the field in the same Cambissolo used in the incubation test, there was no influence on plant productivity, possibly due to liming and organic fertilization recently performed in this soil. It is concluded that the prototype and the pyrolysis process presents high reproducibility, allowing the recovery of volatiles with biofuel potential; that the biochar produced from sewage sludge presented promising characteristics to be applied to agricultural soils with low potential environmental impacts; that the targeted pyrolysis of biochar allowed to obtain beneficial effects on soil water availability and its P content and that in the field it was possible to observe expressive results when using biochar as a substitute for fertilization in a soil highly dependent on the use of inputs to sustain plant production and also sequester carbon.

Keywords: Thermoconversion. Waste. Valorization. Water availability. Surface chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Imagens da trincheira aberta no solo com profundidade de 26 cm (A), das amostras dos horizontes do solo (B) e das amostras de solo da camada 0-20 cm oxidada por H ₂ O ₂ para identificação da cor (C).....	26
Figura 2 –	Difratogramas da fração areia, silte e argila natural ou desferrificada do solo alvo em que estão apontados os picos característicos dos minerais quartzo (Q), caulinita (K), gibbissita (Gb) e goethita (Gh) segundo Chen (1977). As linhas tracejadas indicam os picos que foram alterados pela desferrificação.....	43
Figura 3 –	Análise TGA/DTA/DSC da argila DBC.....	45
Figura 4 –	Detalhes do reator, em que estão dispostos a visão do reator fechado (A), reator parcialmente abastecido demonstrando a distância Δx das paredes do reator para o centro do lodo de esgoto (B) e o desenho esquemático do reator (C).....	48
Figura 5 –	Imagens do forno do pirolisador, em que está disposta a visão superior sendo possível visualizar o isolante de fibra de vidro entre as camadas de ferro (A), a tampa do forno com aberturas para o aferimento da temperatura (B) e o desenho esquemático (C).....	49
Figura 6 –	Temperatura observada (Tobs) em três testes de pirólise na sétima versão do pirolisador na taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ e temperatura final de 500 °C. A linha azul representa a regressão local em função do tempo e a sombra representa o desvio padrão. A linha tracejada representa a temperatura alvo.....	50
Figura 7 –	Detalhes do biochar produzido na sétima versão do pirolisador (A), bio-óleo coletado (B) e biogás em combustão (C).....	51
Figura 8 –	Análise TGA/DTA/DSC do lodo de esgoto. As temperaturas no gráfico indicam a desidratação da água coesa, adesiva e a temperatura inicial e final da primeira fase da pirólise. As linhas cinzas verticais indicam as temperaturas praticadas na sétima versão do pirolisador.....	53
Figura 9 –	Detalhes do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise.....	54
Figura 10 –	Análise próxima por TGA/DTA/DSC do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise, como indicado nas figuras.....	55
Figura 11 –	Imagens de elétrons do lodo de esgoto e do biochar obtido sob diferentes temperaturas de pirólise. Em cada coluna estão dispostos de cima para baixo as magnificações de 1kx, 5kx, 20kx e 50kx, respectivamente.....	59
Figura 12 –	Isotermas de adsorção e dessorção do lodo de esgoto e biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise.....	60
Figura 13 –	Interferograma do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise. As linhas tracejadas representam a posição dos picos alterados do biochar em relação ao lodo de esgoto.....	62

Figura 14 –	Evolução do ζ em função do pH da suspensão do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise. As linhas são suavizadores por regressão logarítmica.....	67
Figura 15 –	Produção de massa seca de mix de cobertura (nabo – aveia – centeio) sob diferentes doses de biochar em um Cambissolo na Fazenda Pinheiro, durante o inverno de 2022.....	76
Figura 16 –	Produção de soja cultivar Brasmax Vênus sob diferentes doses de biochar em um Cambissolo na Fazenda Pinheiro na safra 2022-2023.....	77
Figura 17 –	Produção de grãos de trigo cultivar Biotrigo Ponteiro sob diferentes doses de biochar em um Neossolo na Fazenda Nova União durante o inverno de 2022.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Caracterização dos experimentos de doses de biochar instalados.....	39
Tabela 2 –	Caracterização dos solos dos experimentos de doses de biochar.....	39
Tabela 3 –	Espaçamento teórico e observado dos minerais do solo alvo identificados por DRX.....	44
Tabela 4 –	Parâmetros de pirólise para lodo de esgoto e resultados de decomposição térmica relatados no periódico Journal of Analytical and Applied Pyrolysis de 2010 a 2021.....	46
Tabela 5 –	Frações relativas dos produtos da pirólise em diferentes temperaturas finais e consumo de GLP.....	52
Tabela 6 –	Composição próxima do lodo de esgoto e biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise e entalpia das composições.....	56
Tabela 7 –	Caracterização de elementos químicos de interesse agrônômico e capacidade de troca catiônica (CTC) do lodo de esgoto e biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise.....	57
Tabela 8 –	Concentração de elementos potencialmente tóxicos totais e disponíveis.....	58
Tabela 9 –	Características texturais e capacidade de sorção obtidas das isotermas de adsorção e dessorção do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise.....	61
Tabela 10 –	Resumo das atribuições das interferências da análise de FTIR.....	63
Tabela 11 –	Composição de elementos C,H, N e O e razões atômicas com C.....	65
Tabela 12 –	Ângulo de contato sólido-água e resistência hidrofóbica.....	68
Tabela 13 –	Condutividade elétrica, pH e potencial osmótico da suspensão com os materiais.....	69
Tabela 14 –	Constantes hídricas de um Cambissolo incubado com biochar na dose de 0,5% (m m ⁻¹).....	70
Tabela 15 –	Atributos químicos de um Cambissolo incubado com biochar na dose de 0,5% (m m ⁻¹).....	71
Tabela 16 –	Constantes hídricas de um Cambissolo incubado com biochar produzido por Figueiredo <i>et al.</i> (2018) na dose de 0,5% (m m ⁻¹).....	73
Tabela 17 –	Atributos químicos de um Cambissolo incubado com biochar produzido por Figueiredo <i>et al.</i> (2018) na dose de 0,5% (m m ⁻¹).....	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	PRODUÇÃO E DESTINAÇÃO DO LODO DE ESGOTO.....	16
2.2	PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO.....	20
2.3	CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS BRASILEIROS.....	21
3	HIPÓTESE E OBJETIVOS	25
3.1	HIPÓTESE.....	25
3.2	OBJETIVO GERAL.....	25
3.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
4	MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1	SELEÇÃO DO SOLO PARA INCUBAÇÃO DE BIOCHAR.....	26
4.1.2	Caracterização do solo para incubação de biochar.....	27
4.2	PROCESSO DE PIRÓLISE.....	29
4.2.1	Construção do pirolisador.....	29
4.2.2	Pré-tratamento do lodo de esgoto.....	30
4.2.3	Avaliação da termodecomposição do lodo de esgoto.....	30
4.2.4	Operação do pirolisador.....	31
4.3	EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO BIOCHAR.....	32
4.3.1	Análise próxima.....	32
4.3.2	Caracterização de superfície e análise elementar das partículas.....	32
4.3.3	Relações hídricas.....	36
4.4	INCUBAÇÃO DO BIOCHAR AO SOLO.....	37
4.5	DETERMINAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE ORIENTADA.....	38
4.6	EXPERIMENTOS EM CAMPO.....	38
4.7	ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SOLO PARA INCUBAÇÃO DE BIOCHAR.....	42
5.2	DESENVOLVIMENTO DO PIROLISADOR E DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	45
5.3	EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO BIOCHAR.....	54
5.3.1	Composição próxima.....	55
5.3.2	Caracterização elementar e de superfície.....	56

5.3.3	Relações hídricas.....	68
5.4	INCUBAÇÃO DO BIOCHAR AO SOLO.....	69
5.4.1	Incubação de biochar produzido neste estudo.....	69
5.4.2	Incubação de biochar produzido por Figueiredo <i>et al.</i> (2018).....	72
5.5	TEMPERATURA DE PIRÓLISE ORIENTADA.....	74
5.6	EXPERIMENTOS EM CAMPO COM O BIOCHAR SELECIONADO	75
6	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

A atividade humana gera resíduos líquidos que são classificados como esgoto sanitário e que são tratados para se tornar um efluente seguro para deposição em corpos hídricos. O tratamento do esgoto sanitário gera o lodo de esgoto, o qual é um sólido biologicamente ativo que contém patógenos, elementos potencialmente tóxicos e poluentes orgânicos e inorgânicos persistentes no meio ambiente.

A destinação do lodo de esgoto é complexa devido as suas periculosidades para o ambiente, fauna e flora. Além da difícil destinação do lodo de esgoto, a sua produção tem crescido ao longo dos anos, por exemplo, apenas pela expansão do saneamento básico a sua produção pode dobrar nos próximos anos (BRASIL, 2019). Outros fatores que acarretam no aumento da produção de lodo de esgoto são o crescimento populacional e o aumento da eficiência do tratamento do esgoto sanitário, o que aumenta a demanda por alternativas para sua disposição final.

A destinação mais viável para o lodo de esgoto é a sua aplicação nos solos agrícolas, pois resulta em baixo impacto ambiental e aproveita os seus nutrientes. Para ser destinado a agricultura, o lodo de esgoto deve ser tratado para evitar o risco de contaminação biológica e os métodos mais praticados são a estabilização alcalina prolongada (EAP) por adição de cal e a compostagem. Aquele tratamento é de custo elevado devido à alta dose de aplicação de cal, já este método é laborioso pela demanda de formação de leira, umedecimento e revolvimento sendo que para ambos o tempo de sanitização é de pelo menos um mês. Ambos os métodos de tratamento não garantem a sanitização plena do lodo de esgoto, resultando em restrições normativas da sua aplicação na maioria das culturas agrícolas, restando a possibilidade de aplicação apenas em culturas de grãos sem contato com o solo, fibras e culturas para produção de energia.

O tratamento mais eficiente na eliminação de patógenos é por elevação de temperatura e entre os processos térmicos existentes a pirólise é aquele capaz de sanitizar e valorizar o lodo de esgoto. O fundamento da pirólise é o aquecimento da biomassa em atmosfera inerte e em temperatura que resulte na volatilização dos compostos de baixo ponto de ebulição e transformação das espécies de carbono. O equipamento para realizar a pirólise é denominado pirolisador, em que os sólidos após a desvolatilização são coletados e dão origem ao biochar e os voláteis são derivados naqueles condensáveis, que resultam em bio-óleo, e os não-condensáveis, que

resultam em biogás. A valorização do lodo de esgoto pela pirólise se dá pelo aumento da segurança biológica e ambiental da aplicação do biochar, estabilização e fixação de carbono e potencial dos voláteis em serem utilizados como biocombustíveis.

Diferentes pirolisadores são descritos tanto na literatura científica quanto naquelas publicações técnicas. Muitas das soluções tecnológicas propostas para a pirólise do lodo de esgoto são de escala laboratorial e algumas características destas propostas são de difícil aplicação em nível industrial. Por exemplo, injeção de gás para gerar a atmosfera inerte o que é mais factível em pequena escala já que utiliza pouco volume. Outra característica das propostas encontradas na literatura acadêmica é a improvável aplicabilidade em larga escala dos pré-tratamentos do lodo de esgoto da forma que são sugeridos, por exemplo, a secagem total em forno ou a desidratação por tratamento hidrotérmico (temperatura e pressão). Portanto, na presente pesquisa são investigadas variações nas etapas do processo de pirólise, como o pré-tratamento do lodo de esgoto, o desenho de um pirolisador de escala piloto, a massa abastecida no reator, o monitoramento da qualidade do processo, a segurança da operação e o uso de combustíveis alternativos e de baixo custo para o aquecimento do pirolisador. Para este último ponto, é interessante o uso do metano como comburente, já que é um gás com alto poder combustível e que é gerado no próprio tratamento anaeróbico do esgoto sanitário. A sua utilização tornaria o processo de pirólise mais sustentável e econômico, devido a característica cíclica de aproveitamento de subprodutos do tratamento de resíduos.

Os desafios da pirólise do lodo de esgoto são a sua alta variabilidade proveniente das diferentes atividades humanas que geram o esgoto sanitário e os diferentes tratamentos sanitários geradores do lodo de esgoto. Outra característica importante deste resíduo no Brasil é a presença de grande quantidade de material inorgânico, principalmente de minerais de solo que são carregados juntos com a água pluvial drenada das cidades, causando reações complexas e de difícil previsibilidade. Contudo, com o controle da temperatura final de pirólise, que é o fator que mais influência nas características do biochar, é possível preservar ou alterar algumas das suas propriedades, deixando-as mais compatíveis para melhorar as características dos solos agrícolas.

Os solos brasileiros são formados em ambientes de intenso intemperismo, e conseqüentemente os coloides dos solos apresentam baixa atividade química, portanto os recursos do solo são limitantes para a produtividade agrícola. Esta

característica indica o potencial dos solos brasileiros em serem melhorados pela adição de biochar e a viabilidade da destinação do biochar de lodo de esgoto nos solos agrícolas depende das suas propriedades para melhorar as condições físicas e químicas do solo, que são aquelas propriedades que resultem em aumento da retenção e da disponibilidade de água e nutrientes para as plantas.

Relacionando as informações coloidais do solo e as características do biochar em diferentes temperaturas é possível orientar a temperatura de pirólise que gere as propriedades de interesse que vão melhorar o solo. Também, a fixação de carbono no biochar durante a pirólise e sua aplicação ao solo pode servir como ferramenta para obter créditos de carbono, que é monetizado e pode ser utilizado para obter lucro ou para abater os custos da aplicação. Outra vantagem do uso do biochar em relação ao lodo de esgoto é a redução da umidade, que originalmente está próxima de 50% e após pirólise é reduzida a valores próximos a zero, o que implica no aumento em duas ou até três vezes da eficiência da logística e da aplicação de sólidos ao solo.

Tendo em vista que é possível obter diversos benefícios da pirólise orientada do lodo de esgoto através da convergência das características do solo e do biochar, a presente pesquisa busca desenvolver um processo de pirólise orientado de lodo de esgoto com derivação de bio-óleo e biogás. Espero que esta pesquisa colabore para a melhoria dos solos agrícolas conciliando a destinação segura deste resíduo, praticando a descarbonização da atmosfera e gerando possíveis alternativas que corroboram com a transição energética de combustíveis fósseis para combustíveis renováveis. Os impactos esperados desta pesquisa são o aumento da segurança alimentar, a reciclagem de resíduos e a promoção do desenvolvimento econômico sustentável.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PRODUÇÃO E DESTINAÇÃO DO LODO DE ESGOTO

Os resíduos líquidos das atividades humanas são coletados pelo sistema de esgoto formando o esgoto sanitário. As unidades responsáveis pela recepção, tratamento do esgoto sanitário e disposição do efluente são as Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). As normas quanto a coleta, tratamento e disposição final do efluente estão dispostas na Política Nacional de Recursos Hídricos implementada pela Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) integrante do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Singreh), descrito no novo marco legal do saneamento, lei Nº 14.026 de 15 de julho de 2020 (BRASIL, 2020a).

O tratamento do esgoto sanitário nas ETE gera o resíduo líquido classificado como efluente e a Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é a norma jurídica que dispõe de padrões e condições de lançamento de efluente nos corpos hídricos (BRASIL, 2011). Em resumo, o efluente não deve apresentar poluentes orgânicos persistentes (POP), óleos, graxas ou materiais flutuantes, concentração de sedimentos menor que 1 mL L^{-1} , o pH deve estar entre 5 e 9 e a demanda bioquímica de oxigênio deve ser reduzida em 60% ou valor que atenda o enquadramento do corpo hídrico receptor. A normativa também estabelece limites do teor de metais, compostos e componentes orgânicos no efluente final.

Para atender a legislação do tratamento de esgoto sanitário, diversas tecnologias e variações são empregadas, contudo, a maioria segue o fluxo de um tratamento primário e um secundário. O lodo de esgoto primeiramente passa por um pré-tratamento para a remoção de objetos grandes e grosseiros e então é aplicado o tratamento primário para a sedimentação de sólidos, suspensão de óleos e graxas e decantação de sólidos orgânicos suspensos, formando o lodo de esgoto primário. Depois, é aplicado o tratamento secundário por digestão biológica do lodo de esgoto primário formando o lodo de esgoto secundário. Quando o corpo receptor não deve receber elementos e poluentes que não são removidos pelos microrganismos do tratamento secundário, é realizado o tratamento terciário, o qual é baseado em métodos físico-químicos como a filtração, troca iônica, osmose reversa e cloração (SYED-HASSAN, *et al.*, 2017; VAN DER LUBBE; VAN HAANDEL, 2019).

Entre as tecnologias para o tratamento secundário estão os filtros biológicos, lagoas aeradas ou de estabilização, plantas extradoras e reatores aeróbicos ou anaeróbicos. Destas tecnologias, a digestão anaeróbica de fluxo ascendente (*upflow anaerobic sludge blanket reactor* – UASB) é amplamente empregada por ser simples e eficiente, o qual foi desenvolvido na Universidade de Agricultura de Wageningen (NL) por Lettinga et al. (1980). No reator UASB os microrganismos convertem parte da biomassa suspensa no esgoto sanitário em gás metano através da digestão anaeróbica e a outra parte forma a biomassa remanescente que gera o lodo de esgoto.

O processo digestivo no reator UASB é complexo e várias espécies de microrganismos com diferentes enzimas atuam ao mesmo tempo. A digestão anaeróbica típica inicia pela hidrólise de macromoléculas, como açúcares, aminoácidos e ácidos orgânicos em moléculas simples, a qual é realizada por microrganismos de respiração anaeróbica facultativa. Três processos metabólicos em série ocorrem com estas moléculas, iniciando pela acidogênese, que é a conversão das moléculas em substâncias de caráter ácido, que posteriormente servem de substrato para a acetogênese, que gera o ácido acético e hidrogênio, que por sua vez são o substrato para a metanogênese. Nesta última etapa, as bactérias acetoclásticas e hidrogenotróficas utilizam o ácido acético e o hidrogênio, respectivamente, juntamente com o dióxido de carbono para produzir metano. A massa residual destes processos forma o lodo de esgoto secundário (VAN DER LUBBE; VAN HAANDEL, 2019).

Ao decantar o lodo de esgoto, ele apresenta umidade maior de 90% e tem aspecto líquido, necessitando de secagem e as alternativas mais utilizadas na redução da sua umidade são a drenagem, centrifugação e prensagem (SYED-HASSAN *et al.*, 2017). Em estudo desenvolvido no estado do Paraná, foi observado que a drenagem e evaporação em leitos de secagem é a técnica mais eficiente na diminuição da umidade, reduzindo para teores próximos a 50% (BITTENCOURT *et al.*, 2014). Nesta umidade, o lodo de esgoto passa do estado líquido para o estado sólido, possibilitando ser transportado para as Unidades de Gerenciamento de Lodo (UGL) para tratamento e destinação. Por ser altamente variável e herdar do esgoto sanitário elementos potencialmente tóxicos, altos níveis de patógenos e contaminantes que são persistentes no meio ambiente, é mandatório o tratamento e caracterização em lotes.

As características físicas, químicas e biológicas do lodo de esgoto apresentam alta variabilidade no espaço e no tempo em função da atividade humana que gera o resíduo, da tecnologia empregada no tratamento do esgoto sanitário, dos padrões do efluente que será lançado ao corpo hídrico receptor e do pós-tratamento do lodo de esgoto. Após ser caracterizado e tratado na UGL, o lodo de esgoto demanda de destinação e os destinos corriqueiros em ordem de frequência no estado do Paraná são o depósito em aterros sanitários, a incorporação em solos agrícolas, a incineração e a adição na construção civil (BITTENCOURT *et al.*, 2014; BITTENCOURT, 2018;).

A destinação do lodo de esgoto aos aterros sanitários pode causar ocupação rápida do espaço devido à grande quantidade produzida pelos centros urbanos. A incineração tem o inconveniente de emitir gases de efeito estufa e concentrar os elementos potencialmente tóxicos nas cinzas, resultando em um novo resíduo de difícil destinação (SAMOLADA; ZABANIOTOU, 2014). A adição do lodo de esgoto em materiais para construção civil, como por exemplo na fabricação de tijolos, é limitada em pequenas quantidades, pois pode reduzir a densidade e a resistência a compressão do material e alguns estudos sugerem a o uso das cinzas da incineração para contornar este problema (LIEW *et al.*, 2004).

A aplicação do lodo de esgoto aos solos agrícolas é a alternativa com potencial de aproveitar os elementos benéficos às plantas e aumentar o carbono orgânico do solo. Um exemplo desta destinação está no estado do Paraná, em que primeiro o lodo de esgoto é tratado por estabilização alcalina prolongada (EAP) que consiste em aumentar o pH a 12 pela adição de cal (óxido de cálcio) em dose de 30 a 50% da massa sólida do lodo de esgoto, a depender da umidade, e manter em cura por no mínimo 30 dias. Posteriormente, o lodo de esgoto é qualificado segundo o seu risco de aplicação para definir as áreas de destino e é cedido aos produtores rurais interessados. (BITTENCOURT; AISSE; SERRAT, 2017; BITTENCOURT, 2018). A vantagem deste método é a sua simplicidade e possibilidade de ser aplicado em grandes lotes de lodo de esgoto, porém o tempo de cura é longo e utiliza grandes quantidades de cal, resultando em altos custos do tratamento.

Mesmo após o tratamento pelo processo alcalino, existem os riscos de patógenos persistentes e contaminação ambiental, resultando em muitas restrições da aplicação do lodo de esgoto aos solos. A resolução N° 375 publicada pelo CONAMA em 29 de agosto de 2006 regulamentava a prática de disposição de lodo de esgoto ao solo até meados do ano de 2020 (BRASIL, 2006), que dispunha de

padrões e condições da destinação. A aplicação era vetada a pastagem, olerícolas, tubérculos e raízes, culturas inundadas e qualquer outra cultura que a parte comestível estivesse em contato com o solo, restando a aplicação em café, silvicultura e produção de fibras e óleos. O método de aplicação devia ser mecanizado para evitar riscos à saúde humana e era mandatório a incorporação ao solo. Diversos solos apresentavam veto da aplicação, pois compunham área de preservação, ou eram próximos a corpos hídricos, ou ainda ultrapassavam a declividade de 25%. A aplicação era vetada caso o solo apresentasse espessura menor que 50 cm até a camada C ou que o lençol freático chegasse a cota de 1,50 m ou mais superficial. A resolução também reservava o direito aos órgãos ambientais e de agricultura que definissem outras áreas agrícolas de aplicação vetada.

No Paraná, a área agrícola que recebeu o lodo de esgoto foi reduzida ao longo dos anos, consequência do processo complexo e burocrático de legalização da aplicação e das altas taxas para a obtenção da documentação. Isto ocorreu mesmo que a companhia de saneamento doasse o resíduo tratado ao agricultor e fornecesse a assistência técnica para o monitoramento do solo (BITTENCOURT, 2018). Outra consequência das restrições foi que os pequenos agricultores que tinham interesse em substituir a adubação pelo lodo de esgoto normalmente praticavam sistemas agrícolas com culturas vetadas ou estavam localizados em solos qualificados como impróprios da aplicação.

Em 19 de agosto de 2020 a nova resolução N°498 do CONAMA alterou as restrições de uso, em que os tratamentos devem ter eficiência comprovada na redução de *Helminthos* e *Escherichia coli* (BRASIL, 2020b). Os bio sólidos gerados dos diferentes métodos de tratamento são classificados entre classes A ou B, segundo a segurança biológica. Em acordo com esta nova resolução, na Seção II e IV, o tratamento térmico acima de 50 °C por 20 minutos tem potencial de gerar bio sólido classe A. Esta classe apresenta poucas restrições de uso nas culturas agrícolas, podendo ser utilizado para a produção de alimentos consumidos crus com ou sem contato com o solo, fibras, florestas, pastagens e forrageiras. Outras vantagens evidentes do tratamento térmico em relação aos demais, principalmente ao EAP, são a rapidez com que a sanitização é atingida e o aumento da eficiência da logística do transporte de sólido devido a redução da umidade.

A tecnologia de tratamento térmico julgada como a mais promissora para a sanitização e valorização do lodo de esgoto é a pirólise, a qual é superior aos demais

tratamentos térmicos devido a transformação do lodo de esgoto em produtos com valor agregado, sendo eles o sólido estável e sanitizado denominado de biochar e os produtos bio-óleo e biogás, os quais tem potencial de serem utilizados como biocombustíveis (SAMOLADA; ZABANIOTOU, 2014). Outra vantagem é a possibilidade do controle das características dos produtos através dos diferentes fatores durante a pirólise como a temperatura, tempo de residência, controle da composição da atmosfera, adição de catalisadores ou de outras biomassas junto ao lodo de esgoto.

