



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Tecnologia



Laís Luz Rodrigues Neto

Aproveitamento do resíduo da queima de bagaço de
cana-de-açúcar: caracterização físico-química e efeitos
na germinação e crescimento de plantas

Limeira, 2017

Laís Luz Rodrigues Neto

**Aproveitamento do resíduo da queima de bagaço de
cana-de-açúcar: caracterização físico-química e efeitos na
germinação e crescimento de plantas**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Tecnologia da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestra em Tecnologia, na
área de Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez
Coorientadora: Profa. Dra. Gisela de Aragão Umbuzeiro

Este exemplar corresponde à versão final da
Dissertação defendida por Laís Luz
Rodrigues Neto e orientada pelo Prof. Dr.
Diego Stéfani Teodoro Martinez.

Limeira, 2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

N384a Neto, Laís Luz Rodrigues, 1992-
Aproveitamento do resíduo de queima de cana-de-açúcar : caracterização físico-química e efeitos na germinação e crescimento de plantas / Laís Luz Rodrigues Neto. – Limeira, SP : [s.n.], 2017.

Orientadores: Diego Stéfani Teodoro Martinez e .
Coorientador: Gisela de Aragão Umbuzeiro.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.
Em regime interinstitucional com: Laboratório Nacional de Nanotecnologia.

1. Adubos e fertilizantes. 2. Ciência dos materiais. 3. Adsorção. 4. Lixo - Eliminação. 5. Avaliação de riscos. I. Martinez, Diego Stéfani Teodoro,1982-. II. Umbuzeiro, Gisela de Aragão,1957-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Reuse of sugarcane bagasse ash : physicochemical characterization and effects on germination and plants growth

Palavras-chave em inglês:

Fertilizers

Materials science

Adsorption

Refuse and refuse disposal

Risk assessment

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Titulação: Mestra em Tecnologia

Banca examinadora:

Diego Stéfani Teodoro Martinez [Orientador]

Mathias Strauss

Felippe Benavente Canteras

Data de defesa: 21-02-2017

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Tecnologia



Laís Luz Rodrigues Neto

**Aproveitamento do resíduo da queima de bagaço de
cana-de-açúcar: caracterização físico-química e efeitos na
germinação e crescimento de plantas**

Banca Examinadora:

- Prof. Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez
FT/UNICAMP
- Dr. Mathias Strauss
LNNANO/CNPEM
- Prof. Dr. Felipe Benavente Canteras
FT/UNICAMP

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Limeira, 21 de fevereiro de 2017

Agradecimentos

Gostaria de agradecer:

- Primeiramente, à minha família - Conceição, Henrique, Leandro e Lana - pelo suporte de todos os âmbitos oferecidos durante minha vida inteira;
- Ao meu orientador Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez pela primeira oportunidade de experiência profissional, pela oportunidade do Mestrado e pelas conversas/incentivos durante esta experiência;
- Ao MSc. Amadeu do Nascimento Júnior por continuar do meu lado mesmo nos momentos mais difíceis;
- À Profa. Gisela Umbuzeiro pela amizade e orientações na realização deste trabalho;
- Ao Sérgio Takahara, da Raízen, pela amostra de resíduo de queima de bagaço cedida;
- Ao Dr. Fabrício de Souza Delite pelas sugestões e embasamento teórico oferecidos durante todos os experimentos, principalmente com plantas;
- Ao Dr. Mathias Strauss pela grande ajuda principalmente na área de materiais e pelo empréstimo da coluna de lixiviação;
- Ao Prof. Fernando Galembeck pelo apoio e incentivo para o início deste trabalho; e sua visão para a importância de estudos que visam o desenvolvimento de materiais a partir de resíduos abundantes no Brasil;
- Ao Dr. Leandro Hantao pela ajuda com a extração e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;
- A todos do Laboratório Nacional de Nanotecnologia pela infraestrutura; e mais especificamente aos grupos de Laboratório de Microscopia Eletrônica, Nanobiotecnologia e Nanotoxicologia e Laboratório de Materiais Nanoestruturados pelas conversas, desabafos, amizades e chocolates;
- Ao Prof. Lázaro Eustáquio Pereira Peres (ESALQ-USP) e Dra. Lúcia Mattiello pelo fornecimento de sementes do Micro-Tom;
- Ao Instituto Agrônômico de Campinas (IAC) pelas sementes de feijão preto e milho híbrido cedidas;
- À Rede Brasileira de Nanotoxicologia - CIGENANOTOX (MCTI - CNPq) e INCT-Inomat pelo apoio financeiro;
- Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Resumo

A cana-de-açúcar é uma das maiores culturas agrícolas do Brasil. O bagaço, principal resíduo sólido do setor sucroalcooleiro, vem sendo queimado para co-geração de energia, produzindo o resíduo da queima de bagaço (RQB) na ordem de milhões de toneladas por ano. De forma a aproveitar este resíduo na agricultura, este trabalho teve como objetivo a realização de uma caracterização integrada do RQB, assim como estudar seus efeitos na germinação de sementes (*Lycopersicon esculentum*, *Lactuca sativa*, *Allium cepa*, *Phaseolus vulgaris* e *Zea mays*) e no desenvolvimento de plantas de tomate (*Lycopersicon esculentum* L. cv Micro-Tom). O material foi caracterizado por técnicas clássicas, como: pH, condutividade elétrica e granulometria, bem como por técnicas avançadas: SEM-EDS, Área superficial pelo método BET, TGA/DTA, XRD e FTIR. Foram quantificados os elementos inorgânicos constituintes do RQB e seus extratos lixiviados e solubilizados de acordo com a método USEPA 3051A e a norma brasileira NBR 10004, respectivamente; e 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) considerados prioritários de acordo com o método USEPA 8270D. Também foi estudada a capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} pelo material RQB. A fim de avaliar possíveis efeitos adversos do RQB no solo, foram realizados três experimentos: ensaios de germinação de sementes, ensaio de coluna de lixiviação e ensaio de desenvolvimento de tomate Micro-Tom com matrizes contendo até 25 g kg^{-1} de RQB, com e sem adição de fertilizante NPK. O material se mostrou alcalino e constituído de partículas bastante heterogêneas, de morfologia irregular e com diâmetro $< 500 \text{ }\mu\text{m}$. A área superficial pode ser considerada baixa ($\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) como também o teor de carbono que foi de 5%. Estes fatores podem estar relacionados à baixa capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} . Baseada na NBR 10004, o resíduo é classificado como não-perigoso mas não-inerte. De acordo com o Conama 420/2009, a concentração máxima deste material em solos brasileiros não deve ultrapassar 35 g kg^{-1} para qualquer uso do solo, devido à quantidade de naftaleno na composição. Não houve efeitos na germinação de plantas expostas ao RQB na concentração 5 g kg^{-1} , exceto pela inibição na germinação de sementes de alface. A adição de RQB ao substrato liberou seus nutrientes e elementos traços para a biota. O RQB se comportou como um complemento nutritivo para tomates, aumentando os ganhos de biomassa em quase 300%. Desta forma, este trabalho contribuiu para entendimento da morfologia, estrutura e composição química do resíduo da queima de bagaço, e através de experimentos com plantas de tomate Micro-Tom, foi demonstrado seu potencial para fertilização de solos agricultáveis.

Abstract

Sugarcane is among the most important products of Brazilian agriculture. Bagasse, the main solid residue from sugar and alcohol industry, has been burned to generate energy, producing the sugarcane bagasse ash (SBA) in order of millions of tons every year. For the purpose of reusing this residue in agriculture, this study focused on the execution of integrated characterization of SBA, and understanding its effects on germination of seeds (*Lycopersicon esculentum*, *Lactuca sativa*, *Allium cepa*, *Phaseolus vulgaris* and *Zea mays*) and development of tomato plants (*Lycopersicon esculentum* L. cv Micro-Tom) as well. The material was characterized using classic techniques, as pH, electric conductivity, and granulometry, even as advanced techniques, as SEM-EDS, superficial area by BET method, TGA/DTA, XRD, and FTIR. Inorganic elements from SBA and its leaching and solubilized extracts were quantified following USEPA 3051A and NBR 10004, respectively; as well as 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), considered priority by USEPA 8270D. The adsorption capacity of RQB for Cu^{2+} ions was also obtained. In order to understand possible adverse effects of SBA in soil, three experiments were performed: germination of seeds assays, soil leaching column assay and development of tomatoes assay in soil at 25 g kg^{-1} of SBA, with or without fertilizer addition. The material is alkaline, consisted of heterogeneous particles with irregular morphology and sizes $< 500 \text{ }\mu\text{m}$. Surface area may be considered a low value ($\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) as well as the carbon content, which was 5%. These parameters can be related to the low adsorption capacity for Cu^{2+} ions. Based on NBR 10004, the residue was classified as non-dangerous but non-inert. According to Conama 420/2009, the maximum allowed dose of this material in Brazilian soils is 35 g kg^{-1} due to naphthalene concentration on its composition. There was no effects on plants germination at 5 g kg^{-1} , except for inhibition on germination of lettuce seeds. The amendment of SBA in soil released nutrients and trace elements to biota. The SBA acted like a nutritional supplement for tomato plants, increasing the biomass production in almost 300%. In this way, this study contributed to comprehension of morphology, structure and chemical composition of sugarcane bagasse ash and through experiments with plants, its potential fertilizer for agricultural soils was demonstrated.

Lista de Figuras

4.1	Resíduo de Queima de Bagaço de cana-de-açúcar (RQB) proveniente da Usina Costa Pinto, em Piracicaba-SP. (a) 20 g de RQB em béquer de 25 mL. (b) Mesmo béquer, visto de cima.	25
4.2	Técnicas abordadas para a caracterização do resíduo de queima de bagaço (RQB).	26
4.3	(a) Conjunto de coluna de lixiviação durante o experimento com seis matrizes. (b) Ilustração esquemática dos componentes de um conjunto: 1 – Bolsa com água destilada; 2 – Indicador de gotejamento e regulador de vazão; 3 – Coluna contendo, na ordem de baixo pra cima: algodão, papel filtro, matriz e papel filtro novamente; 4 – Recipiente para armazenar o lixiviado.	30
4.4	Sala de cultivo localizada no LNNano/CNPEM. Bandejas ao fundo pertencem ao experimento de crescimento e desenvolvimento.	32
5.1	Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do resíduo da queima de bagaço. Setas destacam fragmentos de bagaço (vermelho), partículas porosas (verde) e grãos inorgânicos (azul). Magnificação de (a) 100x, (b) 500x e (c) 50000x.	36
5.2	Perfil termogravimétrico do resíduo de queima do bagaço em ar sintético e atmosfera inerte.	37
5.3	Difratograma de raios-X do resíduo de queima do bagaço e o padrão de quartzo sintético 46-1045.	37
5.4	Espectro de infravermelho do resíduo de queima do bagaço.	39
5.5	Curva de adsorção de Cu^{2+} por dose de RQB. Solução de cobre inicial de 500 mg L^{-1}	45
5.6	Representações gráficas dos lixiviados das seis diferentes matrizes durante quatro semanas. (a) Volume; (b) pH; (c) Absorbância; (d) Condutividade elétrica; (e) Concentração de potássio, e; (f) Concentração de fósforo.	48
5.7	Comparação visual dos tratamentos em (a) 15 dias, (b) 25 dias, (c) 35 dias e (d) 45 dias. Os números correspondem: (1) Matriz 1 – Controle sem NPK; (2) Matriz 2 – 5 g kg^{-1} RQB sem NPK; (3) Matriz 3 – 25 g kg^{-1} RQB sem NPK; (4) Matriz 4 – Controle com NPK; (5) Matriz 5 – 5 g kg^{-1} RQB com NPK, e; (6) Matriz 6 – 25 g kg^{-1} RQB com NPK.	53
5.8	Comparação visual das raízes dos tratamentos (a) Matriz 1 – Controle sem NPK; (a) Matriz 2 – 5 g kg^{-1} RQB sem NPK; (a) Matriz 3 – 25 g kg^{-1} RQB sem NPK; (a) Matriz 4 – Controle com NPK; (a) Matriz 5 – 5 g kg^{-1} RQB com NPK, e; (a) Matriz 6 – 25 g kg^{-1} RQB com NPK.	55