2.2 PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO

A pirólise é o processo de transformação termoquímica da biomassa através do aquecimento (ΔT) em atmosfera inerte, evitando a combustão e causando a desvolatilização e a transformação das espécies químicas. A decomposição do material de origem por pirólise pode ser resumida na reação 1.



O sólido não volatilizado do processo resulta no biochar, enquanto os voláteis condensáveis, quando resfriados, dão origem ao bio-óleo e os voláteis não condensáveis dão origem ao biogás. Diferentes condições de pirólise podem aumentar ou diminuir a proporção dos produtos. Por exemplo, a prática de baixa taxa de aquecimento tende a aumentar a produção de biochar, enquanto o aumento da temperatura final tende a aumentar a produção de voláteis (DEMIRBAS; ARIN, 2002).

A decomposição térmica do lodo de esgoto pode ser dividida em diferentes fases, sendo as mais notáveis a desidratação em que ocorre a perda de água e posteriormente acontece a decomposição de materiais facilmente volatilizáveis em que ocorre a desvolatilização de materiais de baixo ponto de ebulição. Por último, nota-se a desvolatilização e transformação de materiais termoresistentes. Devido à alta variabilidade constitucional do lodo de esgoto brasileiro, os mecanismos de decomposição térmica e transformação do material durante a pirólise são complexos e de difícil previsão, principalmente por apresentarem alta variabilidade do material orgânico e alta quantidade de cinzas, as quais podem ser provenientes do solo

carregado no sistema de esgoto, resultando em reações organometálicas. As reações químicas que podem ocorrer simultaneamente são a desidroxilação, que é a perda de H e O e que resultam em água volatilizada, a oxidação ou redução de metais e a reestruturação pela decomposição e formação de novas ligações químicas (SILVA *et al.*, 2012; ZIELIŃSKA *et al.*, 2015; NAQVI *et al.*, 2019; LANGUER *et al.*, 2020).

A identificação de diferentes padrões de comportamento do lodo de esgoto durante a pirólise tem levado a diferenciação entre o lodo de esgoto de alto teor de cinzas ou de alto teor de matéria orgânica (NAQVI *et al.*, 2019; ALVES *et al.*, 2020; LANGUER *et al.*, 2020), porém na literatura ainda não parece haver um consenso de valores para esta diferenciação, mas que deve estar em torno de 50%. A composição inorgânica do lodo de esgoto brasileiro é majoritariamente do tipo mineral e pode explicar o comportamento atípico em relação aos que possuem maior constituição de matéria orgânica (SILVA *et al.*, 2012; FIGUEIREDO *et al.*, 2017; ALVES *et al.*, 2020), pois diversas reações podem ocorrer, como a desidroxilação e transformação das fases dos minerais e interação com a matéria orgânica (SUGIYAMA *et al.*, 1975; ROUQUEROL, 1975; KUSTOVA *et al.*, 1992; PTÁČEK *et al.*, 2011; REDAOUI *et al.*, 2017). Sendo assim, o lodo de esgoto brasileiro deve herdar características da matéria orgânica dos reatores UASB e dos minerais dos solos altamente intemperizados, principalmente do quartzo e dos minerais 1:1, e 0:1, por exemplo a caulinita e os óxi-hidróxidos de ferro, alumínio e titânio (MELO *et al.*, 2001; SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

2.3 CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS BRASILEIROS

As características físicas e químicas do solo são provenientes principalmente da fração argila (<2 µm), do seu teor e da sua constituição. Esta fração é importante devido a maior área superficial específica e densidade de cargas superficiais, ocasionando efeitos nas propriedades de coesão, adesão, pH e sorção do solo. As frações silte (2-50 µm) e areia (>50 µm) apresentam maior tamanho e menor área superficial específica, assim contribuem menos nas propriedades químicas do solo. Por isso, ao comparar dois solos com os mesmos teores de areia, silte e argila, as propriedades entre eles podem diferir devido a composição mineral da argila (MURRAY, 1999).

As condições climáticas brasileiras do tipo tropicais e subtropicais, que são caracterizadas por altos volumes de precipitação anual e altas temperatura, resultam em solos que são comumente muito intemperizados. Neste caso, o intemperismo refere-se a dessilicação e hidrólise de minerais primários, em que as condições ambientais tendem a formar majoritariamente minerais 1:1 e 0:1. Quando há a presença de minerais 2:1, estes costumam a apresentar hidróxidos de Al entre camadas, o que aumenta a resistência do mineral contra o intemperismo. Logo, os minerais que constituem as argilas brasileiras são típicos e a maior diferença encontrada entre os solos está nos teores destes minerais em função do material de origem, topografia e microclima local. Estes minerais típicos são a caulinita, gibbissita, goethita, hematita, maghemita, ilmenita, anatase, mica e vermiculita com hidróxidos entre camadas (MELO *et al.*, 2001; SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

O argilomineral mais frequente nos solos brasileiros é a caulinita. Isto ocorre por ser o mineral intermediário da transformação de vários minerais 2:1 até a fase totalmente dessilicatada do tipo 0:1. A caulinita brasileira apresenta baixo índice de cristalinidade, baixa atividade química, pequena área superficial específica em relação aos minerais primários e os 0:1 e frequente substituição isomórfica do Al por Fe, resultando em algumas cargas elétricas não variáveis com o pH. Por ser comumente o maior constituinte da fração argila, é o mineral que mais impacta nas propriedades físicas e químicas da fração inorgânica do solo, resultando na baixa fertilidade dos solos brasileiros em relação aos solos formados em ambiente de baixo intemperismo (MELO *et al.*, 2001).

Os minerais mais comuns nas frações areia e silte dos solos são o quartzo, micas e os feldspatos do tipo potássicos e tipo plagioclásios, que são normalmente herdados do material de origem. Devido as condições climáticas brasileiras, o quartzo é dominante nestas frações, pois neste tamanho é o mineral mais resistente ao intemperismo. A implicação da presença de micas e feldspatos na fração areia e silte é a reserva de nutrientes. Seu intemperismo, principalmente na fração silte, resulta na liberação gradual de nutrientes das formas não-trocáveis para a solução do solo, contribuindo com a nutrição das plantas (REATTO *et al.*, 1998; SILVA *et al.*, 2008; CHAVES *et al.*, 2015).

A fração orgânica dos solos brasileiros tem expressiva contribuição nas suas propriedades físicas e químicas, devido a baixa reatividade química da fração

inorgânica. Esta fração forma associações com os minerais, aumentando a capacidade de troca de cátions (CTC) e a retenção de água, além de contribuir com a complexação de metais potencialmente tóxicos e intensificar a formação da estrutura do solo. Estes benefícios são provenientes da matéria orgânica em tamanho coloidal, a qual tem grupos funcionais de caráter ácido forte de Lewis e que na maior amplitude de pH estão ionizados, formando cargas negativas. A alteração do teor da matéria orgânica do solo na forma coloidal depende de um *continuum* que inicia na deposição de material orgânico em grandes tamanhos e da sua desintegração e decomposição nas frações coloidais, a qual ocorre principalmente pela ação dos microrganismos (SCHMIDT *et al.*, 2011; LEHMANN; KLEBER, 2015).

A estratégia mais utilizada para a melhoria das propriedades dos solos agrícolas brasileiros é o aumento do teor de matéria orgânica, a qual pode apresentar densidade de cargas elétricas de até 40 vezes maior que caulinita (PARFITT; GILTRAP; WHITTON, 1995). Contudo, a incorporação rápida e em grande quantidade de matéria orgânica ao solo pode causar perturbação química e dispersão das partículas devido a repelência das cargas elétricas de mesmo sinal ou pelo rápido incremento de força iônica, principalmente por cátions monovalentes (CHOROM; RENGASAMY, 1995). Quando a matéria orgânica é incorporada pelo *continuum*, ela não causa tal perturbação, pois a deposição de íons é gradual e devido ao tempo suficiente para a estabilização dos coloides, formando complexos com as partículas do solo. Isto pode explicar a dispersão do solo quando da aplicação de resíduos como a vinhaça (RIBEIRO *et al.*, 2013), dejetos suínos (BARBOSA *et al.*, 2015) ou até mesmo biochar (KUMARI *et al.*, 2015). Logo, antes de adicionar biochar ao solo, é necessário realizar a sua caracterização e analisar se suas propriedades são harmônicas com as do solo de destino, para posteriormente avaliar a dose de aplicação (HUSSAIN; RAVI; GARG, 2020).

Solos com densidade de cargas elétricas que retêm água e nutrientes de forma insuficiente para as atividades agrícolas podem ser identificados pela baixa CTC em relação a solos com histórico de alta produtividade. Estes solos apresentam menor risco em receberem resíduos orgânicos devido a menor possibilidade de perturbação química por repelência de cargas (CHOROM; RENGASAMY, 1995). Estes solos normalmente contêm significativa presença de minerais 0:1 e baixo teor de matéria orgânica, resultando em grande contribuição de cargas positivas e sinergismo destas cargas com as cargas negativas dos resíduos orgânicos aplicados. Os principais

efeitos esperados desta prática são o incremento da disponibilidade de água e nutrientes para as plantas e a possível redução da adsorção específica de ânions nutricionais, como o fósforo na forma de fosfato (MOTTA; KÄMPF, 1992; MITCHELL; SOGA, 2005; FILHO *et al.*, 2015). Também, é possível que a aplicação de resíduo orgânico contribua para a maior agregação do solo, mesmo que a estrutura física de solos formados por coloides de baixa reatividade química seja naturalmente mais desenvolvida (MOTTA; KÄMPF, 1992).

Tomando as propriedades dos solos brasileiros e suas características fundamentais, pode-se dizer que há potencial de interação positiva entre os grupos funcionais do biochar e dos minerais, resultando em ganhos na disponibilidade hídrica e nutrientes para as plantas, devido às interações sinérgicas que melhoram a estruturação e pelos ganhos nas cargas elétricas negativas, que contribuem para a retenção de cátions e água (SCHMIDT *et al.*, 2011; UCHIMIYA; CHANG; KLASSON, 2011).

3 HIPÓTESE E OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESE

As características coloidais dos solos agrícolas orientam a escolha da temperatura final de pirólise do lodo de esgoto para obter propriedades no biochar que, quando incorporado no solo, melhore suas funções de disponibilizar água e nutrientes para as plantas e sirva como meio de estoque de carbono.

3.2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um processo de pirólise de lodo de esgoto para produzir biochar com propriedades que melhorem as funções de um solo com histórico de baixa produtividade agrícola em disponibilizar água e nutrientes para as plantas e que aumente o estoque de carbono do solo.

3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver um processo de tratamento térmico do lodo de esgoto por pirólise com controle da temperatura que possibilite monitorar as fases da pirólise.

Selecionar um solo alvo para a aplicação de biochar com histórico de baixa produtividade agrícola e caracterizar seus coloides para orientar a temperatura de pirólise do lodo de esgoto que gere características de interesse no biochar.

Executar um teste de incubação de biochar ao solo alvo para validar a orientação da pirólise e investigar os efeitos da incorporação de biochar na disponibilidade de água e nutrientes deste solo.

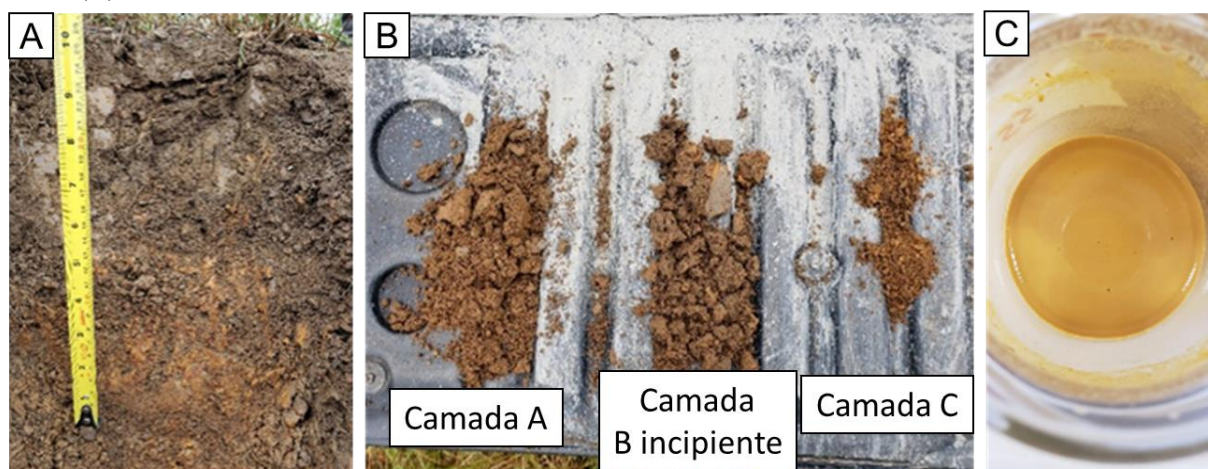
Realizar teste de doses do biochar no solo alvo em busca da dose ótima que gere aumento da produção vegetal e que aumente o estoque de carbono do solo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SELEÇÃO DO SOLO PARA INCUBAÇÃO DE BIOCHAR

O solo foi selecionado na fazenda Pinheiro, em Ponta Grossa, Paraná, Brasil (24°52'064" S, 50°21'376" L e 900 m de altitude). O clima local é caracterizado como Cfb segundo Koppen-Geiger (BECK *et al.*, 2018). O solo selecionado compõe parte de uma área agrícola de produção de grãos em rotação com pastejo animal com extensão de 125 ha. Este solo recebeu incorporação de calcário calcítico na dose de 7 Mg ha⁻¹ em 2018 para aumentar a produtividade. Na Figura 1 é possível observar a trincheira aberta na margem da área cultivada para a classificação do solo bem como a identificação das camadas e da cor da fração inorgânica.

Figura 1 – Imagens da trincheira aberta no solo com profundidade de 26 cm (A), das amostras dos horizontes do solo (B) e da amostra de solo da camada 0-20 cm oxidada por H₂O₂ para identificação da cor (C).



Fonte: O autor.

Nas camadas B e C o solo exibe maior presença da cor amarela em relação a camada A, provavelmente pelo maior teor de matéria orgânica nesta camada. O solo foi classificado como Cambissolo correspondendo a *Cambisol* pelo sistema *Food and Agriculture Organization* (FAO) e *Inceptisol* pelo sistema *Soil Taxonomy*. Sua seleção como solo alvo para receber a aplicação de biochar de lodo de esgoto é justificada pelo histórico de baixa produtividade e das estimativas de composição inorgânica de baixa reatividade química resultando em disponibilidade insuficiente de água e nutrientes para o cultivo agrícola praticado na área.

4.1.2 Caracterização do solo para incubação de biochar

Uma trincheira foi aberta no solo selecionado e foi realizada identificação dos horizontes para a sua classificação no primeiro nível categórico do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS *et al.*, 2018).

Foram extraídas 6 subamostras da profundidade de 0-20 cm do solo alvo que geraram uma amostra composta para a caracterização inicial, a qual foi levada para o Laboratório de Mineralogia da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A identificação da cor da fração inorgânica do solo foi realizada por oxidação da matéria orgânica. Foram feitas adições sucessivas de peróxido de hidrogênio em 40 g até a cessão da liberação de gases (MIKUTTA *et al.*, 2005). Então, a amostra foi seca e as frações do solo foram por elevação do pH e saturação por íons monovalentes através da adição de 250 mL de solução de hidróxido de sódio (1 g L^{-1}) e agitação a 160 rpm em mesa orbital por 16 horas (CHOROM; RENGASAMY, 1995). A areia foi retida em peneira de $53 \mu\text{m}$ e o silte foi decantado com tempo calculado pela lei de Stokes. O teor de argila foi medido com densímetro de Bouyoucos e o teor de silte foi determinado por dedução (BOUYOUCOS, 1936).

A fração silte e argila foram separadas por sucção do sobrenadante em que a argila estava suspensa e foi feita a reposição de mesmo volume com solução de pH 10 (água deionizada + gotas de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$), que posteriormente foi agitado e deixado para decantar. Este procedimento foi realizado de forma sucessiva até o sobrenadante ficar límpido, indicando que toda a argila tinha sido coletada. O pH da solução que continha argila foi reduzido para aproximadamente pH 3 a 4 (MITCHELL; SOGA, 2005) utilizando solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl para que as partículas fossem novamente agregadas e decantassem. O sobrenadante da argila foi descartado e as amostras de areia, silte e argila foram secas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ em pacote plástico e peneiradas em malha $250 \mu\text{m}$.

A fração argila foi primeiramente tratada para remoção dos óxidos de ferro através de pesagem de 2,5 g de argila e adição de solução ditionito-citrato-bicarbonato (DCB). Esta mistura foi mantida em banho-maria por 15 minutos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para então adicionar outra porção de 1 g de ditionito de sódio. A suspensão foi centrifugada a 3.500 rpm por 10 minutos para a decantação da argila desferrificada. O sobrenadante foi descartado e a argila foi lavada com 80 mL de carbonato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,

0,5 mol L⁻¹) e uma lavagem com 80 mL de água deionizada (MEHRA; JACKSON, 1958).

A difração de raios-x (DRX) das frações areia, silte, argila natural (AGN) e argila desferrificada (DCB) foram obtidas em difratômetro de raio-x modelo SmartLab (Rigaku, JP) com velocidade angular de 1° 2θ min⁻¹, amplitude de 2 a 60 °2θ e com radiação de raios-x obtidos por emissão de elétrons de cobre (Cu, Kα) sob 20 mA e 40 kV para a obtenção dos difratogramas. Os minerais foram identificados pelo cálculo das distâncias das celas unitárias obtida pela lei de Bragg (equação 2), que foram comparadas com aquelas obtidas das linhas chave de difratogramas de minerais puros (CHEN, 1977).

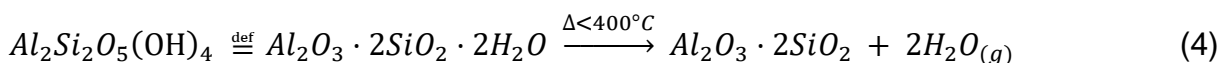
$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2)$$

Onde n é uma constante relativa à posição de difração da cela do cristal e para a presente análise foi unitário, λ é o comprimento de onda do raio-x (1,5406 Å), θ é o ângulo de reflexo das ondas de raio-x e d é a distância da cela unitária dos cristais.

A argila DCB foi levada para análise termogravimétrica diferencial com calorimetria exploratória (TG/DTA/DSC) em analisador térmico modelo SDT 2960 (TA Instruments, EUA) para estimativa do teor de caulinita do solo por perda de massa.

Entre 10 e 20 mg de argila DCB foram depositados em cadinho de platina, a qual foi aquecida da temperatura ambiente até 950 °C em taxa de 10 °C min⁻¹ e atmosfera inerte por injeção de nitrogênio com fluxo de 40 mL min⁻¹. A desidroxilação da caulinita em metacaulinita ocorrem corriqueiramente na faixa de temperatura de 400 °C a 700 °C, com pico de perda de massa em aproximadamente 500 °C, como indicado na reação 4 (PTÁČEK *et al.*, 2011). O teor do mineral foi calculado através da perda de massa por desidroxilação (equação 3) baseado na reação estequiométrica da transformação da caulinita em metacaulinita (reação 4).

$$K = \frac{\text{perda de massa TGA}}{\frac{2H_2O}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} \times 1000 \times \frac{DCB}{AGN}} \quad (3)$$



Em que K é o teor da caulinita em g kg^{-1} , H_2O representa a massa molecular da água perdida por desidroxilação, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ é a massa molecular da caulinita e a razão DCB e AGN corresponde a perda de massa pelo tratamento de desferrificação.

A caracterização química de rotina do solo foi realizada no Laboratório de Fertilidade do Solo da UEPG e foi obtida assim como descrito por Teixeira *et al.* (2017), através da determinação dos cátions trocáveis do solo (H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) por saturação iônica e titulação e determinação da capacidade de troca de cátions ($\text{CTC}_{\text{pH}7}$) pela soma dos cátions trocáveis e da capacidade de troca de cátions efetiva ($\text{CTC}_{\text{efetiva}}$) pela dedução dos cátions que são componentes da acidez do solo. O pH foi determinado em CaCl_2 e o carbono orgânico pelo método de Walkley e Black (1934).

4.2 PROCESSO DE PIRÓLISE

A construção do pirolisador e o desenvolvimento do processo de pirólise ocorreram através de descobertas simultâneas de diversos elementos e mecanismos inerentes ao pirolisador e ao lodo de esgoto que foi coletado para o estudo. O lodo de esgoto foi cedido pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), o qual foi obtido pela descarga de um reator tipo UASB em um leito de secagem, aonde foi mantido até o aspecto sólido.

4.2.1 Construção do pirolisador

A idealização do pirolisador iniciou na busca da literatura vigente. Foi realizado o levantamento das características de diferentes pirolisadores utilizados em estudos publicados na revista especializada *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. O desenho do pirolisador foi projetado em função da obtenção de temperatura homogênea, a qual foi monitorada por termômetro de infravermelho modelo MT-320B (Minipa, BR) e pelas observações da uniformidade do biochar produzido. Os componentes básicos do pirolisador foram um forno, um reator, um sistema de limpeza de gases e um queimador de gás. Para dimensionamento dos componentes foram realizados testes em diferentes tamanhos e com diferentes materiais para determinar o desenho dos componentes que gerasse a pirólise mais uniforme.

4.2.2 Pré-tratamento do lodo de esgoto

Para a redução da umidade e do teor de cinzas no lodo de esgoto foram estudadas a solarização e o peneiramento. A descarga de lodo de esgoto apresentava aproximadamente 3 m³, o qual foi uniformemente espalhado (altura aproximada de 5 cm) sobre uma lona plástica de cor preta para receber solarização até a observação do aspecto granular, quebradiço e com baixa umidade dentro dos agregados (SYED-HASSAN *et al.*, 2017). Então, o lodo de esgoto solarizado e o de origem foram levados para determinação da umidade gravimétrica, obtida por dedução após secagem à 105 °C até massa constante. Estes dados foram comparados para julgar a capacidade de secagem por solarização.

Os pré-tratamento propostos para a redução do material termicamente inerte no lodo de esgoto foram o peneiramento após solarização em malha de 8 mm ou a sua retenção em malha de 4 mm. A eficácia do pré-tratamento foi realizado por comparação dos resultados da análise do teor de cinzas por combustão de 1 g a 750 °C por 6 horas (ASTM, D1762-84).

4.2.3 Avaliação da termodecomposição do lodo de esgoto

A análise de umidade e de cinzas do lodo de esgoto foi utilizada para determinação da massa decomponível (equação 5) e da massa para desidratação (equação 6).

$$\text{Massa decomponível} = \text{massa abastecida} \times \left(\frac{100-W}{100} \right) \times \left(\frac{100-A}{100} \right) \quad (5)$$

$$\text{Desidratação} = \frac{\text{massa abastecida} \times W}{100} \quad (6)$$

Em que a massa decomponível em kg é dada pela dedução da umidade (W) e do teor de cinzas (A), os quais foram determinados no Laboratório de Análises de Efluentes da SANEPAR. Esta massa é equivalente a soma do material volátil e carbono fixado do lodo de esgoto abastecido. A desidratação é dada em kg e corresponde a expectativa da massa mínima de voláteis removida durante o aquecimento da biomassa para que ocorra a segunda fase de pirólise. Portanto, a

massa de condensáveis produzida deve ser maior que a massa de desidratação, pois a condensação dos voláteis é a soma da condensação da água de desidratação, da água de desidroxilação, da massa de voláteis condensáveis de carbono e de elementos de baixa temperatura do ponto de ebulição ($Br = 59\text{ °C}$, $P = 280\text{ °C}$, $Hg = 357\text{ °C}$).

A massa de lodo de esgoto abastecida e a massa dos produtos biochar e bio-óleo foram monitorados para a dedução da massa de biogás produzido, que foi estimado pela equação 7.

$$\text{Biogás}(\%) = 100 - \text{Biochar}(\%) - \text{Bio-óleo}(\%) \quad (7)$$

Em que Biogás (%) refere-se a fração de biogás produzida e Biochar (%) e Bio-óleo (%) são as razões de biochar e bio-óleo produzidas em relação a massa de lodo de esgoto abastecida.

Ao fim de cada pirólise, o gasto energético do pirolisador foi obtido pelo monitoramento do consumo de gás liquefeito de petróleo (GLP) por processo, determinado pela dedução da massa do vasilhame de gás que foi aferido no início e no final de cada processo de pirólise.

O lodo de esgoto foi avaliado quanto a sua decomposição térmica em análise TGA/DTA/DSC em analisador térmico modelo SDT Q600 (TA Instruments, EUA) na Central de Análises da Universidade Tecnológica do Paraná (UTFPR). Os dados foram utilizados para realizar as correspondências das temperaturas de pirólise praticadas com as fases de pirólise referentes aos eventos de desidratação, decomposição de materiais facilmente volatilizáveis e desvolatilização e transformação de materiais termoresistentes (NAQVI *et al.*, 2019).

4.2.4 Operação do pirolisador

Para determinação das condições de operação do pirolisador foram variadas a carga abastecida no reator, a taxa de aquecimento e o tempo de residência. As características do pirolisador construído, o monitoramento da produção e o consumo energético foram utilizados para realizar um protocolo de operação que garantisse

segurança e reprodutibilidade do processo, identificando as etapas do processo que gerassem variabilidade nos produtos ou riscos ao operador.

4.3 EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO BIOCHAR

A influência da temperatura de pirólise nas propriedades do biochar foram estudadas através da identificação da evolução das características do biochar tomando como referência o lodo de esgoto. O biochar obtido das diferentes temperaturas de pirólise foi identificado pelo acrônimo composto pela letra B mais a temperatura, sendo eles B300, B400 e B500 para as temperaturas de pirólise de 300 °C, 400 °C e 500 °C, respectivamente.

4.3.1 Análise próxima

O teor de material volátil, carbono fixado e cinzas foi obtido por TGA/DTA/DSC na Central de Análises da UTFPR em 4 rampas de aquecimento ou resfriamento com abastecimento de 10 a 20 mg: 1º) a biomassa foi aquecida até 140 °C na taxa de 50 °C min⁻¹ em atmosfera inerte de N com fluxo de 40 mL min⁻¹ e deixada isoterma por 3 minutos; 2º) realizou-se uma nova rampa de aquecimento na taxa de 100 °C min⁻¹ até 950 °C em que é deixado isoterma por 3 minutos; 3º) foi realizado o resfriamento na taxa de -50 °C min até aproximadamente 450 °C; 4º) a atmosfera é substituída para ar sintético e é realizado o aquecimento na taxa de 100 °C min⁻¹ até 800 °C e deixado isoterma por 3 minutos. No primeiro passo, os picos de perda de massa representam a desidratação, no segundo passo ocorre a devolatilização de materiais e no quarto passo ocorre a combustão de carbono fixado resultando em massa final de cinzas. As variações de massa e de entalpia auxiliam na determinação da transição das reações. A composição próxima foi reportada em base seca (GARCÍA *et al.*, 2013).

4.3.2 Caracterização de superfície e análise elementar das partículas

Os grupos funcionais de superfície e sua evolução com a temperatura foram caracterizados por análise vibracional de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro modelo IR-Prestige 21 (Shimadzu, JP) no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. Cerca de 1 g

de amostra de cada tratamento foi primeiramente peneirada em malha 53 μm e posteriormente 1 mg desta amostra foi diluída em 99 mg de KBr. A mistura foi homogeneizada e compactada em prensa hidráulica para formar uma pastilha, que foi submetida ao comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . Os dados foram obtidos pela convergência de 128 escaneamentos em forma de transmitância, que foram corrigidos por subtração do espectro da pastilha pura de KBr.

A carga elétrica superficial líquida e seu comportamento dinâmico com o pH foi caracterizado pelo potencial zeta (ζ) em analisador de eletroforese modelo Zetasizer Nano ZS90 (Malvern, NL) no C-LABMU da UEPG. O procedimento iniciou com o preparo das amostras por pulverização em peneira de malha 2 mm e suspensão de 10 mg da amostra pulverizada em 100 mL de água ultrapura por sonificação durante meia hora em potência de 110 W e frequência de 40 KHz em lavadora ultrassônica modelo Eco-sonics (Prismalab, BR). Para obter uma suspensão com partículas menores que 2 μm foi utilizada a lei de Stokes (BOUYOUCOS, 1936) para calcular o tempo de decantação com densidade de sólidos estimada de 1,5 kg m^{-3} . A relação de eletroforese e pH foi obtida por redução do pH da solução a 3,0 com 0,1 M de HCl e então o pH foi gradativamente elevado a 8,0 em passos de 0,2 por adição de gotas de 1,68 μL de NaOH com auxílio de titulador de precisão modelo MPT-2 (Malvern, NL). A eletroforese das partículas foi tratada no software Zetasizer versão 7.11 utilizando a equação de Smoluchowski para obtenção do ζ (SZE *et al.*, 2003).

Os elementos C, H e N das partículas foram determinados por ignição em analisador CHNS/O modelo 2400 Serie II (Perkin Elmer, US) no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica da Universidade Federal de Viçosa (UFV). No momento da análise o elemento S não pode ser obtido por problemas no equipamento. O teor de oxigênio foi obtido a partir da dedução da massa total dos demais elementos, através da equação 8.

$$O\% = 100 - C\% - H\% - N\% - \text{Cinzas}\% \quad (8)$$

Em que O% é o teor de oxigênio do material e C%, H%, N% e Cinzas% são os teores dos componentes C, H, N e cinzas.

A determinação de elementos disponíveis as plantas e a capacidade de troca catiônica (CTC) do biochar foi realizada no Laboratório da Fundação ABC através dos

métodos normativos EPA-SW-846-3051, com determinação por ICP-AES, de acordo com EPA-SW-846-6010.

As determinações de elementos potencialmente tóxicos foram realizadas na Universidade de Brasília no Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica do Solo. Os elementos potencialmente tóxicos totais foram quantificados utilizando a metodologia USEPA-SW-8463050B. A disponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos para as plantas foi determinada utilizando a metodologia de Lindsay e Norvell (1978) com modificação por Figueiredo *et al.* (2019). Foi realizada a adição de 20 mL da mistura de DTPA ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) e trietanolamina (TEA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e cloreto de cálcio (CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 7,3. As amostras foram deixadas nos extratores por 2h em agitação a 220 rpm e posteriormente centrifugadas a 5 minutos sob 3000 rpm para posteriormente serem filtradas. Os extratos de metais disponíveis foram analisados em ICP-OES e a disponibilidade dos metais foi calculada.

A caracterização da superfície topográfica das partículas foi obtida por análise simultânea de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (SEM-EDS) com microscópio eletrônico modelo MIRA3 (Tescan, CZ) no C-LABMU da UEPG. As amostras foram peneiradas em malha 2 mm e foram recobertas com ouro para melhoria da condutividade elétrica do material. A tensão de 15 kV em vácuo foi aplicada para obtenção das imagens de elétrons.

A área superficial específica e a histerese de adsorção-dessorção foram obtidas por saturação com N_2 no ponto de liquefação ($-193 \text{ }^\circ\text{C}$) em analisador de área superficial específica modelo Autosorb (Antoon-Paar, AT) e os dados foram tratados com o software ASiQwin no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Os materiais foram inicialmente tratados para a remoção de gases atmosféricos adsorvidos na superfície dos materiais, sendo colocados em vácuo sob a temperatura limite de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar alterações nas suas características. A determinação da área superficial específica foi realizada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (1938) denominado BET, utilizando as equações 9 e 10.

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m}{m_p} \times 6,022 \times 10^{23} \quad (9)$$

$$\frac{1}{[Va(\frac{P_0}{P}-1)]} = \frac{C-1}{V_m C} x \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (10)$$

Em que S_{BET} é a área superficial específica da amostra, V_m é o volume de N_2 adsorvido em monocamada aparente, A_m é a sessão transversal de uma monocamada de N_2 ($16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), m_p é a massa da amostra em g, P é a pressão do N_2 em equilíbrio com a superfície em Pa, P_0 é a pressão de saturação por N_2 , V_a é o volume de gás adsorvido na pressão P , e C é a constante de BET que indica a energia de adsorção do N_2 sobre a superfície e o grau de interação entre o adsorvente e o adsorbato. O volume V_m e a constante C foram obtidos por regressão linear de $1/[Va(P_0/P-1)]$ em função da pressão parcial (P/P_0) de N_2 na faixa de 0,05 a 0,35 através das equações 11 e 12.

$$V_m = \frac{1}{\alpha + 1} \quad (11)$$

$$C = 1 + \frac{\alpha}{l} \quad (12)$$

Em que α é o coeficiente angular da regressão linear que representa $(C-1)/V_m C$ e l é o intercepto que representa $1/V_m C$.

A caracterização do volume e raio de poros dos materiais foi obtida através do método de Barrett, Joyner e Halenda (1951) denominado BJH e foi obtido pela isoterma de adsorção-dessorção de N_2 segundo a equação 13.

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\sigma V_a}{8,316 \times 10^7 \times 2,303 T r} \quad (13)$$

Em que σ é a tensão superficial do N_2 líquido, T é a temperatura dada em Kelvin e r é o raio do capilar em cm que posteriormente foi convertido para nm.

A densidade dos materiais foi caracterizada pelo método de picnometria utilizando gás He em picnômetro modelo Ultrapyc 1200e (Quantachrome, EUA) do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A densidade de partículas (ρ) foi obtida pela média de 10 ensaios.

4.3.3 Relações hídricas

A hidrofobicidade do biochar foi determinada pela interação sólido-líquido com depósito de gotas na superfície (LETEY; CARRILLO; PANG, 2000). A amostra foi peneirada em malha de 500 μm e foi realizada a diluição seriada de álcool etílico absoluto em água assim como proposto por Butler e Wightman (1932). A amostra foi seca a 105 °C e cerca de 4 g foram depositadas sobre vidro de relógio. Uma gota de aproximadamente 50 μL de cada diluição de álcool foi depositada sobre a amostra e o tempo de absorção foi monitorado. A gota absorvida pela amostra em 5 segundo apresenta ângulo de contato sólido-líquido de aproximadamente 90° e permite a aplicação da equação 15 para determinar a tensão sólido-ar da amostra. Para determinar a tensão sólido-água da amostra foi aplicado o cálculo do ângulo de contato sólido-água segundo a equação 16.

$$\gamma_s = \frac{\gamma_{ND}}{4} \quad (15)$$

$$\cos\theta = 2\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_{\text{água}}}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (16)$$

Em que θ é ângulo de contato sólido-água em radianos que posteriormente foi convertido para graus, γ_s é a tensão superficial sólido-ar da amostra, γ_{ND} é a tensão líquido-ar da diluição de álcool que foi absorvida em 5 segundos e $\gamma_{\text{água}}$ é a tensão líquido-ar da água.

A persistência hidrofóbica foi medida pelo tempo de absorção de uma gota de água deionizada de 50 μL sobre a amostra pulverizada. O tempo de absorção de 5 gotas foi anotado e o resultado médio foi dado em intervalos de uma hora.

O pH e a condutividade elétrica (EC) da suspensão concentrada das amostras foram determinados em pHmetro PHS3 BW (Mettler Toledo, USA) e condutímetro modelo META150 (Metaquímica, BR), respectivamente, no Laboratório de Fertilidade do solo da UPEG. Foram suspensos 2,5 g de amostra peneirada em malha de 2 mm em 25 mL de água deionizada (0,1 m v^{-1}), em que esta suspensão foi agitada em mesa orbital a 250 rpm por uma hora e deixada repousar por mais uma hora. O pH e a EC das amostras foram determinados imediatamente após repouso. O potencial do

componente osmótico da suspensão foi estimado pela equação 17 e deduzido do potencial osmótico da água deionizada pela equação 18 (RICHARDS, 1954).

$$\Psi_{osm} = EC \times 0,036 \quad (17)$$

$$\Psi_{osm amostra} = \Psi_{osm Suspensão} - \Psi_{osm Água} \quad (18)$$

Em que Ψ_{osm} é o componente osmótico estimado, EC é dado em $\mu\text{S cm}^{-1}$, $\Psi_{osm amostra}$ é o componente osmótico proveniente da suspensão da amostra, $\Psi_{osm Água}$ é o componente osmótico da água deionizada e $\Psi_{osm Suspensão}$ é o componente osmótico proveniente do sólido em suspensão.

4.4 INCUBAÇÃO DO BIOCHAR AO SOLO

O solo extraído de uma trincheira da camada de 0-20 cm do experimento e dois tipos de biochar sendo um fabricando neste estudo e outro proveniente da Universidade de Brasília caracterizado por Figueiredo *et al.* (2018) foram peneirados em malha de 2 mm e secos a temperatura de 40 °C. Este solo apresenta 604 g kg⁻¹, 130 g kg⁻¹ e 266 g kg⁻¹ de argila, areia e silte, respectivamente. Uma alíquota de solo e de biochar foram tomadas para a determinação da umidade. A dose incubada de biochar ao solo, ambos em base seca, foi equivalente a 10 Mg ha⁻¹ segundo a equação 19.

$$Dose \ de \ biochar = \frac{1}{profundidade \times Ds \times 1000} \quad (19)$$

Em que a dose de biochar é dada em g g⁻¹ de solo, profundidade refere-se a camada de solo extraída para incubação e Ds é a densidade do solo, a qual é aproximadamente 1 g cm⁻³ para solos peneirados em malha de 2 mm.

Foram preenchidos três cilindros metálicos de volume de 100 cm³ (5 cm x 5 cm) com 100 g da mistura de solo e biochar, evitando compactação. Cada amostra foi submetida a dez ciclos de molhamento e secagem em ambiente natural na faixa estimada da capacidade de campo ao ponto de murcha permanente, ou seja, da umidade de 0,35 g g⁻¹ a 0,2 g g⁻¹, respectivamente. Cada ciclo durou

aproximadamente três dias, resultando em tempo de incubação total de 30 dias. Então, cada tratamento de solo foi submetido a saturação por inundação gradativa até 3/4 de altura e depois submetidos a extração de água nos potenciais de 0,1 bar e 1 bar, respectivamente, em um extrator de Richards (Solotest, BR) do Laboratório de Física do Solo da UEPG. Foram determinadas as constantes hídricas: retenção total de água (RTA) sendo a massa total de água retido por inundação; água drenável (AD) sendo igual a massa de água extraível da saturação até 0,1 bar; capacidade de campo (CC) sendo a umidade do solo após a extração em 0,1 bar; água facilmente disponível (AFD) sendo igual a massa de água extraída de 0,1 bar até 1 bar e disponibilidade de água total (DAT) igual a massa de água extraída de 0,1 bar até o ponto de murcha permanente das plantas (PMP), cujo é a umidade do solo na tensão teórica de 15 bar e foi determinado pela temperatura do ponto de orvalho em WP4-C (HILLEL, 1998; WEIL; BRADY, 2017). Após a obtenção das constantes hídricas, cada mistura de solo-biochar foi seca a 40 °C e peneirada em malha de 500 µm para caracterização química de rotina.

4.5 DETERMINAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE ORIENTADA

A orientação da pirólise do lodo de esgoto foi referenciada através do histórico da área e pela análise qualitativa dos minerais nas frações do solo em que estes dados foram confrontados com a caracterização do biochar obtido em diferentes temperaturas. A eficácia do método de orientação da pirólise e a inferência da influência do biochar no solo foram investigados através dos resultados da incubação.

4.6 EXPERIMENTOS EM CAMPO

Dois experimentos em áreas comerciais utilizando doses de biochar foram implantados. As caracterizações dos experimentos encontram-se na Tabela 1 e as características físicas e químicas dos solos na Tabela 2.

Tabela 1 – Caracterização dos experimentos de doses de biochar instalados.

Local (latitude e longitude)	Classe de solo na 1ª ordem do SBCS ¹	Sistema de produção	Forma de aplicação de biochar
Fazenda Pinheiro (-24,97823; - 50,36056)	Cambissolo	Sistema de integração lavoura-pecuária	Aplicação a lanço e incorporação com grade à 20 cm
Fazenda Nova União (-25,18701; - 49,96794)	Neossolo	Sistema de produção intensivo de grandes culturas em plantio direto	Aplicação a lanço no pré- plantio sem incorporação

Fonte: O autor.

Nota: ¹SBCS – Sistema brasileiro de classificação de solos

Tabela 2 – Caracterização dos solos dos experimentos de doses de biochar.

Atributo	Unidade	Fz. Pinheiro	Fz. Nova União
		Valor	
pH em CaCl ₂	cmol _c dm ⁻³	5,8 MA	5,4 A
H+Al	cmol _c dm ⁻³	3,55	3,77
Al trocável	cmol _c dm ⁻³	0,04 MB	0,00 MB
Ca trocável	cmol _c dm ⁻³	5,6 A	2,29 A
Mg trocável	cmol _c dm ⁻³	0,8 ME	0,93 ME
K trocável	cmol _c dm ⁻³	0,31 A	0,24 A
P (Melich 1)	mg dm ⁻³	87,4 MA	85,98 MA
C-orgânico	g dm ⁻³	17,03 A	11,57 M
CTC a pH 7	cmol _c dm ⁻³	10,26 M	7,23 B
CTC efetiva	cmol _c dm ⁻³	6,75 A	3,46 M
Sat. por bases	%	65,4 A	47,9 M
Argila	%	60,4	9,7
Areia	%	13,0	87,0
Silte	%	26,6	3,3

Fonte: O autor.

Nota: Ao lado dos valores seguem as interpretações baixo (B), médio (ME), alto (A), muito alto (MA) segundo o Manual de Adubação e Calagem para o Estado do Paraná (SBCS, 2017).

O primeiro experimento foi realizado na Fazenda Pinheiro no mesmo solo utilizado para incubação de biochar e foi composto das doses de biochar de 0 Mg ha⁻¹; 2,5 Mg ha⁻¹; 5 Mg ha⁻¹; 7,5 Mg ha⁻¹ e 10 Mg ha⁻¹ sob o desenho de blocos casualizados com cinco repetições. Foi avaliada a influência das doses de biochar na produção de matéria seca de um mix de cobertura composto de nabo forrageiro, aveia

e centeio plantado em 18 de maio de 2022 e posteriormente na produtividade de soja cultivar Brasmax Vênus plantada em 10 de outubro de 2022 com adubação de base de 190 kg ha⁻¹ de MAP e cobertura de 100 kg ha⁻¹ de KCl.

Outro experimento foi instalado na Fazenda Nova União, composto das doses de 0 Mg ha⁻¹; 1 Mg ha⁻¹; 2 Mg ha⁻¹; 3 Mg ha⁻¹ e 5 Mg ha⁻¹ sob o desenho de blocos casualizados com duas repetições em que foi avaliada a produtividade da cultivar de trigo TBIO Ponteiro plantado sem adubação na data de 22 de junho de 2022.

4.7 ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS

O pirolisador foi avaliado quanto ao controle de temperatura pelo estudo dos desvios da temperatura observada em relação a temperatura alvo. A reprodutibilidade do processo de pirólise foi inferida através da análise de variabilidade das frações dos produtos pelo desvio padrão e pelo coeficiente de variação.

O lodo de esgoto foi utilizado como tratamento controle para calcular o tamanho do efeito da temperatura através do cálculo $\text{Efeito} = \text{Tratamento}/\text{Controle}$ e para acompanhar a evolução das características do biochar. Quando o efeito é nulo, ou seja, o tratamento é igual ao controle, o tamanho do efeito é igual a um. Quando o tamanho do efeito é maior que a unidade ocorre o enriquecimento em relação ao controle e valores menores que um indicam o empobrecimento em relação ao controle.

O intervalo de confiança obtido sob a distribuição t de Student foi utilizado para inferência estatística foi utilizada para julgar se a influência da incubação de biochar no solo é provável. Para avaliar o tamanho do efeito, a diferença entre o tratamento em estudo e o controle foram normalizadas através do procedimento $\text{Tratamento}/\text{Controle}/\text{Controle}$. Então, foram obtidos os intervalos de confiança à 95% das diferenças normalizadas. A validação da orientação da pirólise foi dada pela lógica Bayesiana de esperança *a priori* e de conhecimento atualizado *a posteriori* (HOWSON; URBACH, 2006).

A tabulação, consolidação, limpeza e manutenção dos dados foram realizados no software Excel, versão 2016. As análises por interpretação gráfica como TGA/DTA/DSC, BET, FTIR, DRX e ζ foram realizadas no software Origin, versão 8.5. Análises estatísticas e gráficos de resumo estatístico foram realizadas no software R.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

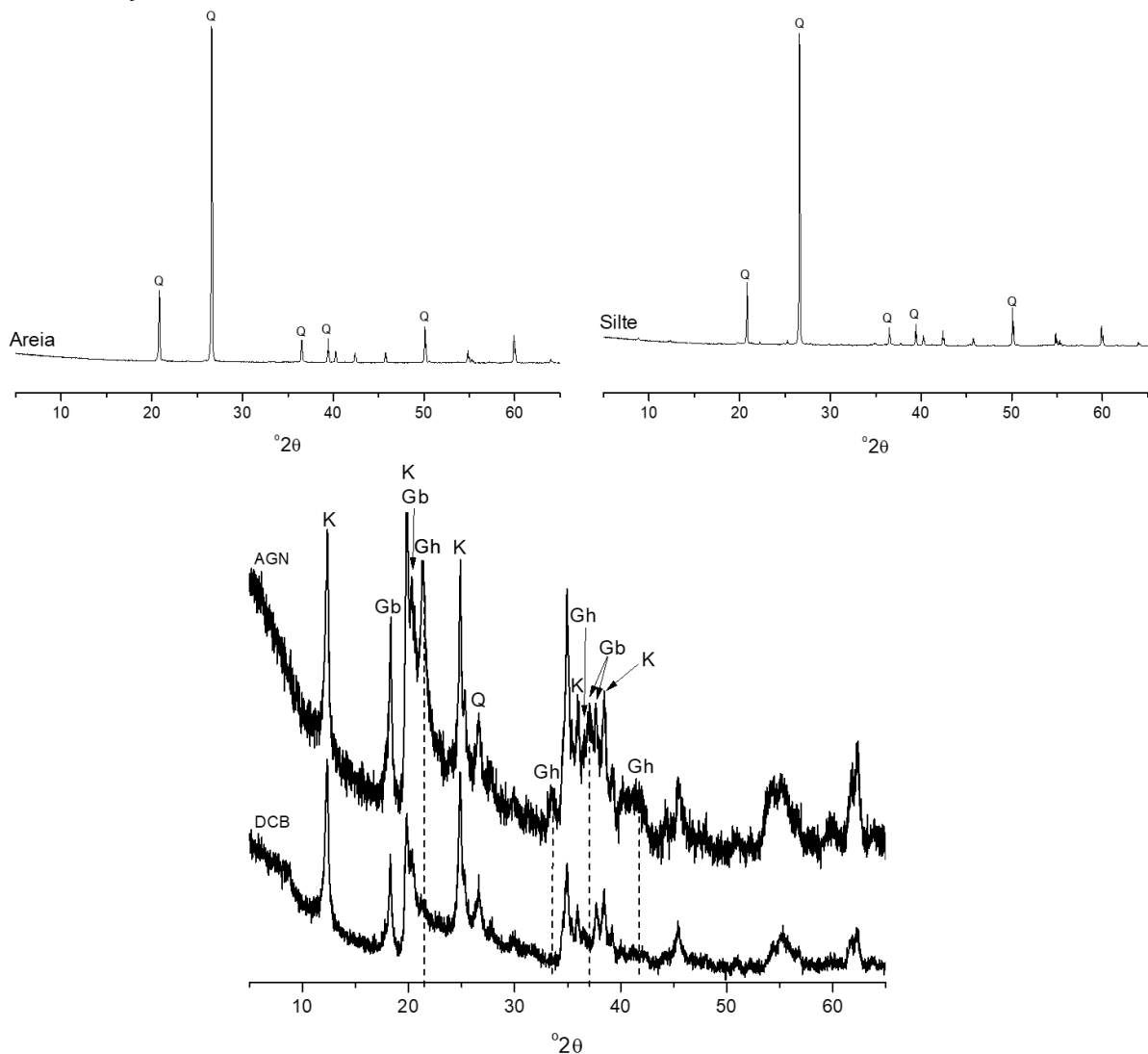
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO PARA INCUBAÇÃO DE BIOCHAR

A caracterização textural e química do solo da Fazenda Pinheiro apresentou $CTC_{efetiva}$ próxima ao valor teórico da CTC da caulinita de aproximadamente $8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Tabela 2). Houve alto teor de P, podendo ser resultado das altas doses de fertilizantes praticadas. A matéria orgânica ($= C\text{-org} \times 0,172$) compõe 2,92% do solo, indicando que há pouca contribuição da matéria orgânica na CTC_{pH7} do solo.