5.9	Clorose internerval (deficiência de magnésio) e folhas amareladas pouco desenvolvidas (deficiência de nitrogênio) observado nas plantas das Matrizes 1 e 2 ao fim de 45 dias.	56
A.1	Capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} após interação com diferentes tamanhos de partícula do RQB. A linha tracejada é a capacidade de adsorção do RQB Bruto. Dose fixada em 25 g L^{-1}	65
A.2	Capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} após moagem do RQB por diferentes intervalos de tempo. A linha tracejada é a capacidade de adsorção do RQB Bruto. Dose fixada em 25 g L^{-1}	66

Lista de Tabelas

4.1	Denominação das matrizes testadas e suas respectivas preparações.	29
5.1	Perfil granulométrico do resíduo da queima de bagaço bruto.	34
5.2	Concentração de elementos inorgânicos contidos no RQB em comparação com regulamentações para solos brasileiros e biocarvão.	40
5.3	Concentração dos principais HPAs contidos no RQB em comparação com regulamentações para solo brasileiros e biocarvão.	41
5.4	Parâmetros para o cálculo do Quociente de Equivalência Tóxica (TEQ) e comparação com regulamentações ambientais internacionais.	42
5.5	Concentração dos elementos de interesse no extrato lixiviado (duplicata) em comparação com o limite máximo estabelecido pelo Anexo F de NBR 10004 (ABNT, 2004a).	43
5.6	Concentração dos elementos de interesse no extrato solubilizado (duplicata) em comparação com o limite máximo estabelecido pelo Anexo G de NBR 10004 (ABNT, 2004a).	43
5.7	Volume, pH, absorvância, condutividade elétrica, concentração de fósforo e potássio dos lixiviados obtidos pela passagem de água nas matrizes 1 a 6 durante quatro semanas.	46
5.8	Índice de germinação, média \mp desvio padrão de biomassa produzida e tamanho de raiz de tomate cereja, alface, cebola, feijão e milho após 10 dias de crescimento em matriz controle com 5 g kg ⁻¹ de resíduo de queima de bagaço (RQB). Número em parênteses significa o número amostral.	50
5.9	Biomassa produzida e tamanho de raiz após crescimento e desenvolvimento de tomate Micro-Tom. Todos os valores são média \mp desvio padrão (n = 3). Dados seguidos de mesmas letras não são significativamente diferentes pelo teste Tukey (p < 0,05).	51
5.10	Caracterização do substrato Controle sem NPK (Matriz 1) no início do experimento de desenvolvimento de tomate Micro-Tom.	52

Sumário

1	Introdução	12
2	Objetivos	14
2.1	Objetivos específicos	14
3	Revisão Bibliográfica	15
3.1	Histórico da aplicação de cinzas e biocarvão para fertilidade de solos	15
3.2	Métodos de caracterização de resíduos de queima de biomassa	17
3.3	Riscos ambientais e ecotoxicidade de resíduos de queima de biomassa . . .	20
3.4	Resolução Conama 420/2009	23
4	Materiais e Métodos	25
4.1	Caracterização físico-química do resíduo da queima de bagaço	25
4.1.1	Quantificação de compostos inorgânicos e orgânicos do resíduo da queima de bagaço	26
4.1.2	Classificação do resíduo da queima de bagaço segundo a NBR 10004	27
4.2	Interação do resíduo da queima de bagaço com íons Cu^{2+}	28
4.3	Ensaio de coluna de lixiviação com matrizes contendo resíduo de queima de bagaço e/ou fertilizante NPK 4-14-8	28
4.4	Efeito do resíduo queima de bagaço sobre a germinação de sementes	31
4.5	Desenvolvimento de tomate Micro-Tom em matrizes contendo resíduo de queima de bagaço e/ou fertilizante NPK 4-14-8	32
5	Resultados e Discussão	34
5.1	Caracterização do resíduo da queima de bagaço	34
5.1.1	Compostos inorgânicos e orgânicos do resíduo da queima de bagaço	39
5.1.2	Classificação do resíduo de queima de bagaço segundo a NBR 10004	42
5.2	Interação do resíduo da queima de bagaço com íons Cu^{2+}	44
5.3	Ensaio de coluna de lixiviação com matrizes contendo resíduo de queima de bagaço e/ou fertilizante NPK 4-14-8	45
5.4	Efeito do resíduo queima de bagaço sobre a germinação de sementes	50
5.5	Desenvolvimento de tomate Micro-Tom em matrizes contendo resíduo de queima de bagaço e/ou fertilizante NPK 4-14-8	51
	Referências Bibliográficas	57
A	Adsorção de Cu^{2+} por resíduo de queima de bagaço após processos físicos	65

Capítulo 1

Introdução

O Brasil é o maior produtor de açúcar do mundo, e se destaca na produção de biocombustível etanol como alternativa energética (BRASIL, 2015a). De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia 2024 (PDEE 2024), é previsto um crescimento na demanda de ambos produtos, e como consequência, a quantidade de bagaço resultante do processamento da cana-de-açúcar aumentará de 177 para 227 milhões de toneladas, entre 2014 a 2024 (BRASIL, 2015b).

Devido à produção em abundância do bagaço de cana-de-açúcar, principal resíduo sólido do setor sucroalcooleiro, a solução encontrada para sua destinação final contribui para o setor energético. Ao ser queimado em caldeiras, é gerada energia térmica para as usinas, tornando-a em alguns casos autossuficiente. No processo de queima, o bagaço tem sua massa reduzida em 2,5%, produzindo o resíduo da queima de bagaço de cana-de-açúcar (RQB) (SALES; LIMA, 2010). Ou seja, baseado nas previsões do PDEE 2024, haverá aumento de 4,5 para 6,0 milhões de toneladas de RQB, entre o ano 2014 a 2024.

O destino final dos resíduos sólidos é definido a partir de sua classificação feita a partir da norma brasileira NBR 10004 em conjunto com a NBR 10005 e NBR 10006 (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b; ABNT, 2004c). Atualmente, a disposição final do RQB tem sido o aterro sanitário ou solos sem controle prévio sobre toxicidade no ambiente (VASCONCELOS, 2010). Neste sentido, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi instituída pela Lei nº 12.305/2010, em um momento no qual a redução e principalmente a reutilização e reciclagem de resíduos se tornam cada vez mais necessários para o desenvolvimento sustentável (BRASIL, 2010).