Os difratogramas obtidos por DRX estão disponíveis para observação na Figura 2 e a identificação dos minerais está na Tabela 3. Foram identificados picos referentes ao mineral quartzo na fração areia e silte. Devido a composição de Si e O no quartzo e sua baixa decomposição quando na fração areia e silte, portanto o solo não deve ter reserva mineral que contribua com a nutrição das plantas.

Na fração argila foram identificados apenas minerais do tipo 1:1 e 0:1 como a caulinita, gibbsita e goethita, sendo coerente com a baixa CTC_{pH7} do solo. O DRX da argila DCB auxiliou na identificação da presença de goethita, explicando a predominância da coloração amarela. A análise de desidroxilação por TGA/DTA/DSC (Figura 3) revelou que 65% da massa da fração argila do solo é composta por caulinita. Este é o único mineral identificado com propriedades químicas para gerar carga elétrica líquida negativa na faixa de pH natural do solo, portanto a caulinita deve ser o único componente inorgânico que contribui pela formação da CTC, já que apresenta em sua superfície o grupo silanol (Si-O) de pH_{PCZ} de aproximadamente 2,0. Também, deve haver pouca contribuição para a nutrição das plantas pelo intemperismo destes minerais, pois em sua maior parte são formados por Si, Al e Fe (HILLEL; 1998; MITCHELL; SOGA, 2005; WEIL; BRADY, 2017), o que resulta em um sistema agrícolas altamente dependentes da adubação.

Figura 2 – Difratomogramas da fração areia, silte e argila natural ou desferrificada do solo alvo em que estão apontados os picos característicos dos minerais quartzo (Q), caulinita (K), gibbisita (Gb) e goethita (Gh) segundo Chen (1977). As linhas tracejadas indicam os picos que foram alterados pela desferrificação.



Fonte: O autor.

Em posse das informações mineralógicas é possível deduzir que a CTC_{pH7} do solo de $10,26 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (Tabela 2) ocorra devido a contribuição dos grupos funcionais da matéria orgânica, já que a CTC_{pH7} teórica da caulinita é de $8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Deduzindo a CTC_{pH7} teórica da caulinita da CTC_{pH7} do solo, a contribuição da matéria orgânica é de $2,26 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Dividindo a contribuição da CTC da matéria orgânica pela porcentagem de massa da matéria orgânica no solo, estima-se que a CTC_{pH7} da matéria orgânica seja de $77,4 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Este valor é baixo em relação ao encontrado na literatura, que vai de 100 a $400 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, o que é indicativo de que a matéria orgânica deste solo tem baixa reatividade química (HILLEL; 1998; MITCHELL; SOGA, 2005; WEIL; BRADY, 2017). Outras contribuições à CTC_{pH7} do solo podem ser

provenientes da substituição isomórfica nos óxi-hidróxidos de ferro e alumínio, que alteram a carga líquida superficial deste mineral (FILHO, 2015).

Tabela 3 – Espaçamento teórico e observado dos minerais do solo alvo identificados por DRX.

Mineral	Fórmula química	°2θ		d (nm)	
		teórico	observado	teórico	observado
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	12.30	12.30	7.14	7.14
		20.36	20.38	4.36	4.33
		24.87	24.86	3.58	3.55
		36.06	35.89	2.49	2.46
		38.46	38.43	2.34	2.30
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	18.30	18.33	4.82	4.82
		20.32	20.30	4.37	4.35
		20.55	20.32	4.32	4.34
		36.67	37.08	2.45	2.38
		37.79	37.68	2.36	2.34
Goethita	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	21.30	21.30	4.14	4.14
		33.30	33.42	2.69	2.64
		36.06	37.08	2.49	2.38
		36.67	37.08	2.45	2.38
		41.22	41.17	2.19	2.14
Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	26.70	26.65	3.34	3.31
		20.85	20.32	4.26	4.34
		36.52	36.51	2.46	2.46
		39.52	39.44	2.28	2.25
		50.20	50.56	1.81	1.75

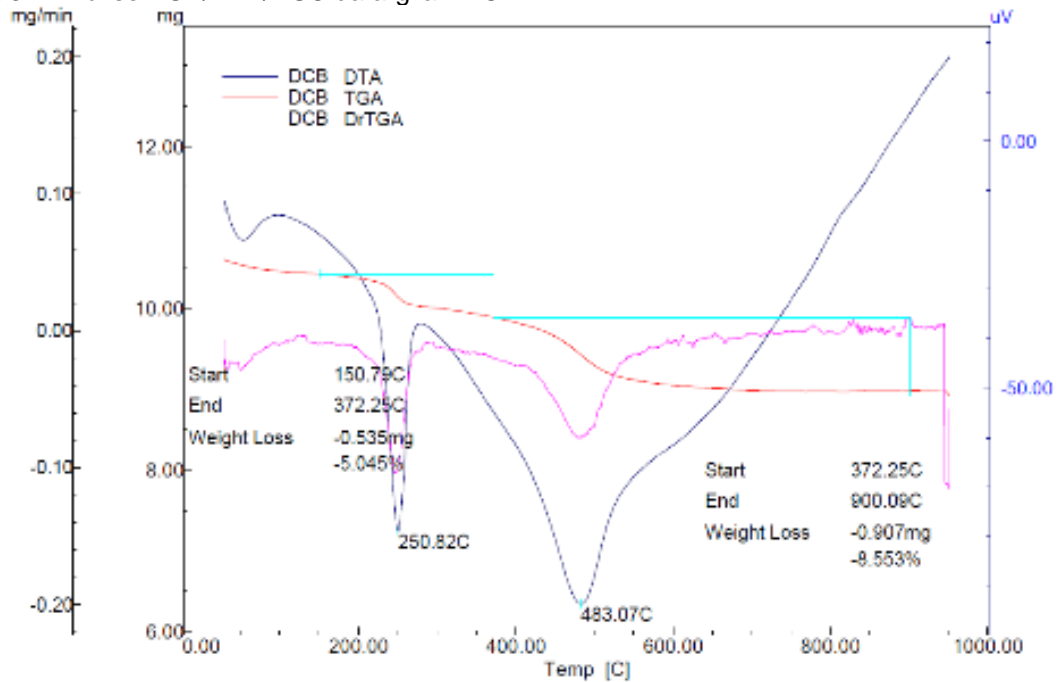
Fonte: O autor.

Nota: As comparações foram realizadas assim como sugerido por Chen (1977).

Os minerais gibbsite e goethita são compostos principalmente pelos grupos aluminol (Al-O) e ferrol (Fe-O), que tem pH_{PCZ} teórico de 7,5 e 8,5, respectivamente. Assim, eles contribuem para a formação da capacidade de troca aniônica (CTA), pois tem carga elétrica líquida positiva na faixa de pH natural do solo. A caulinita também pode apresentar carga elétrica positiva em sua superfície, já que contém o grupo funcional aluminol. Porém, a carga líquida da superfície da caulinita só deve ser positiva em condições em que o pH é fortemente ácido, provavelmente menor que 4 dependendo do número de substituições isomórficas no octaedro de alumínio (HILLEL; 1998; MITCHELL; SOGA, 2005; WEIL; BRADY, 2017). O comportamento elétrico destes minerais pode resultar em efeito sinérgico com o biochar, formando

agregados pela atração das cargas elétricas de sinal oposto. Isto é provável de ocorrer visto que o biochar deve apresentar muitos grupos funcionais orgânicos formadores de cargas elétricas negativas, como o álcool, ácido carboxílico e fenol (UCHIMIYA; CHANG; KLASSON, 2011; ZIELIŃSKA *et al.*, 2015) que apresentam pH_{PCZ} de aproximadamente 3,5 (WEIL; BRADY, 2017).

Figura 3 – Análise TGA/DTA/DSC da argila DCB.



Fonte: Cedido pelo Laboratório de Mineralogia do Solo da Universidade Federal do Paraná.

5.2 DESENVOLVIMENTO DO PIROLISADOR E DO PROCESSO DE PIRÓLISE

Para atingir o primeiro objetivo desta pesquisa, foi realizada uma revisão de literatura para conhecer os pirolisadores utilizados na literatura. Os parâmetros de pirólise encontrados estão apresentados na Tabela 4. Apenas Nuagah *et al.* (2020) utilizou carga no pirolisador na ordem de quilogramas e não utilizou injeção de gás para obter atmosfera inerte. Fundamentalmente, para que ocorra a pirólise é necessário um reator que possibilite gerar atmosfera não oxidativa (inerte). A injeção de gás para alteração da constituição da atmosfera pode ser um limitante para a ampliação do pirolisador para a escala industrial, porque para grandes cargas é necessária alto fluxo de gás inerte como N_2 ou He , tendo como consequência aumento do custo. Então, a alternativa encontrada julgada como a mais viável foi o

desenvolvimento de um pirolisador com reator de atmosfera isolada que seria saturada com os gases da própria devolatilização do lodo de esgoto.

Tabela 4 – Parâmetros de pirólise para lodo de esgoto e resultados de decomposição térmica relatados no periódico *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* de 2010 a 2021.

Autor	Carga (kg)	T (°C)	Resid. (min)	Atm.	Taxa (°C min ⁻¹)	Lodo de esgoto		Decomp. (%)
						Umidade (%)	Cinzas (%)	
NUAGAH et al. (2020)	2,1	300						33
		450	60	Isolada	15	14,7	68,7	57
		600						76
TIAN e LIU (2020)	0,01	500	180	N ₂	10	0	35,8	47
MOŠKO et al. (2020)	0,1	400						38
		500	120	He	ND	10	43,3	48
		600						50
WANG et al. (2019)*	0,03		30					45
			60					50
		600	90	N ₂	20	2,88	27,54	52
			120					55
CHEN et al. (2019)	0,015		150					55
		550	30	N ₂	5	4,6	19,16	61
HUANG; YU; HUANG, (2018)	0,01	500						32
		600	240	N ₂	3	ND	ND	38
		700						39
		800						41
PRASPALIA USKAS et al. (2018)	0,3	850	90	N ₂	15	10	34,5	58
ZIELINSKA et al. (2015)	0,112	500						46
		600	300	N ₂	25	4,5	55,83	49
		700						51
YUAN et al. (2013)	0,2	300						10
		400	Até					15
		500	parar o	N ₂	ND	0	ND	20
		600	biogás					25

Fonte: O autor.

Nota: O acrônimo ND refere-se a informação não disponível e * a co-pirólise de lodo de esgoto e palha de algodão. Os acrônimos e abreviações T, Resid., Atm., Taxa e Decomp. referem-se à temperatura final de pirólise, tempo de residência, tipo de atmosfera no reator, taxa de aquecimento e massa decomposta relativa a carga pirolisada.

Durante a revisão de literatura, tanto a umidade quanto as cinzas dos diferentes lodos de esgoto pirolisados parecem reduzir a decomposição, sendo aqueles com teor de cinzas maior que 50% os mais próximos da realidade brasileira. Para melhorar a eficiência da pirólise, idealizou-se desenvolver um pré-tratamento de baixo custo para o lodo de esgoto para aumentar a decomposição, tendo como objetivo a redução da umidade inicial que é de aproximadamente 50% e a redução das cinzas, que são compostos termicamente não decomponíveis.

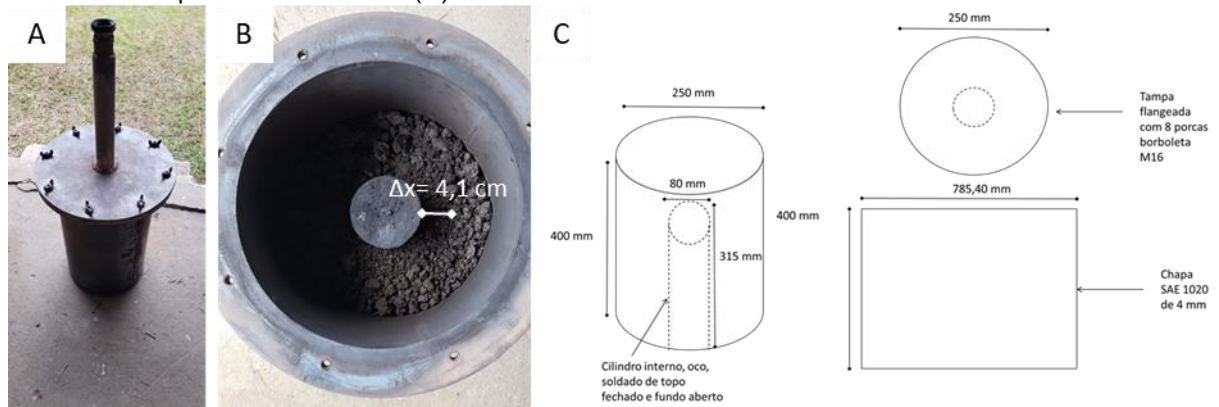
Quanto ao material comburente para o aquecimento do reator, o pirolisador foi idealizado para futuramente utilizar o metano proveniente do próprio tratamento do esgoto sanitário, pois é um combustível renovável, prontamente disponível e de baixo custo, que corriqueiramente não é aproveitado. Porém, não seria possível coletar o gás metano do tratamento de esgoto nesta pesquisa, pois isto demandaria da compra de equipamentos para a condução e armazenamento do gás. Então, os testes nos pirolisadores foram realizados com GLP que tem poder calorífico superior (PCS) semelhante ao gás metano ($PCS_{GLP} = 11.750 \text{ kcal kg}^{-1}$ e $PCS_{\text{metano}} = 11.940 \text{ kcal kg}^{-1}$), assim permitindo realizar comparações com o uso do gás metano proveniente do tratamento de esgoto. Por fim, para reduzir a demanda de comburente, foi idealizado reciclar o biogás produzido durante a pirólise para aquecer o reator do pirolisador, já que existe o mesmo limitante de armazenamento citado para o gás metano.

Foram construídas sete versões de pirolisadores. Na sua última versão o pirolisador foi montado com peças de aço carbono tipo SAE 1020 de 4 mm de espessura para permitir a fácil transferência de calor. Outras características na escolha deste material foram sua boa usinabilidade, fácil manipulação, possibilidade de soldagem comum e pela temperatura de recozimento ser de aproximadamente 900 °C, evitando alterações nas suas características durante a pirólise. O reator do pirolisador apresenta na parte interna uma aleta de 30 cm de altura e 5 cm de diâmetro (Figura 4).

No topo do reator foi construído um engate rápido que conecta o sistema de condensação de gases do tipo ciclone 1D3D (diâmetro superior de 16 cm, cilindro superior de altura de 16 cm, altura do cone de 48 cm e diâmetro inferior de 4 cm) conectado a um coletor de 6 L (diâmetro de 20 cm e altura de 20 cm com fundo inclinado em 10%). O trocador de calor possuía diâmetro de 1 polegada com 3 circuitos de 50 cm de diâmetro e coletor de 6 L similar ao coletor do ciclone. Ao fim do sistema, foi instalado um queimador para a combustão do biogás com ponta em

espigão para engate rápido de mangueira para permitir a sua coleta e com quebra-vento de 5 cm. Tanto o reator quanto os coletores contêm flange com vedação em papelão hidráulico 550 de aramida que possibilitariam a abertura para a limpeza interna. Foi feita o isolamento térmico do pirolisador através de duas lâminas de ferro fundido e duas camadas de lã de vidro entre as lâminas (Figura 5).

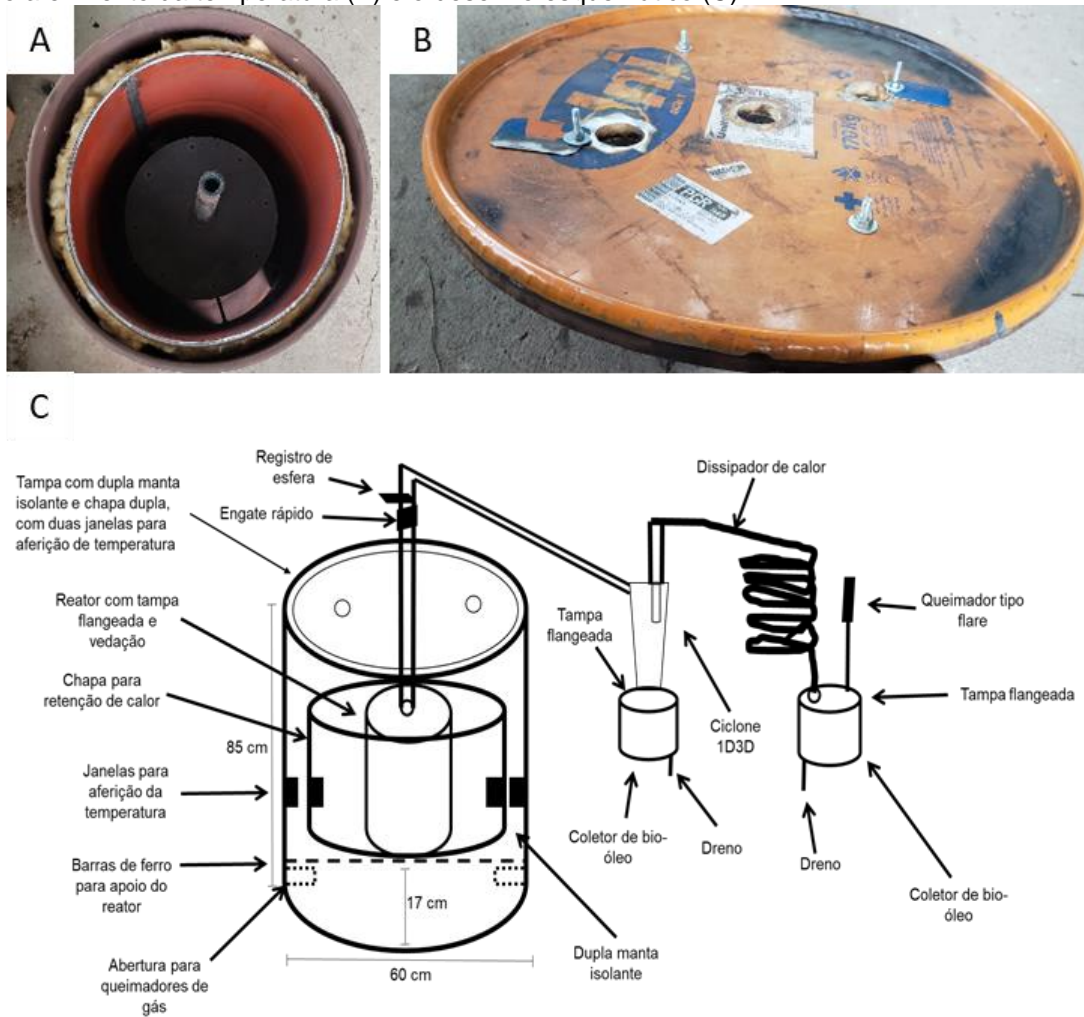
Figura 4 – Detalhes do reator, em que estão dispostos a visão do reator fechado (A), reator parcialmente abastecido demonstrando a distância Δx das paredes do reator para o centro do lodo de esgoto (B) e o desenho esquemático do reator (C).



Fonte: O autor.

Foram testados dois pré-tratamentos para melhoria da decomposição térmica do lodo de esgoto, sendo eles o peneiramento em malha de 8 mm e a retenção em malha de 4 mm. A influência dos pré-tratamento no teor de areia foi avaliada pelo teor de cinzas do lodo de esgoto, em análise realizada através do aquecimento em ambiente oxidativo até 750 °C, já que a areia é composta majoritariamente de quartzo e que este mineral não atinge o ponto de ebulição nestas condições. O lodo de esgoto de origem continha 66,7% de cinzas e após retido em malha 4 mm conteve 50,3%, enquanto ao ser peneirado em malha 8 mm apresentou 74,3% de cinzas. O incremento do teor de cinzas quando foi realizado o peneiramento em malha de 8 mm pode ser justificado pela retenção de parte do material orgânico na malha, enquanto a retenção do lodo de esgoto em malha de 4 mm permite a passagem de partículas desagregadas, principalmente da areia. Então, adotou-se como pré-tratamento do lodo de esgoto a solarização para a redução da umidade e a retenção em peneira de 4 mm para reduzir o teor de areia. A umidade do lodo de esgoto após solarização e retenção na malha de 4 mm foi de 6,3%.

Figura 5 – Imagens do forno do pirolisador, em que está disposta a visão superior sendo possível visualizar o isolante de fibra de vidro entre as camadas de ferro (A), a tampa do forno com aberturas para o aferimento da temperatura (B) e o desenho esquemático (C).



Fonte: O autor.

Um protocolo de pirólise foi desenvolvido com procedimentos de segurança e para melhorar a reprodutibilidade do processo, o qual está disposto logo abaixo.

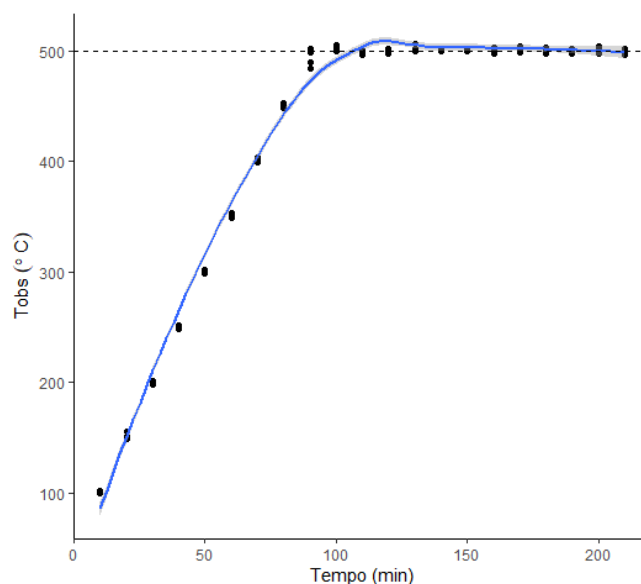
Primeiro, o reator é desacoplado do pirolisador através do engate rápido, retirado do forno e seu flange é aberto. O lodo de esgoto é pesado e abastecido no reator, que tem sua tampa vedada com papelão hidráulico 550 e é fechado apertando as porcas de forma alternada. O reator é posicionado dentro do forno e reacoplado pelo engate rápido. O registro deve estar na posição fechada na primeira etapa de aquecimento. É realizada a primeira rampa de aquecimento até 200 °C na taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O controle da taxa de aquecimento é feito pelo controle de vazão de gás nos queimadores e o monitoramento da temperatura deve ser realizado a cada 10 minutos nas janelas de aferição do pirolisador. Esta primeira rampa de aquecimento remove a água adsorvida ao lodo, transformando-a em vapor, o qual fica pressurizado dentro do reator devido ao registro estar fechado. A saturação com vapor da água garante o mínimo contato do lodo de esgoto com o oxigênio, evitando combustão espontânea e resultando em menor teor de cinzas do biochar produzido. Após atingir 200 °C, abre-se o registro de

esfera e procedesse o aquecimento na taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura alvo. A temperatura alvo é mantida pela residência de 2 horas. Ao fim da pirólise, monitora-se a massa de líquido coletado nos coletores para confrontar com a massa calculada de desidratação e julgar se o processo passou da fase de desidratação e atingiu a pirólise.

Ao encerrar o tempo de residência, a combustão é cessada pelo fechamento do registro dos queimadores e o reator é deixado para resfriar. Em ambiente com temperatura do ar de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, toma-se de uma a duas horas até o forno atingir temperatura menor que $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, podendo então ser aberto para que o reator seja desacoplado e substituído por outro reator para iniciar um novo processo. Mesmo com o reator removido do forno, não se deve abri-lo, pois devido à baixa condutividade térmica do lodo de esgoto toma-se mais de 8 horas para atingir temperatura que não ocorra a combustão espontânea. Sugere-se que o reator deva ser aberto para descarga do biochar apenas no dia seguinte ao processo, deixando-o com o encanamento fechado para evitar a entrada de ar. No caso de que o reator seja deixado acoplado no pirolisador, deve-se afrouxar o engate rápido para evitar a contração da rosca durante o resfriamento, ocasionando travamento. Caso isto ocorra, deve-se aquecer com maçarico no local do engate rápido para desacoplamento com grifo enquanto ainda quente.

Para testar o protocolo de pirólise, foram realizados três processos com carga de abastecimento de 7 kg, que gerava volume suficiente de lodo de esgoto para cobrir a aleta central do reator. Foi praticada a taxa de temperatura de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 6).