Roberts e Ryan (2015) expuseram a crescente dependência da agricultura moderna e segurança alimentar em fertilizantes minerais. Diante desta necessidade de insumos agrícolas, resíduos de queima de biomassas são agentes que influenciam em propriedades do solo, com destaque aqueles com maior teor de cálcio, potássio, sódio, silício e fósforo (ELSEEWI et al., 1980; AHMARUZZAMAN, 2010; RAM; MASTO, 2014). É relevante, inclusive, os potenciais riscos para saúde humana e ambiental oferecidos por este material, desde o momento em que é gerado até sua disposição final (ROBERTS et al., 2010).

O manejo deste resíduo como fertilizante no solo poder trazer benefícios em âmbitos ambientais, econômico e sociais. Com a reutilização do resíduo, menos volume para a disposição final de rejeitos é ocupado bem como se reduz a matéria-prima extraída da natureza (GALEMBECK, 2013). Além disso, como quarto maior consumidor de fertili-

zantes do mundo, o Brasil amenizaria as despesas na ordem de bilhões de dólares com as importações de fósforo e potássio (IBRAM, 2012). Por fim, além das consequentes vantagens na qualidade de vida da sociedade provenientes destes benefícios, (ROBERTS; RYAN, 2015) ainda citam melhoras na qualidade nutricional das culturas cultivadas com fertilizantes minerais.

Apesar destes pontos positivos, a aplicação deste material no solo requer uma avaliação prévia de seus potenciais riscos para saúde humana e ambiental, desde o momento em que é gerado até sua disposição final (ROBERTS et al., 2010). Assim, o desenvolvimento de produtos a partir de resíduos agrícolas exige informações detalhadas quanto a composição, estrutura e propriedades físico-químicas do material. Além disso, a caracterização avançada da matéria-prima pode agregar valor ao produto e ser crucial na sua aplicação industrial (GALEMBECK; CSORDAS, 2010).

Portanto, o desenvolvimento de materiais funcionais para aplicações na agricultura é um desafio interdisciplinar para inovação tecnológica, envolvendo a necessidade de interação entre as Ciências dos Materiais e as Ciências Ambientais. No caso deste estudo em que a matéria-prima é um resíduo abundante destinado a fins agrícolas, tem-se a proposta alinhada com conceitos ambientais, como a sustentabilidade, química verde e “berço ao berço” (MCDONOUGH; BRAUNGART, 2002; GALEMBECK, 2013).

Capítulo 2

Objetivos

Caracterizar o resíduo da queima de bagaço de cana-de-açúcar e estudar seus efeitos na germinação de sementes de cinco espécies e no desenvolvimento de plantas de tomate, visando o aproveitamento deste material para aplicação em solos agrícolas.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar o resíduo da queima de bagaço (RQB) utilizando técnicas clássicas (i.e. granulometria, condutividade elétrica e capacidade de adsorção cátions) e técnicas avançadas (i.e. SEM-EDS, FTIR, BET, XRD e TGA);
- Quantificar compostos inorgânicos e compostos mutagênicos (i.e. HPAs) no material RQB;
- Avaliar o efeito do material RQB sobre a germinação de sementes de tomate-cereja (*Lycopersicon esculentum*), alface (*Lactuca sativa*), cebola (*Allium cepa*), feijão preto (*Phaseolus vulgaris*) e milho (*Zea mays*);
- Estudar a interação do material RQB com fertilizante NPK por meio de experimentos em coluna de lixiviação;
- Avaliar o efeito da interação do material RQB com fertilizante NPK sobre o desenvolvimento (biomassa) de plantas de tomate (*Lycopersicon esculentum* L. cv Micro-Tom) em matrizes a base de substrato comercial (Topstrato[®]) e vermiculita.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 Histórico da aplicação de cinzas e biocarvão para fertilidade de solos

O primeiro trabalho na literatura referente à utilização de cinzas de carvão mineral no solo como disposição final do resíduo foi de autoria de Rees e Skelding (1953), cuja conclusão sugere que o resíduo contém substâncias retardativas para o crescimento de plantas. Posteriormente, foi observado, por Rees e Sidrak (1956) em uma nota científica publicada na revista *Nature*, o excesso de manganês e alumínio nos tecidos das plantas testadas, além de uma deficiência em N. Constatou-se, inclusive, abundância de metais (e.g. Al, Mn, Ni e Fe) na composição das cinzas. Apesar destes resultados iniciais, os experimentos seguintes revelaram que é possível obter ganhos na produção de biomassa da planta *Atriplex* quando se havia adição do fertilizante NPK às cinzas (REES; SIDRAK, 1956).

Até a década de 70, poucos trabalhos foram publicados envolvendo a aplicação de resíduos da queima em solos para melhoria da fertilidade. Por outro lado, começou-se a estudar a influência da adição de cinzas nas propriedades físico-químicas do solo. Por exemplo, o pH do material foi frequentemente relacionado com a biodisponibilidade de seus metais em plantas: quanto mais ácido, mais metal (e.g. cádmio e chumbo) é disponibilizado, conferindo portanto toxicidade ao resíduo bem como potencial bioacumulativo do elemento no meio ambiente. Houve, no entanto, ganho na produção de biomassa quando ministrado em baixas quantidades (SCHNAPPINGER et al., 1975; SCANLON; DUGGAN, 1979; ELSEEWI et al., 1980).

Um artigo de revisão muito citado sobre os efeitos de cinzas nas propriedades físicas, químicas e biológicas de solos agrícolas foi publicado no fim da década de 80 (EL-MOGAZI et al., 1988). Em relação às características físicas e químicas, é abordada sua morfologia (e.g. distribuição de tamanho de partícula e área superficial), mineralogia, composição elementar, solubilidade (solubilidade relativa, especiação e lixiviação em longo prazo) e compostos orgânicos. Em geral, a adição de cinzas ao solo: aumenta a capacidade de retenção de água; altera o pH do meio, e; diminui a respiração e nitrificação microbiana devido à alta concentração de elementos traços. Foram citados trabalhos sobre efeitos das cinzas em animais, cujos resultados mostraram indícios de potenciais mutagênicos (EL-MOGAZI et al., 1988).