Figura 6 – Temperatura observada (T_{obs}) em três testes de pirólise na sétima versão do pirolisador na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e temperatura final de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. A linha azul representa a regressão local em função do tempo e a sombra representa o desvio padrão. A linha tracejada representa a temperatura alvo.



Fonte: O autor.

A decomposição média observada na sétima versão do pirolisador foi de 30,4% sob a temperaturas final de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o consumo médio de GLP foi de 2,17 kg. Um

novo teste foi realizado sob os mesmos parâmetros, mas com três horas de residência, resultando em 31% de decomposição e consumo de 4,8 kg de GLP. O aumento do tempo de residência levou a ganho pouco expressivo de decomposição, implicando significativamente no aumento de consumo de GLP. A ilustração dos produtos obtido nestes parâmetros de pirólise está disposta na Figura 7, em que é possível observar uniformidade nos agregados e cor escurecida do bio-óleo coletado, o qual apresenta grande quantidade de água que deve ser proveniente da desidratação e desidroxilação.

Figura 7 – Detalhes do biochar produzido na sétima versão do pirolisador (A), bio-óleo coletado (B) e biogás em combustão (C).



Fonte: O autor.

Baseado na decomposição, na uniformidade do biochar, na precisão e acurácia da temperatura e no consumo de gás GLP, adotou-se como padrão os parâmetros de pirólise carga de 7 kg, taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e tempo de residência de duas horas. Tais parâmetros foram os utilizados nos testes de produção de biochar em diferentes temperaturas finais.

A decomposição do lodo de esgoto em função da temperatura de pirólise foi monitorada em nove testes com os parâmetros determinados nos testes da sétima versão do pirolisador. Os testes foram divididos nas temperaturas de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, cada um com três repetições. O lodo de esgoto após o pré-tratamento apresentava 6,7% de umidade e 49,8% de cinzas, portanto esperava-se coletar o mínimo de 470 mL de material condensável no coletor proveniente da desidratação. A massa decomponível era de 3,20 kg em base seca. Os resultados médios das triplicatas da pirólise acompanhados do desvio padrão estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Frações relativas dos produtos da pirólise em diferentes temperaturas finais e consumo de GLP.

T final (°C)	Biochar ----- % -----	Bio-óleo ----- % -----	Biogás	GLP (Kg)
300	88,0±0,05	11,2±0,05	0,8±0,005	0.87±0,75
400	79,4±0,08	18,0±0,07	2,6±0,020	1.41±1,12
500	69,6±0,06	25,1±0,02	5,3±0,036	2.17±0,82

Fonte: O autor.

Nota: valores médios das triplicatas acompanhados do desvio padrão.

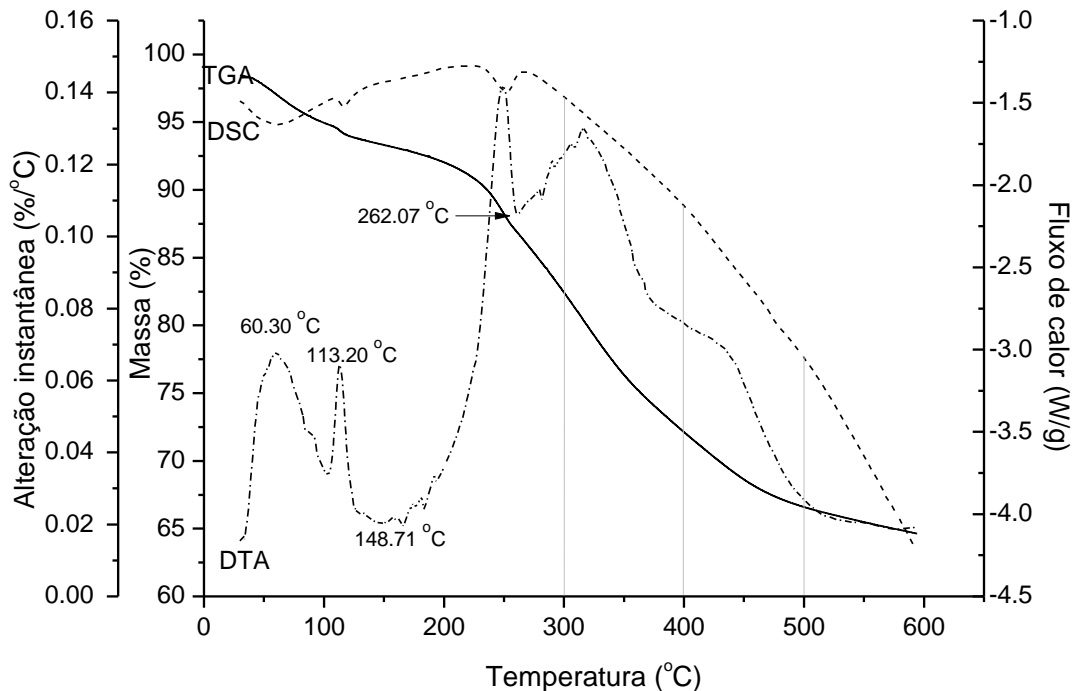
Houve pouca variação das frações dos produtos da pirólise, dado que o CV calculado é menor que 1% em todos os casos, o que indica que o protocolo de pirólise e o desenho do pirolisador apresentam alta reprodutibilidade. A maior variação encontrada foi a de consumo de GLP, com CV de 87% e 79% para a temperatura final de 300 °C e 400 °C, enquanto para 500 °C o CV foi de 38%. Estes valores indicam que o isolamento térmico do forno poderia ser melhorado, por exemplo com a utilização de tijolo refratário no lugar de ferro fundido ou a utilização de manta de fibra de cerâmica no lugar de fibra de vidro. As desvantagens destes materiais seriam seu alto custo e, para o tijolo refratário, a dificuldade do transporte. No caso do presente projeto, o uso do forno de ferro fundido possibilita transportar o pirolisador de um local para outro com facilidade, sendo que basta separar as peças para que caibam no porta-malas de um carro compacto.

O aumento da decomposição do lodo de esgoto com o aumento da temperatura de pirólise resultou na redução da massa de biochar e aumento da massa de bio-óleo e biogás, que são produtos da desvolatilização. O aumento da temperatura também resulta no aumento do consumo de GLP, o qual incrementou em cerca de 50% para cada aumento de 100 °C na temperatura final. Deduzindo a umidade inicial do lodo de esgoto de 6,7%, a decomposição em base seca foi igual a 5,3%, 13,9% e 23,7% com o aumento respectivo da temperatura. Estes valores podem ser comparados com a decomposição do lodo de esgoto pirolisado em análise TGA/DTA/DSC para determinar a fase de pirólise em que se encontra cada biochar (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

A simulação de pirólise nos mesmos parâmetros praticados pela análise TGA/DTA/DSC está disposta na Figura 8. A variação de massa do lodo de esgoto em função da temperatura de pirólise tem caráter puramente endotérmico. O evento de desidratação ocorre até a temperatura de 149 °C e apresenta dois picos endotérmicos,

sendo um mais amplo relativo a desidratação da água coesa com máxima variação de massa em 60 °C e um pico endotérmico agudo e mais fraco em 113 °C relativo a remoção da água adesiva. Na faixa de 149 °C à 262 °C ocorre a primeira fase da pirólise, em que é dada desvolatilização de material facilmente volatilizável, como das macromoléculas dos organismos vivos do tipo carboidratos, proteínas e lipídios. Após esta fase, inicia-se a segunda fase de pirólise, em que ocorre a desvolatilização e transformação do material volátil. Nesta fase de pirólise a DTA tende a zero e a entalpia aumenta com o aumento da temperatura, indicando que os materiais remanescentes apresentam maior calor sensível em relação ao calor latente.

Figura 8 – Análise TGA/DTA/DSC do lodo de esgoto. As temperaturas no gráfico indicam a desidratação da água coesa, adesiva e a temperatura inicial e final da primeira fase da pirólise. As linhas cinzas verticais indicam as temperaturas praticadas na sétima versão do pirolisador.



Fonte: O autor.

Tomada como referência a decomposição em base seca da análise TGA/DTA/DSC, a sétima versão do pirolisador atingiu 93,7%, 90,8% e 95,7% de eficiência de decomposição para as temperaturas finais de 300 °C, 400 °C e 500 °C. Considerando que a massa de amostra na análise termogravimétrica é de aproximadamente 15 mg, é razoável considerar que o protótipo de pirolisador desenvolvido apresenta alta eficiência de decomposição térmica, já que a carga é de aproximadamente 470 mil vezes maior que no equipamento de bancada. No caso do protótipo de pirolisador, sempre haverá um gradiente de temperatura da parte mais

externa para a parte mais interna da massa, que é maior quanto maior a distância do centro da massa para a fonte de calor. Esta condição deve ser levada em consideração quando for realizada a expansão do projeto para a escala industrial. Para contornar este problema, alguns pirólisadores encontrados na literatura propõem a implementação de peças móveis no reator para movimentar a carga durante a pirólise e uniformizar a temperatura, contudo isso implica em aumento de custos do projeto. No presente projeto de pirólisador, não se desejou implementar peças móveis devido ao maior custo e a maior dificuldade de vedação, o que colocaria em risco o desenvolvimento da pesquisa.

5.3 EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO BIOCHAR

Ao coletar o biochar das pirólises do lodo de esgoto em diferentes temperaturas, foi possível observar a olho nu transições em relação ao lodo de esgoto. Foi notável que o aumento da temperatura acarretou em escurecimento, aparecimento de rachaduras e a redução da agregação (Figura 9).

Figura 9 – Detalhes do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise.



Fonte: O autor.

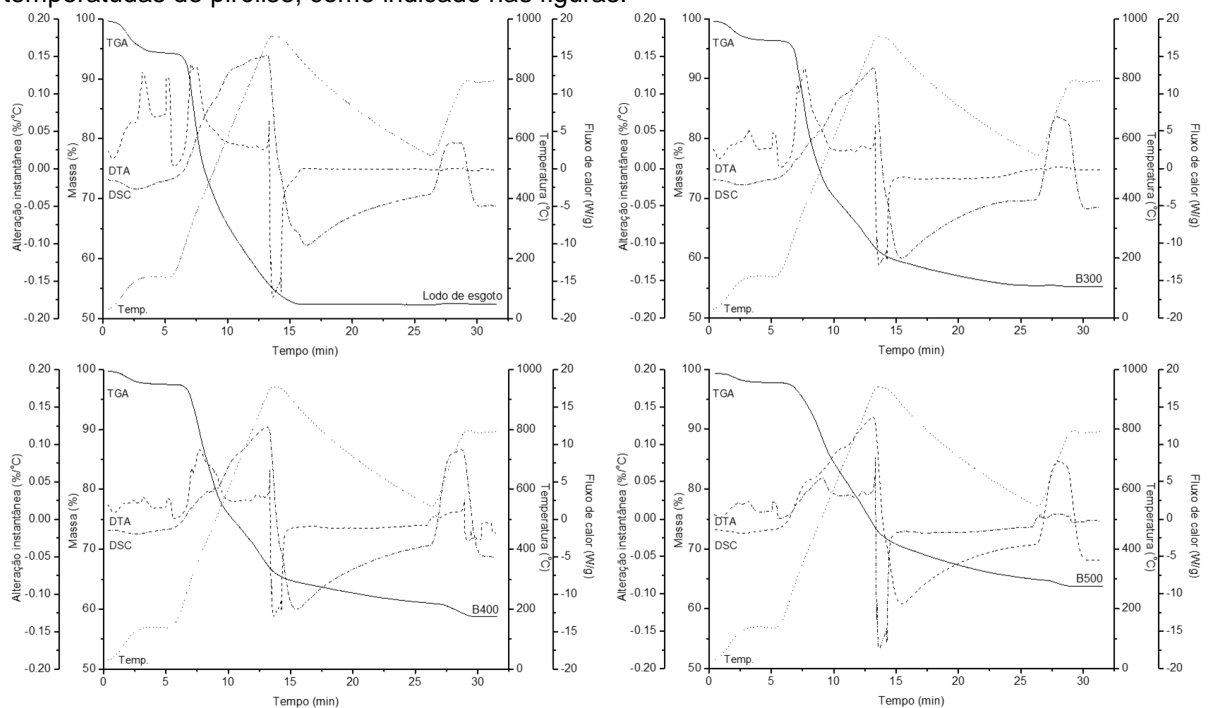
5.3.1 Composição próxima

A análise próxima é uma forma rápida de se conhecer a composição do material. No método proposto pelo *American Standard Test Methods (ASTM)* esta análise é realizada em forno e o carbono fixado é obtido por dedução, porém a realização da análise por TGA/DTA/DSC torna possível determinar diretamente a composição da amostra (GARCIA *et al.*, 2013). Este método também possibilita obter

a entalpia da reação, dando pistas da composição e dos possíveis efeitos do biochar no solo, auxiliando na determinação da pirólise orientada.

O comportamento do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise quanto ao fracionamento térmico por TGA/DTA/DSC está retratado na Figura 10 e o resumo da composição próxima e do fluxo de calor está na Tabela 6. A remoção térmica do material volátil (VM) apresenta uma reação puramente exotérmica com maior fluxo de calor em relação aos demais. A entalpia de desvolatilização diminuiu com o incremento da temperatura de pirólise até 400 °C, voltando a aumentar quando o biochar foi obtido em temperatura final de 500 °C.

Figura 10 – Análise próxima por TGA/DTA/DSC do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise, como indicado nas figuras.



Fonte: O autor.

O carbono fixado (FC) apresentou efeito oposto em relação ao VM. O incremento do FC com a temperatura final de pirólise pode ser dado pela herança do material de origem ou pela formação a partir de outras espécies de carbono, assim como previsto na terceira fase da pirólise em análise TGA/DTA/DSC (Figura 8). O fluxo de calor durante a combustão do FC aumentou até o biochar obtido em temperatura final de 400 °C, quando ocorreu a inflexão e redução do fluxo de calor para o B500. A inflexão observada no fluxo de calor ocorreu também para o VM e pode revelar a temperatura que favorece a transformação de espécies de carbono,

em que as espécies formadas na temperatura final de 500 °C apresentam ligações de menor energia em relação aquelas que são herdadas. Isto também é coerente com o aumento mais rápido de FC em relação ao teor de cinzas (A), o que indica que o lodo de esgoto se transformou mais rápido do que se decompôs. O aumento de A pode ser justificado pela permanência de materiais inorgânicos de alto ponto de ebulição como minerais e elementos traço. Estas características sugerem que o carbono fixado formado na pirólise a 500 °C pode ter um menor tempo de meia vida no solo e que ocorre aumento de elementos inorgânicos com o aumento da temperatura final.

Tabela 6 – Composição próxima do lodo de esgoto e biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise e entalpia das composições.

Material	VM	FC	A	VM _{Flux}	FC _{Flux}
	----- (%) -----			----- (W g ⁻¹) -----	
Lodo de esgoto	39,6	4,8	55,6	15,2	3,5
B300	35,9 (0,91)	5,7 (1,18)	58,3 (1,05)	13,5 (0,89)	6,9 (1,97)
B400	32,2 (0,81)	7,7 (1,60)	60,1 (1,08)	12,4 (0,81)	9,4 (2,69)
B500	25,4 (0,64)	9,4 (1,96)	65,2 (1,17)	13,6 (0,89)	7,7 (2,20)

Fonte: O autor.

Nota: As médias são acompanhadas pelo tamanho do efeito em relação ao lodo de esgoto. O subscrito Flux representa o fluxo de calor da remoção térmica do material volátil (VM) ou carbono fixado (FC) e A está para cinzas.

5.3.2 Caracterização elementar e de superfície

Os elementos nutricionais do biochar estão dispostos na Tabela 7. Nota-se que o biochar apresenta nutrição completa para as plantas em relação aos adubos comumente utilizados na agricultura, em menor ou maior quantidade. Teores apreciáveis de Ca, Mg, S, B, Na, Mo e Co estão presentes e podem ser de valia para os sistemas de produção que optem pela utilização de biochar o qual apresenta valores maiores dos elementos que o lodo de esgoto. Os únicos elementos químicos que não apresentaram enriquecimento em relação ao lodo de esgoto foram S e Na.

Tabela 7 – Caracterização de elementos químicos de interesse agrônomo e capacidade de troca catiônica (CTC) do lodo de esgoto e biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise.

Característica	Unidade	Lodo de esgoto	B300	B400	B500
P ₂ O ₅	%	2,03	2,21 (1,09)	2,41 (1,19)	2,81 (1,38)
K ₂ O	%	0,27	0,30 (1,11)	0,32 (1,18)	0,36 (1,33)
Ca	%	1,11	1,14 (1,03)	1,18 (1,06)	1,40 (1,26)
Mg	%	0,35	0,37 (1,05)	0,38 (1,08)	0,44 (1,26)
S	%	1,16	1,07 (0,92)	1,02 (0,88)	1,06 (0,91)
B	mg kg ⁻¹	21,95	22,16 (1,01)	24,59 (1,12)	28,14 (1,28)
Na	mg kg ⁻¹	996,61	777,45 (0,78)	769,79 (0,77)	917,66 (0,92)
Mo	mg kg ⁻¹	7,94	8,01 (1,07)	8,58 (1,14)	9,60 (1,28)
Co	mg kg ⁻¹	8,13	9,09 (1,12)	9,62 (1,18)	10,89 (1,34)
CTC	cmolc kg ⁻¹	45,62	39,82 (0,87)	34,28 (0,75)	24,34 (0,53)

Fonte: O autor.

Nota: Os valores são acompanhados pelo tamanho do efeito em relação ao lodo de esgoto.

Os elementos potencialmente tóxicos totais e disponíveis para as plantas do lodo de esgoto e biochar obtido em diferentes temperaturas encontram-se na Tabela 8. Os elementos Fe, Zn, Mn e Cu, Cr e Pb na fração disponível não são detectáveis no lodo de esgoto e destes elementos, Fe, Zn, Mn, Cu e Cr passam a ser detectáveis no biochar e crescentes a medida que a temperatura de pirólise aumenta, efeito do enriquecimento ocasionado pela decomposição de material volátil. Contudo, quanto maior a temperatura de pirólise, menor é a disponibilidade destes elementos, possivelmente pela transformação da sua espécie química de sais para ligações organometálicas e cristalinas. Efeito similar foi observado por Figueiredo *et al.* (2019) utilizando lodo de esgoto de Brasília. Este efeito da pirólise pode ser utilizado para a redução da disponibilidade de metais pesados naqueles lodos de esgoto que apresentam maior periculosidade pela presença de elementos potencialmente tóxicos.

Considerando a resolução CONAMA N° 498, que determina critérios da aplicação de bioresíduos em solos, o único elemento que está acima do permitido no biochar para que se enquadre como classe 1 é o Zn, em que o teor total está acima de 2800 mg kg⁻¹, porém ao considerar a forma disponível do metal, ainda é muito segura a sua aplicação. Como a pirólise ocasiona a cristalização e complexação de metais, novas formas de determinação de metais pesados devem ser consideradas

nas resoluções normativas, já que os elementos totais aumentam, mas sua disponibilidade para as plantas diminui com o aumento da temperatura de pirólise.

Tabela 8 – Concentração de elementos potencialmente tóxicos totais e disponíveis.

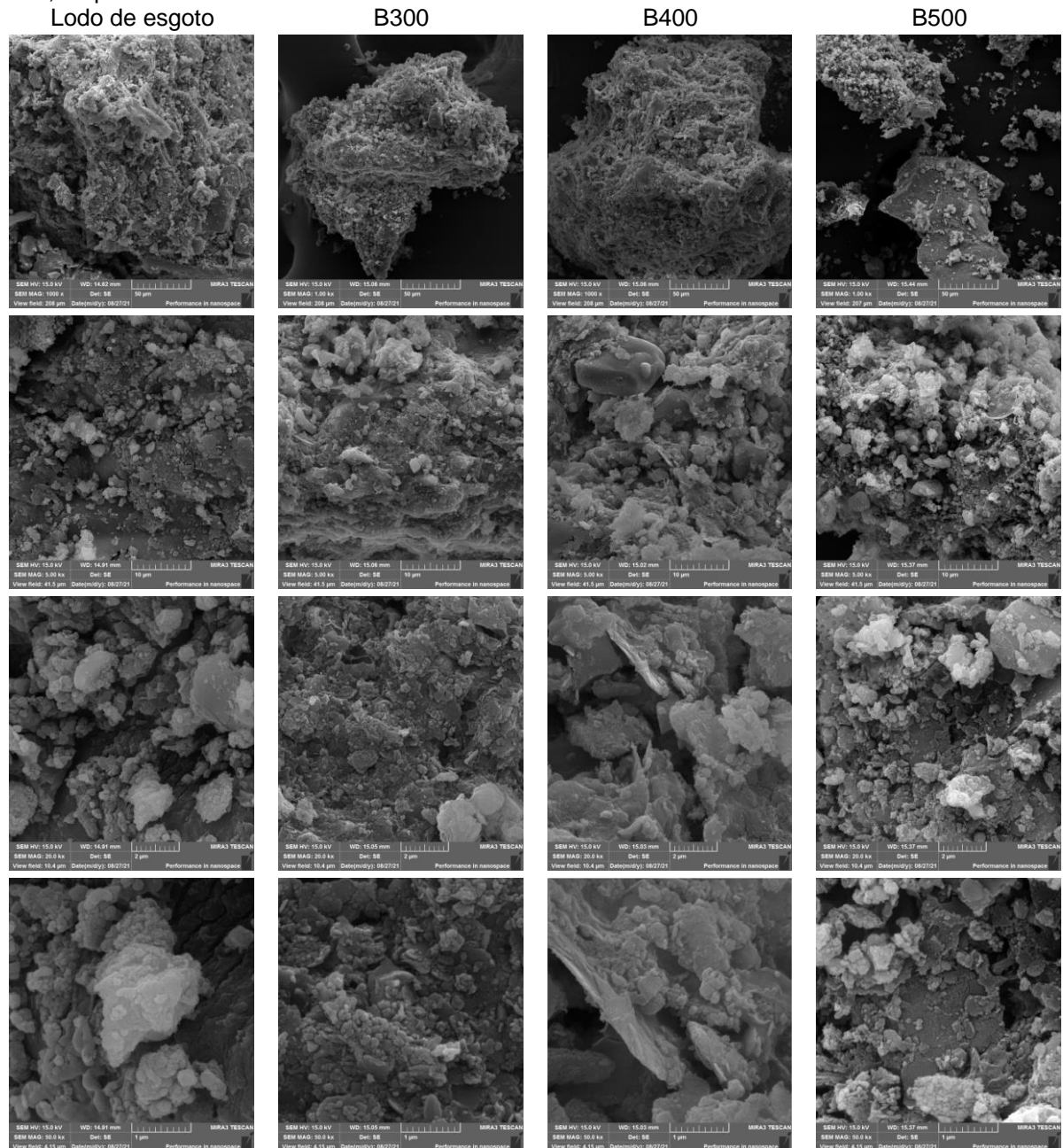
E.T.	Lodo de esgoto		B300		B400		B500	
	Total	Disp.	Total	Disp.	Total	Disp.	Total	Disp.
----- mg kg ⁻¹ -----								
Fe	62678,6	N.D.	64492,9	666,3	66504,5	456,4	71505,0	505,2
Zn	3097,0	N.D.	3150,0	505,7	3359,2	198,9	4163,4	129,9
Mn	859,3	N.D.	883,2	91,0	959,1	87,6	1176,2	70,7
Cu	461,5	N.D.	479,2	19,8	523,6	N.D.	652,0	N.D.
Ni	121,2	0,5	72,7	6,9	76,9	1,5	142,5	2,4
Cd	11,3	0,7	26,2	0,7	N.D.	N.D.	N.D.	1,1
Cr	93,1	N.D.	103,7	0,1	139,4	0,1	168,3	N.D.
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Fonte: O autor.

Nota: Elemento traço (E.T.), não detectável (N.D.).

As imagens de elétrons das partículas obtidas em malha de 2 mm estão dispostas na Figura 11. Todos os tratamentos apresentam superfícies heterogênea, irregular, com partículas grumosas e grande variabilidade no tamanho e formato de vãos. A transição mais notável com o aumento da temperatura de pirólise é a desagregação das partículas, a qual é muito evidente na imagem sob magnificação de 1kx, principalmente para o B500. Sob a magnificação de 50kx é possível identificar que a face das partículas desta amostra tem rachaduras, podendo impactar na área superficial específica e na distribuição de poros.

Figura 11 – Imagens de elétrons do lodo de esgoto e do biochar obtido sob diferentes temperaturas de pirólise. Em cada coluna estão dispostos de cima para baixo as ampliações de 1kx, 5kx, 20kx e 50kx, respectivamente.