Khan e Khan (1996) observaram que todos os ensaios de crescimento de tomate contendo cinzas proveniente de carvão mineral no solo obtiveram ganhos no crescimento em relação ao controle, inclusive na máxima proporção (100%). Os tomates produziram mais flores e clorofila em contato com as cinzas. Aparentemente, os ganhos no crescimento foram devidos à disponibilidade de S, P, K, Ca, B, Mg, Mn contidos no resíduo, apesar da evidente deficiência de N na planta. Também foi verificado um aumento na capacidade de retenção de água no solo.

Nos anos 2000, a tendência dos trabalhos publicados foi estudar a interação do resíduo da queima, tanto provenientes de carvão mineral quanto de biomassa, e seus efeitos indiretos na biodisponibilidade dos macronutrientes N, P e K. Segundo Gupta et al. (2002), o excesso de Fe e Al presente na composição das cinzas indisponibilizou o P ao torná-lo insolúvel. No caso de Pathan et al. (2002), foram verificadas maiores sorções de NO_3^- em NH_4^+ e P, apesar de serem reversíveis para ambos compostos de N. No caso de P, formularam três hipóteses para sua irreversibilidade: P reagiu fortemente com algum componente superficial, ou; P precipitou com algum composto cuja dissolução é lenta, ou; o experimento de dessorção não durou o suficiente para que o equilíbrio fosse atingido. A combinação de cinzas com gipsita [$\text{Ca}(\text{SO}_4) \bullet 2 \text{H}_2\text{O}$] amenizou o processo de *runoff*, ou seja, reduziu o P solúvel bem como aumentou sua biodisponibilidade cultivo de arroz, como visto no trabalho de Lee et al. (2007).

Ram e Masto (2014) realizaram uma revisão na literatura sobre a sinergia entre cinzas com compostos orgânicos e inorgânicos. Os autores concluíram que, a fim de promover a tecnologia (cinzas + compostos como aditivos para solos), são necessários estudos envolvendo: i) caracterização detalhada para uma aplicação focada dos materiais, ii) monitoramento de potenciais contaminantes e lixiviados e iii) análise do ciclo de vida abrangendo a economia, logística, riscos de exposição, e novas políticas para sua utilização.

Também houve estudos focados no efeitos de cinzas na estágio inicial da planta: a germinação. Wong e Wong (1989) semeou *Brassica parachinensis* e *B. chinensis* em solos do tipo arenoso e franco-arenoso contendo cinzas volante de carvão em 0, 3, 6, 12 e 30%. Em concentração de 3 e 6%, ambas espécies tiveram o índice de germinação, o tamanho da raiz, do cotilédone e da primeira folha maiores comparados ao controle. A produção de biomassa foi maior ou igual que o controle nestas concentrações. Não foram verificados sintomas de toxicidade ou deficiência de nutrientes durante o experimento. Na discussão dos resultados, no entanto, os autores focaram em explicar os efeitos adversos observados em maiores concentrações.

No estudo de Singh et al. (1997), cinzas volante de carvão mineral foram adicionadas a solo franco-arenoso nas proporções 5, 10, 20 e 30% para o crescimento de *Vicia faba*. Em baixas concentrações, a germinação aumentou apenas 6-8% em relação ao controle, enquanto que, nas outras doses, houve casos de atraso e inibição de 35% na germinação. A concentração com maior produção de biomassa foi a de 10%, com aumento de 27% comparado ao controle. Uma vez que o resíduo é composto por elementos essenciais para as plantas, o índice de germinação bem como a produção de biomassa tiveram efeitos positivos no tratamento contendo baixas concentrações. No entanto, os autores justificaram os efeitos deletérios nos tratamentos de altas concentrações das cinzas ao

aumento no pH, indisponibilizando os elementos essenciais, bem como na bioacumulação de níquel, também presente na composição do material.

Também foi estudada a germinação e crescimento de *Brassica napus* em solo contendo cinzas de biomassa oriunda de *Zizipus jujuba* nas concentrações 0, 10, 25, 50 e 100 g kg⁻¹ por Nabeela et al. (2015). Em concentrações até 25 g kg⁻¹, não houve diferença no índice de germinação, enquanto o efeito no tamanho do broto demonstrou ter ser dose-dependente, com pico em 10 g kg⁻¹. Segundo os autores, em baixas concentrações, houve estímulo para o crescimento e produção de pigmentos fotossintéticos devido às concentrações ótimas de macro- e micronutrientes fornecidos pelo resíduo. Em contrapartida, os efeitos deletérios ocorreram pela aceleração do colapso na reserva embrionária.

Dentre esses estudos citados, há concentrações semelhantes com efeitos totalmente diferentes. No estudo de Nabeela et al. (2015), a concentração mais alta – 100 g kg⁻¹ – houve inibição na germinação da espécie modelo utilizada. Por outro lado, baseado em Singh et al. (1997), a concentração com maior produção de biomassa e outros parâmetros foi a de 10% de cinzas no solo. Na discussão do experimento feito por Wong e Wong (1989), os autores atribuem essa discrepância de resultados na literatura pelas diferenças nas propriedades físicas, químicas e mineralógicas do material.

Diante deste breve histórico, destaca-se a ampla variedade de resíduos de queima possíveis de serem produzidas e seus respectivos efeitos em solos e plantas. É importante ressaltar que os resultados dos estudos citados são singulares e de difícil comparação entre as publicações, uma vez que na sua maioria estão atrelados a uma amostra única. Assim, a caracterização do material é fundamental para o entendimento dos fenômenos envolvidos, servindo de embasamento para a discussão e explicação dos resultados obtidos. E, em especial, para o avanço do conhecimento básico envolvendo este abundante resíduo do setor sucroenergético brasileiro.

3.2 Métodos de caracterização de resíduos de queima de biomassa

Devido aos diferentes parâmetros envolvidos desde o plantio da cana-de-açúcar – o tipo de solo, método de colheita, etc. – até a queima do bagaço – temperatura, tipo de reator, etc. – os resíduos de queima gerados pelas usinas apresentam grandes diferenças na sua composição, quando comparadas a diferentes usinas. Portanto, uma dificuldade a ser enfrentada ao trabalhar com este material é sua heterogeneidade intrínseca. Contudo, é requisitada sua caracterização detalhada tendo em vista sua aplicação tecnológica.