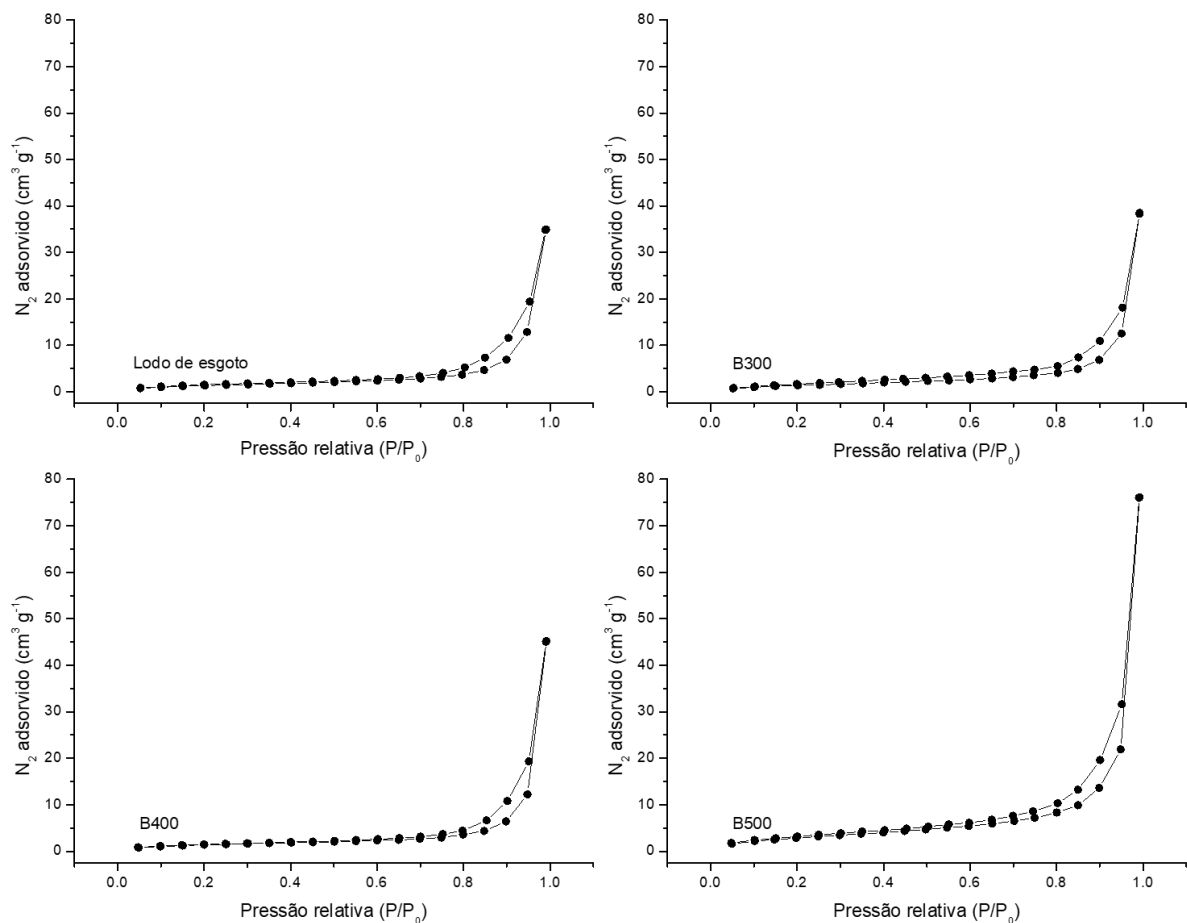


Fonte: O autor.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras estão apresentadas na Figura 12. As isotermas podem ser classificadas como tipo II segunda a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) e esta classificação pode ser enquadrada devido a adsorção inicial de N_2 ser gradual, a curvatura quase indetectável entre a pressão relativa 0 a 0,2 e pelo formato irrestrito de adsorção sob alto P/P_0 (THOMMES *et al.*, 2015). Estas características devem ocorrer devido à presença de faces pouco porosas e formação majoritária de macroporos entre os

agregados, o que causa a formação rápida da monocamada de N_2 e imediato empilhamento de moléculas, posteriormente ocupando os grandes poros de forma indefinida. Em relação a histerese, esta pode ser classificada como tipo H3 pois se assemelha a isoterma do tipo III. Este efeito é atribuído ao comportamento flexível de agregados em formato de placas, as quais podem ser observadas nas imagens dos materiais sob magnificação de 20kx ou 50 kx (Figura 11).

Figura 12 – Isotermas de adsorção e dessorção do lodo de esgoto e biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise.



Fonte: O autor.

As constantes texturais e a capacidade de sorção obtidas a partir das isotermas estão apresentadas na Tabela 9. A constante C de BET foi obtida sob coeficiente de correlação maior que 0,99 para todas as amostras, o que indica que a formação de monocamada de N_2 foi homogênea e não há a necessidade de repetição da análise com outro gás, por exemplo Ar_2 .

Tabela 9 – Características texturais e capacidade de sorção obtidas das isotermas de adsorção e dessorção do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise.

Material	C	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{poros} ($cm^3 g^{-1}$)	ρ ($g cm^{-3}$)	r (nm)
Lodo de esgoto	25,75	5,19	0,054	1,79	6,20
B300	19,85 (0,77)	5,62 (1,08)	0,060 (1,11)	1,80 (1,00)	6,22 (1,01)
B400	30,11 (1,17)	5,38 (1,04)	0,070 (1,30)	1,84 (1,03)	8,87 (1,43)
B500	26,08 (1,01)	11,48 (2,21)	0,118 (2,18)	2,10 (1,17)	8,73 (1,41)

Fonte: O autor.

Nota: entre parênteses está o tamanho do efeito da temperatura, o qual é obtido pela razão do biochar e do lodo de esgoto. Da segunda para a sexta coluna da tabela estão dispostos o coeficiente C de BET, a área superficial específica obtida pelo método BET (S_{BET}), o volume total de poros (V_{poros}), a densidade de partículas (ρ) e o raio médio de poros (r).

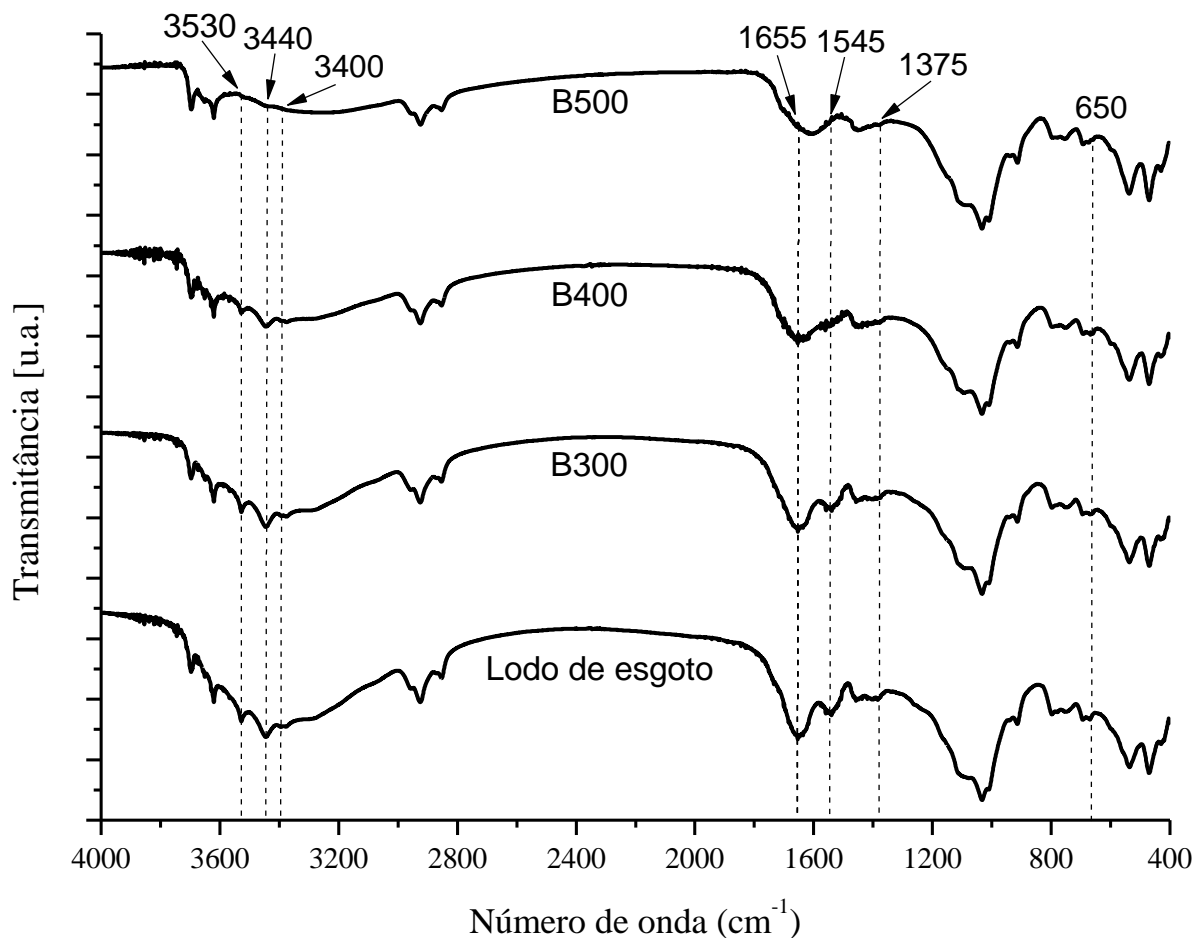
A S_{BET} aumentou em função da temperatura, principalmente quando o biochar foi obtido em 500 °C. Este efeito pode ser atribuído principalmente a maior formação de vãos que conferem maior adsorção de N_2 na maior pressão P/P_0 entre os materiais (Figura 12). A influência na formação da área superficial específica pode ser vista nas características morfológicas observadas nas imagens de elétrons (Figura 11), explicando a maior adsorção do B500 pelas rachaduras e desagregação. O efeito da temperatura nestas características é complexo e pode envolver ao mesmo tempo o aumento da porosidade pela remoção de voláteis que dão lugar a novos poros, a desagregação das partículas e formação de macroporos, a compactação de agregados pela formação de ligações π e a redução da área superficial das partículas pela transformação da fase cristalina que passa de caráter mais amorfo e rugoso para caráter mais cristalino e de superfície plana.

O aumento da temperatura de pirólise causou efeito crescente no V_{poros} , o qual deve estar intimamente relacionado com r , sendo que este efeito é coerente com a formação rachaduras e poros entre agregados com o aumento da temperatura de pirólise. A relação crescente também ocorreu entre a temperatura de pirólise e ρ , que pode estar relacionado com o adensamento de moléculas pela remoção de elementos de menor peso atômico, como os não metais H, C, N e O.

Os grupos funcionais que compõe a superfície dos materiais foram identificados pela análise de FTIR, a qual está disposta na Figura 13. A análise revelou composição complexa do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas e os picos de transmitância podem ser provenientes tanto da matéria orgânica como da inorgânica. O resumo das atribuições da posição dos picos reportados na literatura está na Tabela 10. O pico na posição de $3690 cm^{-1}$ a $3530 cm^{-1}$ atribui-se ao grupo

funcional hidroxila ($-\text{OH}$) da estrutura de minerais e está relacionado aos picos em 650 cm^{-1} , 570 cm^{-1} , 540 cm^{-1} e 468 cm^{-1} dos grupos Si-O (quartzo e caulinita), Ti-O-Ti (anatase e rutilo), Al-O (gibbsita), Al-O-Si (caulinita), Si-O-Si (quartzo e caulinita), Fe-O (goethita e hematita) e Ti-O (tinâneo amorfo, anatase e rutilo). Com o incremento da temperatura de pirólise, o pico em 3530 cm^{-1} e 540 cm^{-1} tende a desaparecer. Estes picos são característicos de grupos funcionais de filossilicatos, principalmente da caulinita, que é o filossilicato mais abundante dos solos brasileiros e sua redução deve ocorrer devido a desidroxilação deste mineral. A decomposição da caulinita em metacaulinita inicia em aproximadamente $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, servindo como indicador de que o lodo de esgoto atingiu tal temperatura durante a pirólise.

Figura 13 – Interferograma do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise. As linhas tracejadas representam a posição dos picos alterados do biochar em relação ao lodo de esgoto.



Fonte: O autor.

Tabela 10 – Resumo das atribuições das interferências da análise de FTIR.

Posição do pico (cm ⁻¹)	Atribuição	Observação
3690-3530	Estiramento de -OH	Grupos hidroxilas da face interna de cristais
3440	Estiramento de N-H de compostos orgânicos	Relacionado as bandas de 1655 cm ⁻¹ e 1545 cm ⁻¹ de moléculas nitrogenadas
3400	Estiramento de -OH, banda larga	Proveniente de forças intermoleculares de van der Waals entre H e O.
2960-2920	Estiramento de C-H	Indicativo de carbono alifático
1655 e 1545	Estiramento de C=O	Relacionado a banda de 3440 cm ⁻¹ de amidas I e II, respectivamente.
1440	Dobramento de C=C, C=O, COO- e estiramento de N-O	Proveniente de carbono aromático, cadeias de hidrocarbonos e nitretos
1110	Dobramento de C-OH	Proveniente de carbono aromático e aparece na forma de ombro ao lado do pico de 1030 cm ⁻¹
1030	Dobramento de Si-O	Ligações de ordenação de Si
800-750	Dobramento na primeira dimensão de C-H, Ti-O-Ti e Al-O	Proveniente de C aromático, cristais de titânio e ordenação por alumínio
650	Dobramento de Si-O	Ligação de ordenação de Si de menor energia
540	Dobramento de Al-O-Si	Ligações entre tetraedros e octaedros de Al e Si
570	Dobramento de Si-O-Si, Fe-O	Ligações entre tetraedros de Si ou ordenação por Fe
468	Dobramento de Ti-O	Ligação de ordenação por Ti

Fonte: Keiluweit *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2012; Praveen *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015; Bukalo *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2017; Fan *et al.*, 2018; Figueiredo *et al.*, 2018; Kalinke *et al.*, 2020; Phoungthong e Suwunwong, 2020.

O pico largo em 3400 cm⁻¹ diminui com o incremento da temperatura. Este pico é atribuído ao grupamento -OH de pontes de hidrogênio e de grupamentos ácidos e álcool. Esta redução deve ocorrer em função da desidratação e desidroxilação, resultando na diminuição das forças de van der Waals entre as moléculas e pode explicar a facilidade de maceração do biochar com o incremento da temperatura de pirólise. Este pico também é indicativo da presença de proteínas, lipídios e carboidratos, que são moléculas estruturais e funcionais dos seres vivos e que são decompostos com o incremento da temperatura de pirólise, indicando sanitização do biochar.

O pico em 3440 cm^{-1} é atribuído ao grupamento N-H de compostos orgânicos e está relacionado aos picos em 1655 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} do grupo funcional C=O, sugestivo da presença de amidas primárias e secundárias. A redução dos picos em 3440 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} a partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e desaparecimento em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ indica a desramificação dos grupos nitrogenados. A alteração dos picos em 1655 cm^{-1} ficando mais largo e mudando para a posição de menor número de onda (1617 cm^{-1}) indica a formação de grupos aromáticos e heterocíclicos, por exemplo pirrole, o qual é composto de um nitrogênio em um aro de carbonos. Também, é possível que ocorra a formação de nitretos (MN_x), os quais se formam em temperaturas próximas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ com os metais Al, Ti, Fe e Mg que são liberados da matéria orgânica e este efeito corrobora com a persistência do pico na posição 1440 cm^{-1} (SUGIYAMA *et al.*, 1975).

Os picos em 2960 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} são provenientes dos grupamentos C-H de cadeias de carbono alifático e se mostram termoresistentes até a temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo herdados do lodo de esgoto no biochar. Os picos entre 1440 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} são atribuídos aos grupamentos C=C, C=O e COO- de carbono aromático, cadeias de hidrocarbonos e ácido carboxílicos e C-OH de carboidratos, respectivamente. A redução do pico nesta faixa indica que ocorre a despolimerização de compostos orgânicos e alguns autores sugerem que este efeito está ligado a decomposição de hidrocarbonos policíclicos aromáticos (PAHs), que são compostos com potencial tóxico e sua despolimerização indica segurança do manuseio do biochar e da aplicação ao solo e às culturas (KHAN *et al.*, 2013; WAQAS *et al.*, 2014; WAQAS *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2017). A banda em 800 cm^{-1} a 750 cm^{-1} também é proveniente de C-H de carbono aromático e é persistente com o aumento da temperatura, indicando herança do lodo de esgoto.

Em resumo, a análise FTIR indica que ocorre a desidroxilação e persistência de grupos funcionais de carbono na pirólise até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e nas temperaturas finais de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre um complexo de reações, sendo elas a transição de espécies de carbono com a formação de carbono heterocíclico e de nitretos, despolimerização de carbono policíclico, herança de carbono termoresistente e desidroxilação de minerais. Estas reações são coerentes com a inflexão da entalpia observada na análise próxima por TGA/DTA/DSC (Tabela 6), corroborando com a teoria da transformação de carbono volátil para carbono fixado entre as temperaturas finais de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com estas informações é possível realizar a engenharia de pirólise

preservando os grupos funcionais provenientes do lodo de esgoto ou transformando estes grupos para complexar metais e aumentar o carbono fixado no solo.

O teor dos elementos C, H, N e O do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas finais de pirólise estão dispostos na Tabela 11. É possível observar relação não linear da temperatura de pirólise e dos teores de C, H e O. Houve incremento de C e H e redução de N e O do lodo de esgoto para o B300 e para o B400 e B500 ocorreu redução de C, H e N e, por fim, aumento de O. As diferentes reações que ocorrem entre o material orgânico e inorgânico podem estar relacionadas com a não linearidade, sendo plausível que o aumento de C e redução de O quando realizada a pirólise em 300 °C ocorra principalmente pela decomposição de componentes mineirais, por exemplo a desidroxilação de goethita em hematita pela reação $2FeOOH \xrightarrow{\Delta < 300\text{ }^{\circ}\text{C}} Fe_2O_3 + H_2O$ (KUSTOVA *et al.*, 1992) ou da gibbissita em boehmita pela reação $Al(OH)_3 \xrightarrow{\Delta < 200\text{ }^{\circ}\text{C}} AlO(OH) + H_2O$ (ROUQUEROL, 1975). A partir de 300 °C, acontecem em maior parte a decomposição de espécies de carbono em relação a dos minerais, como visto no FTIR (Figura 13). Poucas são as reações de decomposição de minerais acima de 300 °C, sendo elas a desidroxilação de titânio na forma organometálica e formação de anatase dado pela reação $Ti(OH)_4 \xrightarrow{\Delta < 350\text{ }^{\circ}\text{C}} TiO_2 + 2H_2O$ (PAUNOVIĆ *et al.*, 2015) e a desidroxilação da caulinita em metacaulinita em temperatura final acima de 400 °C (reação 5). Estas reações são sugestivas que o aumento relativo do O na pirólise em temperatura final de 500 °C seja consequência da sua fixação na ordenação cristalina dos metais que formam os minerais.

Tabela 11 – Composição de elementos C,H, N e O e razões atômicas com C.

Material	C	H	N	O	H/C	O/C	N/C
	----- (%) -----						
Lodo de esgoto	25,7	4,4	3,1	11,1	0,17	0,43	0,12
B300	27,6 (1,07)	4,5 (1,02)	3,0 (0,97)	7,5 (0,67)	0,16 (0,94)	0,27 (0,63)	0,11 (0,92)
B400	24,4 (0,95)	3,3 (0,75)	2,6 (0,84)	9,4 (0,85)	0,13 (0,76)	0,39 (0,91)	0,11 (0,92)
B500	18,1 (0,70)	2,4 (0,54)	2,2 (0,71)	12,1 (1,09)	0,13 (0,76)	0,67 (1,55)	0,12 (1,00)

Fonte: O autor.

Nota: entre parênteses está o tamanho do efeito da temperatura, o qual é obtido pela razão do biochar e do lodo de esgoto.

A alteração elementar causou efeito nas razões atômica. A redução da razão H/C indica o aumento de cadeias insaturadas de C e aumento de ligações π , também indicando a possível formação de carbonos aromáticos e pode ser utilizada como grau de resistência do carbono ao intemperismo (XIAO; CHEN; CHEN, 2016). As alterações na estrutura das moléculas do biochar também pode alterar a termodinâmica de sorção de elementos, principalmente dos metais catiônicos que são ácidos fracos de Lewis, como Cd, Pb, Zn e Ti, devido a afinidade das ligações π com elementos de baixa eletronegatividade, formando ligações de maior caráter covalente.

A redução da relação N/C pode estar ligada a decomposição de moléculas ramificadas com nitrogênio como as amidas primárias e secundárias vistas no FTIR (Figura 13) e a partir de 400 °C o incremento desta razão pode estar relacionado a estabilidade do N na forma de nitretos.

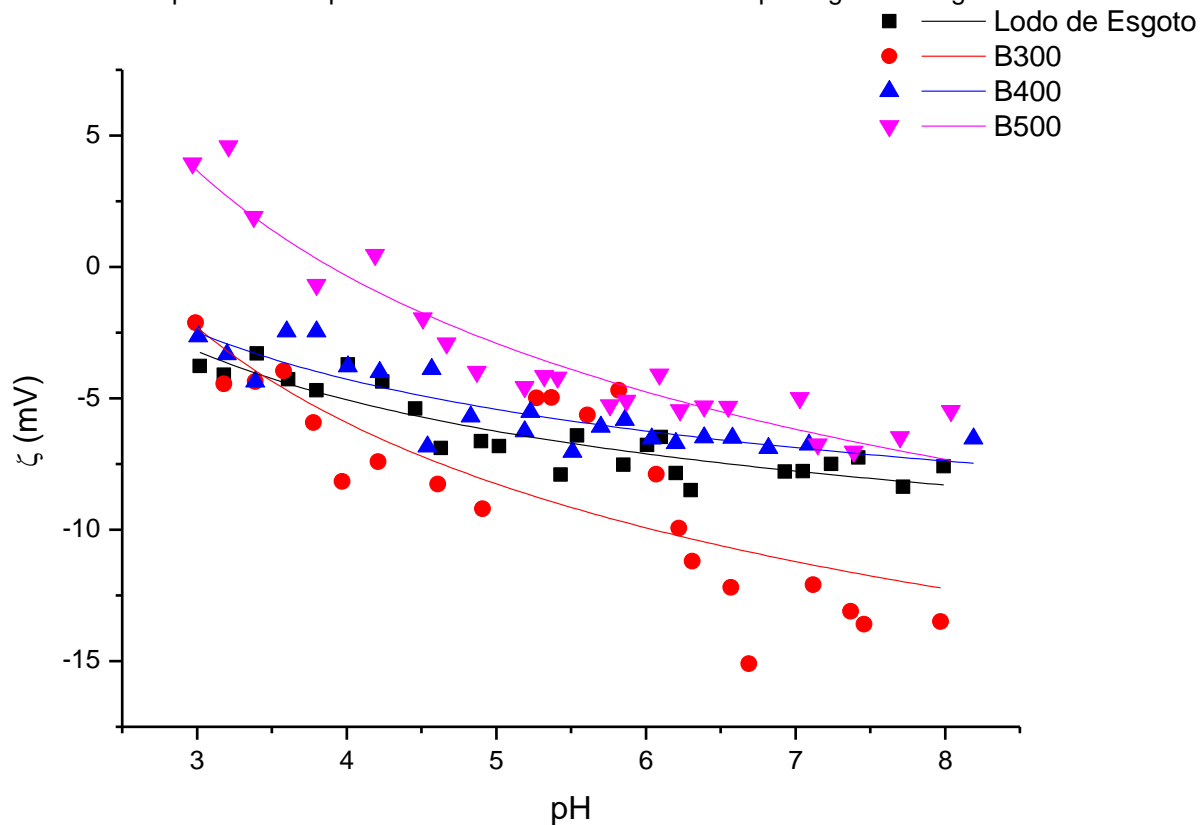
A dinâmica das cargas elétricas de superfície dos materiais obtidas pelo ζ em função do pH estão plotadas na Figura 14. O ζ é o potencial elétrico na separação teórica da camada Stern e da camada difusa, o qual é resultado da carga líquida da superfície do sólido e indica a capacidade dos coloides em atrair elementos hidratados na camada difusa e elementos desidratados na camada Stern. Portanto, o ζ também pode ser usado para determinar a magnitude da eletrocinética entre a atração eletrostática e adsorção específica das moléculas no sólido. Este potencial varia com o pH devido a dinâmica de ionização da superfície, em que em pH mais alto implica em maior desprotonação devido ao maior potencial de hidroxilas na solução e o oposto ocorre em pH mais baixo devido ao maior potencial hidrogeniônico.

A determinação do ζ é rápida, prática e barata e possibilita prever o comportamento do material no sistema solo, porém seu uso ainda é incipiente. Mais informações sobre a análise de ζ , sua utilidade e interpretação são descritas por Lowry *et al.* (2016).

O ζ apresentou caráter mais negativo entre o lodo de esgoto e o biochar obtido a 300 °C e então aumentou com o aumento da temperatura de pirólise, aproximando-se de zero. É possível que a herança de grupos funcionais de superfície e a decomposição de material formador de cargas positivas como a gibbissita, goethita e amidas sejam responsáveis pelo incremento de carga líquida negativa na superfície do B300. A pirólise acima de 300 °C deve ter reduzido as cargas elétricas pela decomposição de material orgânico formador de carga elétrica negativa como os

aminoácidos, ácido acético e álcool, sendo coerente como o observado na análise de FTIR (Figura 13) e da redução da razão H/C (Tabela 11).

Figura 14 – Evolução do ζ em função do pH da suspensão do lodo de esgoto e do biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise. As linhas são suavizadores por regressão logarítmica.



Fonte: O autor.

O biochar obtido em 500 °C apresentou PCZ em pH 3,9, podendo ser consequência da redução da carga negativa pela decomposição da caulinita e pela persistência de nitretos e amidas termoresistentes, que são formadores de carga positiva. Na maior amplitude de pH, existem cargas elétricas negativas no B500, porém a identificação de PCZ e carga líquida positiva é coerente com a decomposição dos grupos ácidos fortes de Lewis em relação a persistência dos grupos fracamente ácidos e formação de grupos aromáticos de C.

Quando o potencial elétrico na camada de Stern é tão alto quanto a atração elétrica entre as partículas ocorre a desagregação, que é um fenômeno normalmente observado no solo quando ζ está além da faixa de ± 10 mV (CHOROM; RENGASAMY, 1995; MARCHUK; RENGASAMY; MCNEILL, 2013). Esta carga líquida foi observada somente para o B300 acima do pH 6. Dado que o pH dos solos agrícolas é normalmente mantido entre 4 e 6, pois é a faixa que equilibra a disponibilidade dos

macronutrientes e micronutrientes, a probabilidade de ocorrer dispersão do solo pela adição de biochar é baixa, indicando baixo risco de perturbação química do solo.

5.3.3 Relações hídricas

A interação hídrica dos materiais através do ângulo de contato sólido-água e a resistência hidrofóbica está apresentado na Tabela 12. O ângulo de contato sólido-água aumentou do lodo de esgoto em relação ao biochar obtido em diferentes temperaturas, sendo que todos os tratamentos apresentaram caráter hidrofóbico ($>90^\circ$) e a resistência hidrofóbica teve forte relação positiva com a temperatura final de pirólise.

Tabela 12 – Ângulo de contato sólido-água e resistência hidrofóbica.

Material	θ ($^\circ$)	Resistência hidrofóbica (h)
Lodo de esgoto	112,4	3
B300	113,2 (1,01)	7 (2,33)
B400	113,2 (1,01)	11 (3,66)
B500	113,2 (1,01)	15 (5,00)

Fonte: O autor.

Nota: as médias são acompanhadas pelo tamanho do efeito entre parênteses, o qual é obtido pela razão do biochar e do lodo de esgoto.

As características iônicas da suspensão dos materiais estão apresentadas na Tabela 13. O incremento da temperatura final de pirólise causou redução na EC e conseqüentemente no Ψ_{oms} e pode ser conseqüência da imobilização dos metais herdados do lodo de esgoto, já que a força iônica que gera a EC é proveniente da concentração iônica e da valência dos íons e é empiricamente linear com a EC (SIMÓN; GARCÍA, 1999). Isto indica que existe baixo ou moderado risco de salinidade na rizosfera ao incorporar biochar ao solo, devido ao Ψ_{oms} estar dentro da faixa de água facilmente disponível, e indica que com o aumento da temperatura final de pirólise há menor hidratação de metais. Considerando que a condição operacional viável de aplicação de biochar é de aproximadamente 10 Mg ha^{-1} , há baixo risco do EC do solo sofrer grande variação em função da sua aplicação, diferentemente do que ocorre para fertilizantes como ureia ou KCl que podem salinizar.

Tabela 13 – Condutividade elétrica, pH e potencial osmótico da suspensão com os materiais.

Material	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Ψ_{osm} (kPa)
Lodo de esgoto	1550	4.67	62
B300	1211 (0,78)	5.10 (1,09)	39 (0,63)
B400	1133 (0,73)	5.17 (1,11)	36 (0,58)
B500	723 (0,47)	5.07 (1,08)	22 (0,35)

Fonte: O autor.

Nota: as médias são acompanhadas pelo tamanho do efeito entre parênteses, o qual é obtido pela razão do biochar e do lodo de esgoto.

Todos os tratamentos apresentaram caráter ácido ($\text{pH} < 7$) e o incremento da temperatura de pirólise aumentou o pH da suspensão concentrada. O biochar de lodo de esgoto não apresenta características promissoras para a elevação do pH do solo.

5.4 INCUBAÇÃO DO BIOCHAR AO SOLO

Visto as características promissoras do B300 de possuir mais cargas negativas, mais grupos funcionais de superfície, maior macroporosidade e ter relações hídricas mais promissoras, a esperança *a priori* do teste de incubação era de observar maior influência deste material no solo alvo, principalmente em suprir as limitações deste solo pelos seus coloides de baixa reatividade química, aumentando a disponibilidade hídrica e a retenção de cátions trocáveis.

5.4.1 Incubação de biochar produzido neste estudo

As constantes hídricas do solo sob efeitos da aplicação de biochar estão dispostos na Tabela 14. A dose de biochar obtido a 300 °C equivalente a 10 Mg ha⁻¹ foi capaz de alterar as constantes hídricas do solo enquanto o biochar obtido nas demais temperaturas não ocasionaram efeitos significativos. Houve incremento de 20% da AFD quando aplicado biochar obtido a 300 °C, o qual foi o efeito mais expressivo nas constantes hídricas do solo. Este tratamento também ocasionou 3% de redução da PMP, porém o pequeno tamanho do efeito não foi capaz alterar a RTA ou DTA do solo.

Tabela 14 – Constantes hídricas de um Cambissolo incubado com biochar na dose de 0,5% (m m⁻¹).

Trat.	RTA	Água drenável	CC	AFD	PMP	DTA
Solo controle	0,60	0,29	0,31	0,043	0,211	0,104
Solo + B300	0,59 (0,97)	0,27 (0,95)	0,31 (1,00)	0,053 (1,20)*	0,204 (0,97)*	0,110 (1,06)
Solo + B400	0,58 (0,97)	0,26 (0,92)	0,32 (1,02)	0,044 (1,01)	0,214 (1,01)	0,109 (1,05)
Solo + B500	0,63 (1,05)	0,31 (1,08)	0,32 (1,02)	0,046 (1,05)	0,214 (1,01)	0,109 (1,04)

Fonte: O autor.

Nota: Na primeira coluna estão arranjados os tratamentos (Trat.) e nas seguintes a retenção total de água (RTA), capacidade de campo (CC), água facilmente disponível (AFD), ponto de murcha permanente (PMP) e disponibilidade total de água (DTA). As médias estão acompanhadas do tamanho do efeito entre parênteses e aqueles seguidos de asterisco apresentam diferença significativa utilizando intervalo de confiança de 95%.

A alteração na AFD pela incorporação de B300 representa um aumento de volume de água disponível de aproximadamente 18 m³ ha⁻¹, dado que em um hectare na camada até 20 cm de profundidade há aproximadamente 2.000 Mg de solo. Também, a fração da AFD relativa a DTA deste tratamento é de 48%, valor superior em relação ao tratamento controle, o qual a AFD representa 41% da DTA. Com o aumento da AFD, as plantas podem absorver mais água por mais tempo com baixo consumo energético. Isto ocorre porque quando a tensão hídrica está em potenciais mais energéticos que o da AFD as plantas necessitam consumir energia na forma de adenosina trifosfato (ATP) para reduzir o seu potencial hídrico celular pelo antiporte de íons até atingir potencial mais energético que o do solo, assim permitindo a absorção de água (MUNNS, 2002). Logo, o efeito do B300 é importante em cenários de estresse hídrico, podendo proporcionar maior resiliência a agricultura, especialmente frente aos extremos climáticos.

As características químicas do solo sob efeitos da aplicação de biochar estão dispostos na Tabela 15. Não houveram alterações no pH do solo, concordando com as previsões das relações hídricas do biochar. O pH no momento da análise estava próximo a 4,2, o que pode ter ocultado as diferenças entre os tipos de biochar, já que neste pH as cargas elétricas superficiais são menores. As práticas agrícolas de rotina para o aumento do pH, como a aplicação de calcário, devem ter efeito sinérgico com a aplicação de biochar, devido ao aumento das cargas elétricas de superfície que

devem potencializar os efeitos do biochar no solo, como a maior retenção de água e nutrientes.

Tabela 15 – Atributos químicos de um Cambissolo incubado com biochar na dose de 0,5% ($m\ m^{-1}$).

Características químicas do solo	Solo controle	Solo + B300	Solo + B400	Solo + B500
pH (CaCl ₂)	4,1	4,2 (1,01)	4,2 (1,02)	4,2 (1,01)
H+Al (cmol _c kg ⁻³)	14,43	14,1 (0,98)	13,1 (0,91)	13,2 (0,92)*
Al (cmol _c kg ⁻³)	3,0	2,7 (0,92)	2,9 (0,99)	3,2 (1,07)
Ca (cmol _c kg ⁻³)	3,8	4,3 (1,15)	4,2 (1,12)*	3,9 (1,04)
Mg (cmol _c kg ⁻³)	0,6	0,7 (1,11)	0,4 (0,72)*	0,7 (1,00)
K (cmol _c kg ⁻³)	0,6	0,6 (1,00)	0,6 (1,00)	0,6 (1,00)
P (mg kg ⁻¹)	54,6	57,0 (1,04)	62,1 (1,14)*	62,9 (1,15)*
C-org (mg g ⁻¹)	26,7	28,3 (1,06)	23,7 (0,89)*	24,7 (0,93)*
CTC _{pH7} (cmol _c kg ⁻³)	19,3	19,7 (1,02)	18,3 (0,95)	18,4 (0,95)*
CTC _{efetiva} (cmol _c kg ⁻³)	7,8	8,3 (1,06)	8,1 (1,04)	8,3 (1,07)

Fonte: O autor.

Nota: Nas linhas estão arranjadas as características químicas do solo divididas nas colunas em acordo com os diferentes tratamentos estudados. As médias estão acompanhadas do tamanho do efeito entre parênteses e aqueles seguidos de asterisco apresentam diferença significativa utilizando intervalo de confiança de 95%.

Os cátions trocáveis do solo foram afetados pela adição de B400 e B500, sendo eles o H+Al, Ca, Mg e P. Tomando a ausência de efeito da aplicação de B500 no Al trocável, pode-se deduzir que a redução no H+Al ocorra devido à adsorção de H. É possível que esta redução seja proveniente da protonação da superfície do B500 por H⁺, sendo coerente com o observado no seu ζ .

A incorporação de B400 aumentou os teores de Ca e reduziu os teores de Mg trocáveis. Estes cátions têm característica bivalente e diferem apenas no raio iônico e na capacidade de hidratação, portanto competem por sítios de adsorção. Então, é provável que a redução de Mg deva ter ocorrido pelo aumento da presença de Ca. O aumento de Ca trocável é importante nesta condição, pois a análise de solo indica sua pouca disponibilidade e seu incremento deve ter efeito significativo na produtividade vegetal, já que está no início da rampa dos incrementos decrescentes segundo a teoria de Mitscherlich (WARE; OHKI; MOON, 1982).

Houve incremento significativo de P quando incorporados o B400 e B500 ao solo. No tratamento controle já haviam altos teores de P, provavelmente devido as práticas de adubação. Portanto, o incremento de P nesta condição deve ter pouco efeito sobre a produção de grandes culturas. Tal efeito ainda poderia ser considerável

em solos que recebem a produção de hortaliças, que possuem alta exigência deste nutriente em relação a produção de grãos.

A adição de B400 e B500 ao solo diminuiu significativamente o seu C-org, mas esta parece uma relação espúria, pois o biochar deve incorporar C no solo. Também, não foram identificados mecanismos óbvios do biochar que possam reduzir o C orgânico do solo neste experimento de incubação. Outra possibilidade é o efeito de adsorção e neutralização do biochar sob o oxidante $K_2Cr_2O_7$ utilizado na metodologia Walkley-Black (HE; SHI; WU, 2016). A baixa performance da metodologia Walkley-Black em quantificar o C do biochar também foi observado por outros autores, como Zhang, Idowu e Brewer (2016) e Pimenta *et al.* (2019), que discutem que a metodologia é pouco capaz de oxidar o C aromatizado. Este mecanismo discutido pelos autores não parece ser a causa do efeito deletério aqui observado, pois este mecanismo resultaria apenas na ausência de diferença dos tratamentos e do controle. Em todo caso, para determinar o C total do solo poderiam ser utilizadas como alternativas as metodologias de determinação por combustão a seco e espectroscopia por infravermelho do tipo analisador elementar CHN, que são mais precisas, mas tem maior custo.

A incorporação de B500 reduziu a CTC_{pH7} . Quanto a $CTC_{efetiva}$, esta foi aumentada com a aplicação de B400, porém não foi aumentada pelos demais materiais. Esperava-se que a aplicação de biochar ocasionasse efeito positivo na CTC do solo, já que o material apresenta grandes valores deste atributo em relação ao solo que recebeu a incubação (Tabela 7). Este resultado pode estar relacionado ao tempo de incubação, que foi de 30 dias. Caso o tempo de incubação fosse maior, o biochar poderia ter uma maior oxidação da sua superfície, liberando cargas elétricas.

5.4.2 Incubação de biochar produzido por Figueiredo *et al.* (2018)

Os resultados das constantes hídricas do solo após a incubação de biochar proveniente do lodo de esgoto de Brasília encontram-se na Tabela 16. Houveram alterações significativas provenientes dos tratamentos na redução da Água drenável para a incubação com B300 e B500. Apesar do biochar obtido neste estudo não ter ocasionado mudanças significativas nesta constante hídrica, ambos os biochar ocasionaram efeito de empobrecimento deste atributo do solo.

Houve efeito significativo no aumento da AFD quando da incubação de biochar obtido à 300 °C, corroborando com o efeito do biochar obtido neste estudo. A repetição deste efeito para ambos os biochar é importante, pois o aumento da AFD é muito impactante na produção vegetal.

O B300 ocasionou redução do PMP do solo assim como o B300 obtido neste estudo com efeito de 3% e 5%, respectivamente. Este atributo do solo está intimamente relacionado com a fração coloidal do solo e tal efeito pode ter ocorrido pela simples adição de uma nova partícula com diferente capacidade de coesão e adesão da água.

Tabela 16 – Constantes hídricas de um Cambissolo incubado com biochar produzido por Figueiredo *et al.* (2018) na dose de 0,5% (m m^{-1}).

Trat.	RTA	Água	CC	AFD	PMP	DTA
		drenável				
----- g g ⁻¹ -----						
Solo controle	0,51	0,238	0,27	0,043	0,212	0,061
Solo + B300	0,49 (0,96)	0,216 (0,91)*	0,28 (1,01)	0,052 (1,21)*	0,201 (0,95)*	0,076 (1,25)
Solo + B500	0,47 (0,93)	0,190 (0,80)*	0,28 (1,04)	0,046 (1,07)	0,214 (1,01)*	0,068 (1,13)

Fonte: O autor.

Nota: Na primeira coluna estão arranjados os tratamentos (Trat.) e nas seguintes a retenção total de água (RTA), capacidade de campo (CC), água facilmente disponível (AFD), ponto de murcha permanente (PMP) e disponibilidade total de água (DTA). As médias estão acompanhadas do tamanho do efeito entre parênteses e aqueles seguidos de asterisco apresentam diferença significativa utilizando intervalo de confiança de 95%.

As características químicas do solo sob efeitos da aplicação de biochar de Brasília estão dispostos na Tabela 17. Após o período de incubação, o único resultado significativo é o de elevação de P extraível por Melich-1 ocasionado pela incubação de ambos os biochar, que gerou grande enriquecimento neste atributo químico do solo. Comparativamente, o B300 e B500 de Brasília possuem 9,4% e 14% de P_2O_5 , respectivamente, ou seja, são 4 e 5 vezes superiores que os produzidos neste estudo, o que explica seu maior efeito no solo.

Tabela 17 – Atributos químicos de um Cambissolo incubado com biochar produzido por Figueiredo *et al.* (2018) na dose de 0,5% (m m⁻¹).

Características químicas do solo		Solo controle	Solo + B300	Solo + B500
pH (CaCl ₂)		4,4	4,4 (0,99)	4,3 (0,98)
H+Al	(cmol _c kg ⁻³)	10,2	10,5 (1,02)	10,0 (0,98)
Al	(cmol _c kg ⁻³)	1,1	1,0 (0,92)	1,0 (0,91)
Ca	(cmol _c kg ⁻³)	3,4	3,6 (1,05)	3,5 (1,02)
Mg	(cmol _c kg ⁻³)	0,3	0,4 (1,20)	0,4 (1,20)
K	(cmol _c kg ⁻³)	0,5	0,6 (1,03)	0,5 (0,98)
P	(mg g ⁻¹)	39,2	68,7 (1,75)*	75,7 (1,93)*
C-org	(mg g ⁻¹)	40,7	40,3 (0,99)	41,6 (1,02)
CTC _{pH7}	(cmol _c kg ⁻³)	14,5	15,0 (1,03)	14,4 (0,99)
CTC _{efetiva}	(cmol _c kg ⁻³)	5,4	5,6 (1,03)	5,5 (1,00)

Fonte: O autor.

Nota: Nas linhas estão arranjadas as características químicas do solo divididas nas colunas em acordo com os diferentes tratamentos estudados. As médias estão acompanhadas do tamanho do efeito entre parênteses e aqueles seguidos de asterisco apresentam diferença significativa utilizando intervalo de confiança de 95%.

5.5 TEMPERATURA DE PIRÓLISE ORIENTADA

O solo alvo não apresenta reserva mineral para disponibilizar nutrientes para as plantas e é composto de argilas de baixa reatividade química. A demanda mais notória do solo é o incremento de cargas elétricas para aumentar a retenção de água e nutrientes. A temperatura de pirólise que dá características ao biochar que atendem as principais demandas deste solo é a de 300 °C e as evidências que suportam esta afirmação são i) a superfície apresenta mais grupos funcionais identificados pelo FTIR e que refletiram em ζ mais negativo, ii) o teor de C total é maior em relação aos demais, o qual está na forma de material volátil e que é mais reativo no solo, iii) suas relações hídricas são mais promissoras devido a maior retenção de água capilar, menor resistência hidrofóbica, maior poder tampão de pH e maior disponibilidade de metais nutrientes indicado pelo maior EC.

Para ambos os B300 testados (deste estudo e proveniente de Brasília) o efeito que se repetiu foi de incremento da AFD e do P. Estes atributos do solo são muito relevantes para a agricultura brasileira pois os solos são naturalmente pobres em P e possuem argilas de baixa atividade química (MELO *et al.*, 2001; SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

O conhecimento *a posteriori* dos experimentos de incubação é que a aplicação de B300 tem potencial em aumentar os teores de P do solo e a fração de água no solo

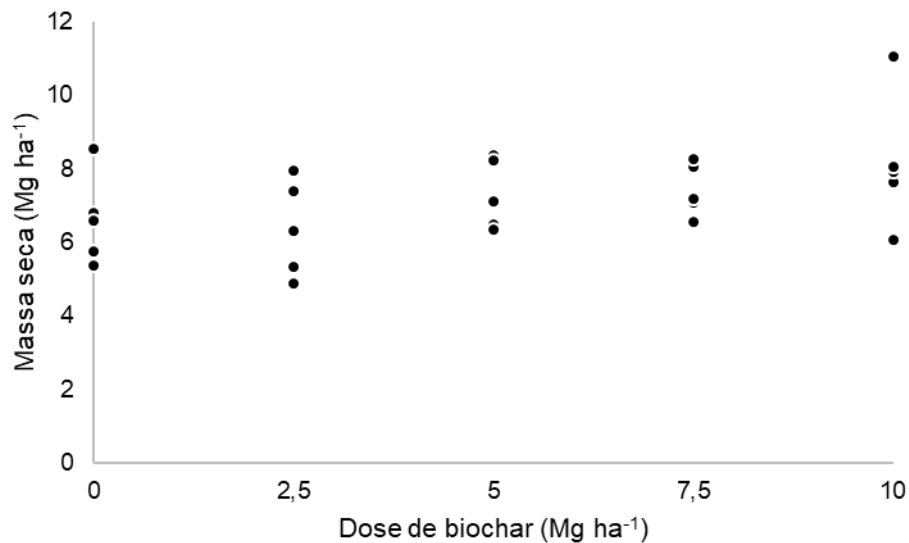
facilmente extraível pelas plantas. É importante ressaltar que os resultados observados neste experimento são significativos mesmo em um solo constituído de 60% de argila. Na literatura, os pesquisadores buscam entender os baixos efeitos da aplicação de biochar em solos com altos teores de argila, mesmo em doses de biochar que podem chegar a 30% da massa do solo, como por exemplo no experimento realizado por Castellini *et al.* (2015) ou na metanálise realizada por Omondi *et al.* (2016). Na presente pesquisa, os efeitos do biochar no solo não são relacionados ao teor de argila, mas sim a composição mineralógica da argila e a reatividade da matéria orgânica que geram as propriedades fundamentais do solo. Estes resultados apontam que a pirólise orientada, convergindo as propriedades do biochar e do solo, é uma tecnologia promissora para melhoria direcionada do solo.

Quanto a fixação de carbono, a aplicação da dose proposta neste estudo de 10 Mg ha⁻¹ de B300 representa a incorporação de 2.760 kg de carbono, sendo que 570 kg são de carbono fixado que deve persistir por longos períodos no solo. Este cálculo representa apenas o carbono diretamente incorporado pelo biochar, sem considerar a potencialização da fixação de carbono através do aumento da produção de massa vegetal em função do aumento da AFD.

5.6 EXPERIMENTOS EM CAMPO COM O BIOCHAR SELECIONADO

Para o experimento realizado na Fazenda Pinheiro, no mesmo solo utilizado no experimento de incubação, a análise de variância dos dados da massa seca do mix de cobertura foi não significativa ($p\text{-valor} > 0,05$) para o tratamento em estudo, indicando que não houve efeito das doses de biochar sobre a produção de massa seca (Figura 15). O coeficiente de variação experimental foi de 16,9%, podendo ser considerado baixo visto a variabilidade natural das plantas de cobertura. O valor médio da produção de massa seca foi de 7,2 Mg ha⁻¹.

Figura 15 – Produção de massa seca de mix de cobertura (nabo – aveia – centeio) sob diferentes doses de biochar em um Cambissolo na Fazenda Pinheiro, durante o inverno de 2022.



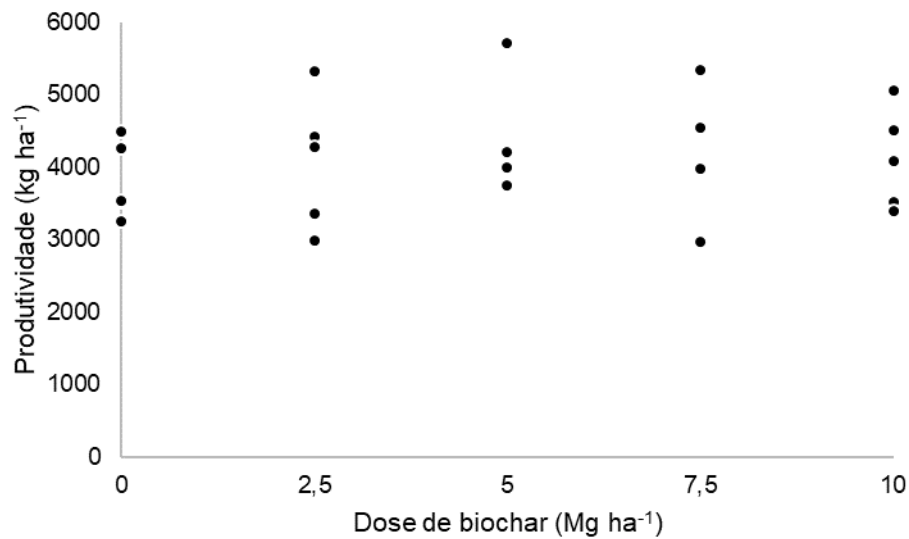
Fonte: O autor.