Neste contexto, as Ciências dos Materiais possuem um conjunto muito de amplo de técnicas de caracterização (KAUFMANN, 2003). Todavia, para uma caracterização avançada de materiais no estado sólido (i.e. RQB) é necessário o uso integrado de técnicas baseadas geralmente em métodos espectroscópicos, microscópicos e térmicos de análise (FLEWITT; WILD, 1994). Por exemplo, dentre os métodos espectroscópicos, conta-se com a utilização de Difração de Raios-X (XRD), Microfluorescência de Raios-X (μ -XRF), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), Espectroscopia de Infra-

vermelho (FTIR), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS). Para a visualização de alta resolução e caracterização morfológica das amostras, utilizam-se as técnicas de microscopia eletrônica, através do Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) de transmissão (TEM). Ainda são empregadas as Análise Termogravimétricas (TGA) e de determinação de área superficial [i.e. método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)] e Potencial Zeta (ζ) para complementar a caracterização do material (CRANKOVIC, 1986; BRUNDLE et al., 1992; SKOOG et al., 2006).

Tsubouchi et al. (2011) utilizaram os métodos de XRD para identificar fases cristalinas e XPS para quantificar os compostos na superfície das amostras de cinzas de carvão recolhidas em usinas termelétricas. Perfis resultantes do XRD indicam que quartzo (SiO_2) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2\text{SiO}_2$) são as formas cristalinas dominantes em todas as amostras; enquanto baseado nas análises do XPS, conclui-se que a maior parte do elemento flúor encontra-se na forma orgânica, e em relação ao carbono, as cinzas apresentam como maioria os grupos C–O/C=O/O–C=O, apesar de possuir também carbono grafítico e alifático.

O Potencial Zeta (ζ), utilizado para verificar a carga superficial em partículas micrométricas, assim como o fisissorção de nitrogênio (BET), necessário para determinar a área superficial das cinzas de carvão, compôs um estudo sobre a molhabilidade do material coletado de usinas termoelétricas. Dentre as amostras, os resultados do potencial ζ variaram entre -12,4 a -33,4 mV, indicando que as partículas das cinzas são de moderada para fortemente aniônicas. Além disso, estas partículas se mostraram não-porosas, variando entre 0,65 a 1,06 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (LI et al., 2011).

Shah et al. (2013) modelou a adsorção dos metais pesados Pb(II) e Cd(II) em materiais zeolíticos sintetizados a partir de resíduo da queima de bagaço da cana-de-açúcar. A determinação de constituintes na forma de óxido estável nos materiais e na matéria-prima foram feitas pela XRF, e os tipos de ligações entre os átomos, por FTIR. Através do XRF, obteve-se os constituintes óxidos MgO, Al_2O_3 , Cl, K_2O , CaO, TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 e Na_2O , sendo a maior parte SiO_2 em todas as amostras. O FTIR gerou um espectro para cada amostra, no qual os picos corresponderam aos grupos hidroxilas (-OH), silanóis (Si–OH), vibrações de TO_4 (no caso T é Si e Al) do modo estiramento simétrico na matéria-prima, enquanto na fase zeólita, houve estiramento tanto assimétrico como simétrico, resultante de um gel aluminossilicato amorfo formado durante o tratamento da matéria-prima.

A fim de detalhar o teor de carbono não-queimado no processo de combustão nas caldeiras, Bjurström et al. (2014) utilizaram a técnica de TGA em amostras de diversos resíduos de biocombustíveis sólidos como evidências indiretas da especiação do elemento. As análises de TGA inferem que as amostras possuem baixo teor de carbono orgânico e carbono inorgânico, sendo que na maioria dos casos, o carbono elementar é a forma predominante do elemento.

Conforme demonstrado nos trabalhos acima, as técnicas de caracterização de materiais propostas para este trabalho são usualmente empregadas para caracterização de outros resíduos de biomassa (WANG et al., 2012). Dentre estas técnicas, algumas foram selecionadas para realizar a caracterização físico-química do RQB.

Na técnica de Difração de Raios-X (XRD), um feixe de raios-X monocromático é irradiado na amostra. No início da técnica, uma tira de filme era colocada ao redor do

material, onde se registrava os raios transmitidos e difratados, resultando no difratograma com diversas linhas. Atualmente, esse sistema foi automatizado: o feixe de raios-X incide no porta-amostra, enquanto o detector dos raios difratados percorre ao redor da amostra conforme ela é rotacionada (TEODORO, 2012). A posição destas linhas se refere ao espaçamento dos planos cristalinos e sua intensidade depende da posição e fator de espalhamento de cada átomo (SKOOG et al., 2006). Desta forma, é possível obter o espaçamento e arranjo dos átomos bem como a identificação qualitativa de compostos cristalinos.

Diferentes ligações químicas que compõem a amostra foram identificadas pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Nesta técnica, vibração molecular de momento dipolar significativo (distribuição de carga assimétrica) pode levar ao surgimento de um campo que interage com a radiação. Caso a frequência vibracional seja igual à frequência da radiação, esta é absorvida pela molécula, ou seja, ocorre a transferência de energia e variação na amplitude da vibração. A Transformada de Fourier é usada para processamentos de dados, de forma a melhorar a relação sinal-ruído. Devido à ausência da vibração do momento dipolar em moléculas homonucleares (e.g. O_2 , Cl_2), estas não absorvem o infravermelho (SKOOG et al., 2006). Esta técnica fornece informações sobre o tipo de vibrações moleculares. Deste modo, é possível inferir o tipo de ligação química e/ou grupamentos químicos presentes na amostra através do FTIR.

A fim de obter imagens com alta magnificação e com detalhes sobre a morfologia, tamanho de partículas e topografia do material, a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) é a técnica mais utilizada. A superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons focalizado, adotando um padrão de rastreamento (direções x e y) cujo sinal é recebido na direção z e convertido em imagem em um computador (SKOOG et al., 2006). Como consequência do bombardeamento do feixe de elétrons, são emitidos espectros. Com um detector acoplado ao SEM, a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) mede a intensidade proporcional a concentração atômica de cada elemento (CFAMM, 2015). A concentração de cada elemento é considerada uma análise semi-quantitativa.

O comportamento do material em altas temperaturas pode fornecer informações sobre ele. Na Análise Termogravimétrica (TGA), em uma câmara isolada e atmosfera controlada, a temperatura aumenta linearmente de acordo com o tempo. A massa da amostra é medida em função da temperatura ou do tempo, gerando o termograma (SKOOG et al., 2006). Normalmente, a atmosfera é inerte (i.e. N_2) ou ar sintético (na presença de O_2). Desta forma, reações endo- ou exotérmicas são registradas. Além disso, obtém-se também a massa residual do material.

A Área Superficial está relacionada com a capacidade de adsorção do material. Este valor é derivado pelo método de Isoterma BET (Brunauer–Emmett–Teller), em que considera a formação de multicamadas na adsorção de moléculas na superfície da amostra. O adsorbato empregado para a análise é usualmente o N_2 . Através do contato da amostra com o adsorbato, obtém-se a diferença do volume de gás introduzido no sistema com a quantidade que ocupa o “volume morto”, calculado pelas pressões medidas antes e após o equilíbrio. Sabendo a área molecular do adsorbato, é possível inferir a área superficial da amostra (NORTHROP et al., 1987).

3.3 Riscos ambientais e ecotoxicidade de resíduos de queima de biomassa

No Brasil, a classificação de resíduos sólidos é dada pela norma NBR 10004, em que se encontram listas de substâncias consideradas perigosas e limites máximos para o extrato lixiviado e solubilizado do resíduo (ABNT, 2004a). No entanto, são poucas as substâncias listadas com limite máximo nesta norma. Por exemplo, Stiernström et al. (2011) concluíram que um dos perigos oferecidos a organismos aquáticos pelas cinzas, originados de incinerador de lixo municipal e de biocombustível, está associado a componentes que normalmente não são considerados perigosos, como cálcio e potássio.

Em geral, as cinzas consistem em partículas arredondadas sem morfologia bem definida. Todavia, independentemente de sua procedência, partículas de tamanho igual a 10 μm (PM_{10}) ou menor, como 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) ou nanopartículas, exercem efeitos deletérios para saúde humana, provocando doenças nos sistemas respiratório e cardiovascular. A preocupação com esses materiais particulados levou a Organização Mundial da Saúde (WHO) recomendar a concentração máxima de PM_{10} de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 20 $\mu\text{g m}^{-3}$, enquanto $\text{PM}_{2,5}$ de 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a média de 24 horas e a média anual, respectivamente (WHO, 2005).

Ferreira et al. (2014) estudaram os efeitos de cinzas de cana-de-açúcar (PM_{10}) em ratos ao gotejar, diariamente, suspensões com as partículas nas narinas por 7 dias. Embora o tecido cardíaco não tenha sofrido alterações, foi detectada redução pouco significativa do espaço alveolar, inflamação nos pulmões e redução na espessura da traqueia. Os autores ainda ressaltam que metade do material é composto por $\text{PM}_{2,5}$, $\text{PM}_{0,1}$ e nanopartículas. Particulados nestas escalas de tamanho apresentam maior toxicidade por serem na mesma ou e menor ordem de grandeza que os mecanismos de defesa do organismo, e conseqüentemente pode tanto acumular na parede celular dos alvéolos pulmonares quanto atingir o sistema circulatório.

Outro problema relacionado às cinzas de bagaço de cana-de-açúcar são os compostos orgânicos, mais especificamente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), bifenilpoliclorados (PCBs), dibenzodioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados (PCDD/F), emitidos na atmosfera durante a queima do bagaço. Poucos estudos de aplicação de cinzas consideram a toxicidade destes compostos no gerenciamento de riscos (SHAHEEN et al., 2014).

Os PCBs foram amplamente utilizados na indústria nos anos 1950 como líquido refrigerante de máquinas térmicas, dentre outras aplicações. Devido ao descaso com sua disposição final, tornaram-se um problema ambiental nas décadas seguintes. Sua persistência no ambiente, propriedade de compostos organoclorados, é a causa do fenômeno de bioacumulação em tecidos vivos. Ele pode ser formado quando uma fonte de carbono é aquecida em altas temperaturas em presença de cloretos. Além disso, o aquecimento do composto em presença oxigênio também gera dioxinas e furanos, ou até mesmo PCDD/Fs.

A combustão incompleta também resulta em material particulado com cerca de 0,1% de HPAs. Quando contém mais de quatro anéis aromáticos, sua pressão de vapor é menor e a molécula é adsorvida na superfície das cinzas, ou caso contrário ela é emitida no ar (BAIRD; CANN, 2008; SHAHEEN et al., 2014).

Os efeitos adversos de PCBs, PCDD/Fs e HPAs estão associados à mutagenicidade, carcinogenicidade e malformações congênitas. Apesar de sua baixa concentração no ambiente, pesquisas alertam a possibilidade de biomagnificação e sua alta toxicidade em casos de animais e humanos contaminados (JACOBSON et al., 2002; BAIRD; CANN, 2008).

Mesmo indesejável, é esperada a presença de HPAs em cinzas de biomassa uma vez que a amostra é oriunda da queima de fonte de carbono, no caso a cana-de-açúcar (BAIRD; CANN, 2008). Portanto, há estudos com a preocupação de quantificar tais compostos no material particulado, principalmente devido à queima da cana-de-açúcar a céu aberto antes da colheita. Com a publicação da Lei estadual nº11.241/2002 (SÃO PAULO, 2002), esta prática vem sendo gradativamente eliminada em São Paulo.

Umbuzeiro et al. (2008) comparou o potencial mutagênico de diversos materiais particulados atmosféricos, provenientes de duas áreas próximas a cultivos de cana-de-açúcar – Araraquara e Piracicaba – durante sua colheita, bem como na cidade metropolitana de São Paulo. A mutagenicidade foi avaliada através do Teste de Ames, cujas linhagens selecionadas foram TA98, YG1041 e YG1042, na presença e ausência de ativação metabólica. Foi constatado que o nível de poluição atmosférica das cidades do interior, em época de colheita, é próximo ao da cidade metropolitana. Ademais, esta mutagenicidade está relacionada com a presença de nitro e oxí HPAs. Andrade et al. (2011) avaliaram a mutagenicidade de material particulado recolhido também em Araraquara através do Teste de Ames. Foram recolhidas amostras tanto em período de colheita, quanto entressafras. A quantidade de material particulado no ar (PM₁₀) triplica durante o período de cultivo, bem como seu potencial mutagênico tem seu valor quadruplicado.