Para a soja plantada após o mix de cobertura, também não foi possível observar influência significativa das doses de biochar (p -valor $>0,05$), em que o experimento apresentou coeficiente de variação de 12,68%. A produtividade média da soja foi de 4108 kg ha⁻¹ (Figura 16).

Durante o período de cultivo de verão e inverno, houve suficiência hídrica com precipitações bem distribuídas, acumulando 1352 mm. Nestas condições, mesmo que o biochar venha a aumentar a AFD do solo, seu efeito não refletiria na produtividade vegetal, pois sempre houve precipitação suficiente para suprir a demanda hídrica da cultura. Assim, o efeito do biochar pode ser significativo em anos de seca.

A ausência da influência do biochar também pode ser atribuído a correção do solo realizada juntamente com a aplicação de biochar, em que o proprietário da Fazenda Pinheiro optou pela elevação da saturação de bases do solo à 70% e dos teores de Ca, Mg e K à níveis altos através da aplicação de calcário calcítico (1 Mg ha⁻¹), calcário dolomítico (1 Mg ha⁻¹) e cama de aviário (0,6 Mg ha⁻¹). Portanto, mesmo que o biochar cause elevação dos teores nutricionais no solo, pouco efeito nas plantas é esperado, pois os teores nutricionais do solo já suprem a demanda das culturas.

Figura 16 – Produção de soja cultivar BRX Vênus sob diferentes doses de biochar em um Cambissolo na Fazenda Pinheiro na safra 2022-2023.



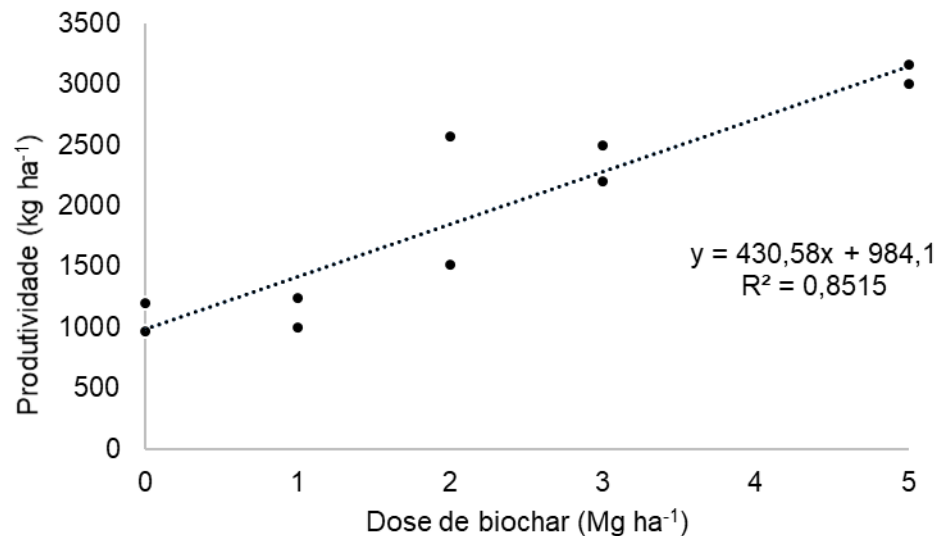
Fonte: O autor.

Pode-se observar o efeito do biochar na cultura do trigo no Neossolo da Fazenda Nova União na Figura 17. Houve aumento linear de produtividade do trigo com as doses de biochar de até 5 Mg ha⁻¹ em que a produtividade dobrou em relação a dose zero. A aplicação de biochar de 5 Mg ha⁻¹ resultou no sequestro de 1.380 kg ha⁻¹ de C.

Neste experimento houve um período de 15 dias sem precipitação pluviométrica durante o perfilhamento das plantas. Apesar do solo apresentar teor alto de Ca e P e médio de Mg, a saturação por bases é baixa, o que pode ser um importante fator para o resultado da aplicação de biochar.

No Neossolo da Fazenda Nova União a água disponível é de 0,45 mm cm⁻¹ e a capacidade de água disponível considerando a profundidade de 30 cm de solo é de 13,5 mm. O potencial sem restrição hídrica da cultivar TBIO Ponteiro é de 6.248 kg ha⁻¹ conforme informado em seu registro no Zoneamento Agrícola de Risco Climático do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Ao calcular o potencial atingível desta cultivar no período de cultivo utilizando o Sistema de Suporte à Decisão Agropecuária do Instituto Nacional de Meteorologia (Sisdagro, disponível em <http://sisdagro.inmet.gov.br/sisdagro/app/index>) chega-se ao valor de 3.405 kg ha⁻¹. Logo, ao aplicar 5 Mg ha⁻¹ de biochar a produtividade real foi de 92% da produtividade atingível. A produtividade sob a adubação padrão da fazenda utilizando 180 kg ha⁻¹ de MAP foi de 2.987 kg ha⁻¹, resultando em 88% da produtividade atingível.

Figura 17 – Produção de grãos de trigo cultivar TBIO Ponteiro sob diferentes doses de biochar em um Neossolo na Fazenda Nova União durante o inverno de 2022.



Fonte: O autor.

Considerando que o Neossolo apresenta teores altos de Ca, P e K e teor médio de Mg, apresenta suporte a produtividade do trigo quanto a nutrição das plantas. Assim, a contribuição do biochar para o aumento da produtividade pode ter sido dado pela sua contribuição no aporte de N e aumento da AFD do solo, o que pode explicar a produtividade superior em relação a adubação padrão da fazenda, que totalizava 80 kg ha⁻¹ de N.

Estudando a aplicação de biochar em milho, resultados similares foram encontrados por Faria *et al.* (2017) utilizando o biochar proveniente de Brasília (FIGUEIREDO *et al.*, 2018), em que a produtividade utilizando 15 Mg ha⁻¹ de biochar foi similar a utilização de NPK. O presente estudo corrobora com a conclusão do autor em que é possível a utilização de biochar obtido à 300 °C para a substituição da adubação química.

Através dos resultados obtidos neste estudo observa-se que a influência do biochar na produção vegetal é positiva quando a solo demanda de reposição de nutrientes ou quando o solo possui baixa disponibilidade de água para as plantas. Em solos que a produção vegetal é altamente dependente de aporte de insumos, a aplicação de biochar deve ser considerada, pois tal condição favorece a sua influência na produção vegetal.

6 CONCLUSÃO

O protótipo de pirolisador construído e o processo de tratamento térmico proposto apresentam alta reprodutibilidade. Também, o protótipo permite a recuperação de voláteis com potencial biocombustível e permite a utilização de metano como fonte comburente, o que torna o processo sustentável e econômico.

O biochar produzido a partir do lodo de esgoto apresentou características promissoras para ser aplicado aos solos agrícolas com baixo potencial de impactos ambientais e a saúde humana e animal. O processo de pirólise é capaz de decompor as moléculas que são componentes de microrganismos, estabilizar a matéria orgânica e com o aumento da temperatura de pirólise é possível reduzir a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos.

A pirólise orientada do biochar através da convergência das propriedades do solo e do biochar permitiu obter efeitos benéficos na disponibilidade de água do solo e no teor de P quando realizado o experimento de incubação. Já no campo, foi possível observar resultados expressivos na produtividade do trigo quando utilizado biochar como substituto da adubação em um solo altamente dependente da utilização de insumos para sustentar a produção vegetal. Ainda, através da aplicação de biochar ao solo é possível fixar carbono, servindo como instrumento para obter créditos de carbono.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. L. F. *et al.* Assessing the bioenergy potential of high-ash anaerobic sewage sludge using pyrolysis kinetics and thermodynamics to design a sustainable integrated biorefinery. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], 2020.
- ASTM – AMERICAN STANDAR THEST METHODS. **ASTM D1762-84: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**. [S. l.: s. n.], 2007.
- BARBOSA, G. M. de C. *et al.* Aggregation and clay dispersion of an oxisol treated with swine and poultry manures. **Soil and Tillage Research**, [s. l.], v. 146, p. 279–285, 2015.
- BECK, H. E. *et al.* Present and future Köppen-Geiger climate classification maps at 1-km resolution. **Scientific Data**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 180214, 2018.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BITTENCOURT, S. Agricultural Use of Sewage Sludge in Paraná State, Brazil: A Decade of National Regulation. **Recycling**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 53, 2018.
- BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M.; SERRAT, B. M. Gestão do uso agrícola do lodo de esgoto: estudo de caso do estado do Paraná, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1129–1139, 2017.
- BITTENCOURT, S. *et al.* Sewage Sludge Usage in Agriculture: a Case Study of Its Destination in the Curitiba Metropolitan Region, Paraná, Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 225, n. 9, p. 2074, 2014.
- BOYLES, A. L. *et al.* Forest Plot Viewer. **Epidemiology**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 746–747, 2011.
- BOUYOUCOS, G. J. DIRECTIONS FOR MAKING MECHANICAL ANALYSES OF SOILS BY THE HYDROMETER METHOD. **Soil Science**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 225–2230, 1936.
- BRASIL. **Lei Nº 14.026 de 15 de julho de 2020**. Atualiza o marco legal do saneamento básico [...]. Brasília, DF, 2020a. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/l14026.htm#:~:text=%E2%80%9CEstabelece%20as%20diretrizes%20nacionais%20para,11%20de%20maio%20de%201978.%E2%80%9D. Acesso em: 30 set. 2021.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 375, de 29 De Agosto De 2006**. 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sa

nitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF, 2006.

Disponível em:

https://incaper.es.gov.br/Media/incaper/PDF/legislacao_biosolido/res_conama37506-1.pdf. Acesso em: 30 set. 2021.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011**

Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes [...]. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 30 set. 2021

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 498, de 19 de agosto de 2020.**

Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos, e dá outras providências. Brasília, DF, 2020b. Disponível em:

https://conama.mma.gov.br/index.php?option=com_sisconama&view=atonormativo&id=726. Acesso em: 30 set. 2021.

BRASIL. Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento. **Painel do setor saneamento, 2019.** 2019. Disponível em: <http://snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-setor-saneamento>. Acesso em: 30, set., 2021.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUKALO, N. N. *et al.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Clay Size Fraction of Cretaceous-Tertiary Kaolins in the Douala Sub-Basin, Cameroon. **Open Geosciences**, [s. l.], v. 9, n. 1, 2017.

BUTLER, J. A. v.; WIGHTMAN, A. Adsorption at the surface of solutions. Part I. The surface composition of water–alcohol solutions. **Journal of the Chemical Society**, [s. l.], n. 0, p. 2089–2097, 1932.

CASTELLINI, M. *et al.* Impact of biochar addition on the physical and hydraulic properties of a clay soil. **Soil and Tillage Research**, [s. l.], v. 154, p. 1–13, 2015.

CHAVES, E. *et al.* RESERVA MINERAL DE K POR DIFERENTES MÉTODOS EM ARGISSOLOS SUBTROPICAIS. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 1088–1099, 2015.

CHEN, P. Y. **Table of key lines in x-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks.** Indiana: Department of Natural Resources, 1977.

CHEN, Y. *et al.* Pressurized pyrolysis of sewage sludge: Process performance and products characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 139, p. 205–212, 2019.

CHOROM, M.; RENGASAMY, P. Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. **European Journal of Soil Science**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 657–665, 1995.

CLEVELAND, W. S.; DEVLIN, S. J. Locally weighted regression: an approach to regression analysis by local fitting. **Journal of the American Statistical Association**, [s. l.], v. 83, n. 403, p. 596–610, 1988.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An Overview of Biomass Pyrolysis. **Energy Sources**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002.

FAN, S. *et al.* Cadmium removal from aqueous solution by biochar obtained by co-pyrolysis of sewage sludge with tea waste. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 135–154, 2018.

FARIA, W. M. *et al.* Is sewage sludge biochar capable of replacing inorganic fertilizers for corn production? Evidence from a two-year field experiment. **Archives of Agronomy and Soil Science**, [s. l.], v. 64, n. 4, p. 505-519, 2018.

FIGUEIREDO, C. *et al.* Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. **Archives of Agronomy and Soil Science**, [s. l.], v. 64, n. 6, p. 881–889, 2018.

FIGUEIREDO, C. *et al.* Short-term effects of a sewage sludge biochar amendment on total and available heavy metal content of a tropical soil. **Geoderma**, [s. l.], [s. v.], n. 344, p. 31–39, 2019.

FILHO, A. de C. *et al.* Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 118, p. 1–7, 2015.

GARCÍA, R. *et al.* Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 139, p. 1–4, 2013.

HE, D.; SHI, X.; WU, D. Particle-size distribution characteristics and pollution of heavy metals in the surface sediments of Kuitun River in Xinjiang, China. **Environmental Earth Sciences**, [s. l.], v. 75, n. 2, p. 104, 2016.

HILLEL, D. **Environmental soil physics: Fundamentals, applications and environmental considerations**. London (EN): Academic Press, 1998.

HOWSON, C.; URBACH, P. **Scientific reasoning: the Bayesian approach**. 3. ed. Chicago: Open Court, 2006.

HUANG, F.; YU, Y.; HUANG, H. Temperature influence and distribution of bio-oil from pyrolysis of granular sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 130, p. 36–42, 2018.

HUSSAIN, R.; RAVI, K.; GARG, A. Influence of biochar on the soil water retention characteristics (SWRC): Potential application in geotechnical engineering structures. **Soil and Tillage Research**, [s. l.], v. 204, p. 104713, 2020.

KALINKE, C. *et al.* Chemically-Activated Biochar from Ricinus communis L. Cake and Their Potential Applications for the Voltammetric Assessment of Some Relevant Environmental Pollutants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], 2020.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. Effect of the Heating Rate on the Thermochemical Behavior and Biofuel Properties of Sewage Sludge Pyrolysis. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 1564–1570, 2016.

KEILUWEIT, M. *et al.* Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

KHAN, S. *et al.* Reduced bioaccumulation of PAHs by Lactuca sativa L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 175, p. 64–68, 2013.

KIM, S.; KRAMER, R. W.; HATCHER, P. G. Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 75, n. 20, p. 5336–5344, 2003.

KUMARI, K. G. I. D. *et al.* Effects of Biochar on Dispersibility of Colloids in Agricultural Soils. **Journal of Environmental Quality**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 143–152, 2017.

KUSTOVA, G. N. *et al.* Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products. **Physics and Chemistry of Minerals**, [s. l.], v. 18, n. 6, 1992.

LANGUER, M. P. *et al.* Insights into pyrolysis characteristics of Brazilian high-ash sewage sludges using thermogravimetric analysis and bench-scale experiments with GC-MS to evaluate their bioenergy potential. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 138, p. 105614, 2020.

LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, [s. l.], v. 528, n. 7580, p. 60–68, 2015.

LEONG, E. C.; TRIPATHY, S.; RAHARDJO, H. Total suction measurement of unsaturated soils with a device using the chilled-mirror dew-point technique. **Géotechnique**, [s. l.], v. 53, n. 2, p. 173–182, 2003.

LETEY, J.; CARRILLO, M. L. K.; PANG, X. P. Approaches to characterize the degree of water repellency. **Journal of Hydrology**, [s. l.], v. 231–232, p. 61–65, 2000.

- LETTINGA, G. *et al.* Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 699–734, 1980.
- LI, Y. *et al.* Distribution and Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during the Hydrothermal Treatment of Sewage Sludge. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 31, n. 9, p. 9542–9549, 2017.
- LIEW, A. G. *et al.* Reusability of sewage sludge in clay bricks. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 41–47, 2004.
- LIU, T. *et al.* Nitrogen transformation among char, tar and gas during pyrolysis of sewage sludge and corresponding hydrochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 126, p. 298–306, 2017.
- LOWRY, G. v. *et al.* Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. **Environmental Science: Nano**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 953–965, 2016.
- LUMBANRAJA, J. *et al.* Phosphorus Extraction from Soil Constituents Using Bray P-1, Mehlich-1 and Olsen Solutions. **Journal of Tropical Soils**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 67–76, 2017.
- LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society American Journal**, v. 42, p. 421–428.
- MARCHUK, A.; RENGASAMY, P.; MCNEILL, A. Influence of organic matter, clay mineralogy, and pH on the effects of CROSS on soil structure is related to the zeta potential of the dispersed clay. **Soil Research**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 34, 2013.
- MECKLIN, C. J.; MUNDFROM, D. J. A Monte Carlo comparison of the Type I and Type II error rates of tests of multivariate normality. **Journal of Statistical Computation and Simulation**, [s. l.], v. 75, n. 2, p. 93–107, 2005.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 317–327, 1958.
- MELO, V. F. *et al.* Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 65, n. 4, p. 1324–1333, 2001.
- MIKUTTA, R. *et al.* Review. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 69, n. 1, p. 120, 2005.
- MITCHELL, J. K.; SOGA, K. **Fundamentals of soil behavior**. 3. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2005.

MOŠKO, J. *et al.* Residual moisture in the sewage sludge feed significantly affects the pyrolysis process: Simulation of continuous process in a batch reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 161, p. 105387, 2022.

MOTTA, P. E. F.; KÄMPF, N. Iron Oxide Properties as Support to Soil Morphological Features for Prediction of Moisture Regimes in Oxisols of Central Brazil. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, [s. l.], v. 155, n. 5, p. 385–390, 1992.

MUNNS, R. Comparative physiology of salt and water stress. **Plant, Cell & Environment**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 239–250, 2002.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 39–49, 1999.

NAQVI, S. R. *et al.* Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 131, p. 854–860, 2019.

NUAGAH, M. B. *et al.* Valorization of faecal and sewage sludge via pyrolysis for application as crop organic fertilizer. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 151, p. 104903, 2020.

NÚÑEZ, J. D. *et al.* Graphene oxide–carbon nanotube hybrid assemblies: cooperatively strengthened OH...O=C hydrogen bonds and the removal of chemisorbed water. **Chemical Science**, [s. l.], v. 8, n. 7, p. 4987–4995, 2017.

OLIVEIRA, J. S. *et al.* Soil properties governing phosphorus adsorption in soils of Southern Brazil. **Geoderma Regional**, [s. l.], v. 22, p. e00318, 2020.

OMONDI, M. O. *et al.* Quantification of biochar effects on soil hydrological properties using meta-analysis of literature data. **Geoderma**, [s. l.], v. 274, p. 28–34, 2016.

PARANÁ. Instituto Água e Terra. **Mapa Geológico da Folha Ponta Grossa (1:100.000)**. 2007. Disponível em: <http://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Mapeamento-Geologico>. Acessado em: 30, set., 2021.

PARFITT, R. L.; GILTRAP, D. J.; WHITTON, J. S. Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 26, n. 9–10, p. 1343–1355, 1995.

PAUNOVIĆ, P. *et al.* Characterization of Nanoscaled TiO₂ Produced by Simplified Sol–Gel Method Using Organometallic Precursor. **Journal of Engineering Materials and Technology**, [s. l.], v. 137, n. 2, 2015.

PHOUNGTHONG, K.; SUWUNWONG, T. Magnetic biochar derived from sewage sludge of concentrated natural rubber latex (CNRL) for the removal of Al³⁺ and Cu²⁺ ions from wastewater. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 385–407, 2020.

PIMENTA, A. S. *et al.* Effects of biochar addition on chemical properties of a sandy soil from northeast Brazil. **Arabian Journal of Geosciences**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 70, 2019.

PRASPALIAUSKAS, M.; PEDIŠIUS, N.; STRIŪGAS, N. Elemental Migration and Transformation from Sewage Sludge to Residual Products during the Pyrolysis Process. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 5199–5208, 2018.

PRAVEEN, P. *et al.* Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol–gel route. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 117, p. 622–629, 2014.

PTÁČEK, P. *et al.* The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. **Powder Technology**, [s. l.], v. 208, n. 1, p. 20–25, 2011.

REATTO, A. *et al.* Caracterização mineralógica, potencial de reserva e sustentabilidade agrícola de alguns sítios florestais de eucalipto da região do vale do rio doce (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], n. 22, p. 255–266, 1998.

REDAOUI, D. *et al.* Mechanism and Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ by Thermogravimetric Analysis. **Acta Physica Polonica A**, [s. l.], v. 131, n. 3, p. 562–565, 2017.

RIBEIRO, B. T. *et al.* Aggregate breakdown and dispersion of soil samples amended with sugarcane vinasse. **Scientia Agricola**, [s. l.], v. 70, n. 6, p. 435–441, 2013.

RICHARDS, L. A. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. **Soil Science**, [s. l.], v. 78, n. 2, p. 154, 1954.

ROHSENOW, W. M.; HARTNETT, J. P.; CHO, I. Y. **Handbook of heat transfer**. 3. ed. Nova Iorque (EUA): McGraw-Hill, 1998.

ROUQUEROL, J. Thermal decomposition of gibbsite under low pressures I. Formation of the boehmitic phase. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 99–110, 1975.

SANTOS, H. G. *et al.* **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed. Brasília (DF): Embrapa, 2018.

SAMOLADA, M. C.; ZABANIOTOU, A. A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. **Waste Management**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 411–420, 2014.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 137–154, 2008.

SCHEFFÉ, H. **The analysis of variance**. Nova Iork (EUA): John Wiley & Sons, 1999.

SCHMIDT, M. W. I. *et al.* Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Nature**, [s. l.], v. 478, n. 7367, p. 49–56, 2011.

SILVA, V. A. *et al.* Kinetics of K release from soils of Brazilian coffee regions: effect of organic acids. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 533–540, 2008.

SILVA, J. O. *et al.* Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 528, p. 72–75, 2012.

SIMÓN, M.; GARCÍA, I. Physico-chemical properties of the soil-saturation extracts: estimation from electrical conductivity. **Geoderma**, [s. l.], v. 90, n. 1–2, p. 99–109, 1999.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de Adubação e Calagem Para o Estado do Paraná**. Curitiba: SBCS/NEPAR, 2017. 482 p.

SUGIYAMA, K. *et al.* Low Temperature Deposition of Metal Nitrides by Thermal Decomposition of Organometallic Compounds. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], n. 122, 1975.

SYED-HASSAN, S. S. A. *et al.* Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 80, p. 888–913, 2017.

SZE, A. *et al.* Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 261, n. 2, p. 402–410, 2003.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIAN, T.; LIU, Q.-S. Effects of added salts on sewage sludge char characteristics and heavy metal behaviors. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 146, p. 104774, 2020.

UCHIMIYA, M.; CHANG, S.; KLASSON, K. T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 190, n. 1–3, p. 432–441, 2011.

VAN DER LUBBE, J.; VAN HAANDEL, A. **Anaerobic Sewage Treatment: Optimization of process and physical design of anaerobic and complementary processes**. London (EN): IWA Publishing, 2019.

- WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 29–38, 1934.
- WANG, Z. *et al.* Effects of residence time on characteristics of biochars prepared via co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 142, p. 104659, 2019.
- WAQAS, M. *et al.* The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L. **Chemosphere**, [s. l.], v. 105, p. 53–61, 2014.
- WAQAS, M. *et al.* Application of sewage sludge and sewage sludge biochar to reduce polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and potentially toxic elements (PTE) accumulation in tomato. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 22, n. 16, p. 12114–12123, 2015.
- WARE, G. O.; OHKI, K.; MOON, L. C. The Mitscherlich Plant Growth Model for Determining Critical Nutrient Deficiency Levels 1. **Agronomy Journal**, [s. l.], v. 74, n. 1, p. 88–91, 1982.
- WEIL, R. R.; BRADY, N. C. **The nature and properties of soils**. 15. ed. Harlow, EN: Pearson, 2017.
- XIAO, X.; CHEN, Z.; CHEN, B. H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 22644, 2016.
- YOUNG, T. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, [s. l.], v. 95, p. 65–87, 1805.
- YUAN, H. *et al.* Influence of temperature on product distribution and biochar properties by municipal sludge pyrolysis. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 357–361, 2013.
- ZHANG, B. *et al.* Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 355–363, 2011.
- ZHANG, J. *et al.* Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 9406, 2015.
- ZHANG, Y.; IDOWU, O.; BREWER, C. Using Agricultural Residue Biochar to Improve Soil Quality of Desert Soils. **Agriculture**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 10, 2016.
- ZIELIŃSKA, A. *et al.* Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 112, p. 201–213, 2015a.