Cristale et al. (2012) verificaram que a atmosfera no interior de residências localizadas próximas a plantações de cana-de-açúcar continha cerca de 10 vezes mais HPAs durante a época de colheita do que no período de entressafra. Tanto este estudo quanto o de Andrade et al. (2011), cuja amostra também foi material particulado lançado em época de safra de cana-de-açúcar, quantificaram altos níveis de fenantreno, fluoranteno e pireno. Segundo Cristale et al. (2012), estes são os principais compostos lançados na queima de cana, como bem demonstrado por Oros et al. (2006).

Embora haja uma gradativa eliminação da prática da queima antes de colher a cana-de-açúcar, verificou-se com os estudos citados a presença de HPAs no material particulado. Este material é depositado no solo e conseqüentemente é absorvido pela biota, incluindo a própria cana. Desta forma, estudos já quantificaram HPA em açúcar (CAMARGO; TOLEDO, 2002), caldo de cana-de-açúcar (TFOUNI et al., 2009) e cachaça (RIACHI et al., 2014). Destaca-se, assim, a necessidade do gerenciamento do resíduo de queima de biomassa no solo a fim de evitar que estes compostos sejam absorvidos pelos organismos bem como por planta agricultável, que tem como consumidor o ser humano.

Sabe-se que cada composto possui uma intensidade carcinogênica diferente, variando em até mil vezes mesmo entre as classes de substâncias (HPA, PCB e PCDD/F). A fim de normalizar esta intensidade, foi criado o Fator de Equivalência Tóxica (TEF) em

que a escala está em função do benzo(a)pireno e 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, cuja toxicidade é a maior dentre as classes. É comum encontrar normas em que se estabelecem valores máximos de HPAs, PCBs ou PCDD/Fs utilizando esta escala como unidade (AMLINGER et al., 2004; BAIRD; CANN, 2008; NEPM, 2016).

Apenas oito HPAs são utilizados para calcular o Quociente de Equivalência Tóxica (TEQ) de um material, e portanto possuem valores para o TEF: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (NEPM, 2016). Os valores de TEF de cada analito adotado por diversas agências ambientais se baseou no documento divulgado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1998). Para os outros HPAs, alguns estudos citam a revisão de Nisbet e LaGoy (1992) (CRISTALE et al., 2012; MUGICA-ALVAREZ et al., 2015). Neste documento, é justificado o TEF de 0,001 uma vez que estes analitos tem atividade carcinogênica, mesmo que limitada. Desta forma, o TEQ é a soma de todos os produtos entre a concentração do analito no material e o respectivo TEF (MAGEE et al., 1993).

O fator de emissão de PCDD/Fs foi estimado por Gullett et al. (2006) ao coletar material particulado durante a queima de cana-de-açúcar em laboratório. Os autores alegam que a biomassa forma menos destes compostos comparado com os combustíveis fósseis, embora ainda haja metais e cloretos que catalisam sua formação. Foi estimado valores entre de 17,9 a 252,6 ng TEQ são lançados para cada quilo de carbono queimado. Baseado nestes valores, o lançamento anual de PCDD/Fs apenas nos Estados Unidos foi estimado para 37,5 g TEQ. A emissão de PCDD/Fs, expresso em TEQ (t de combustível queimado)⁻¹, foi quantificada por Black et al. (2011). Como resultado, foi obtida uma faixa de 0,4 a 4,4 µg TEQ (t de combustível queimado)⁻¹. Os principais compostos que contribuíram com este valor foram o 1,2,3,7,8,-Cl₅DD, com 23 a 54%, e o 2,3,4,7,8-Cl₅DF, com 15 a 30%.

Em paralelo, o biocarvão é resultante da degradação térmica de biomassa em atmosfera pobre de oxigênio (pirólise). Rico em nutrientes e matéria orgânica, os índios pré-colombianos adicionavam este material a solos impróprios para a agricultura, próximos à bacia do Amazonas. Esta prática permitiu o desenvolvimento de comunidades indígenas através da agricultura sustentável (GLASER; BIRK, 2012; LEHMANN et al., 2003). Porém, o biocarvão também é passível de formação de HPAs e PCDD/Fs durante o processo de pirólise (GARCIA-PEREZ; METCALF, 2008).

Diante dos benefícios e dos riscos associados a esta tecnologia pré-histórica, sentiu-se a necessidade da criação de uma Iniciativa Internacional do Biocarvão (em inglês, *IBI - International Biochar Initiative*), que disponibiliza guia para a caracterização do biocarvão na aplicação no solo. Este guia também apresenta uma categoria de testes para avaliação toxicológica, incluindo teste de germinação, quantificação de HPAs, PCBs, PCDD/Fs e extração do lixiviado (IBI, 2015).

3.4 Resolução Conama 420/2009

Apesar da literatura expor os benefícios da adição de cinzas, biocarvão ou resíduo da queima de biomassa ao solo, esta ação deve ser feita considerando os perigos oferecidos pelo material. No Brasil, o documento referente a critérios e valores orientadores de qualidade do solo e água subterrânea sobre uma substância química é a Resolução Conama 420/2009. Além disso, estão registradas diretrizes para o gerenciamento ambiental do solo em caso de contaminação. Os critérios são definidos como (BRASIL, 2009):

- *Valores Orientadores: são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea;*
- *Valor de Referência de Qualidade (VRQ): é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;*
- *Valor de Prevenção (VP): é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3º;*
- *Valor de Investigação (VI): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.*

Os órgãos ambientais de cada estado brasileiro estabeleceram os VRQs do solo e águas subterrâneas para substâncias químicas naturalmente presentes. No estado de São Paulo, estes valores são consultados na Decisão da Diretoria 045/2014/E/C/I da CETESB (CETESB, 2014). Além dos VRQs, foram acrescentados ou modificados também alguns VPs e VIs, revisados anualmente.

Para averiguar a qualidade do solo em questão, as concentrações de substâncias químicas são comparadas aos VRQs, VPs e VIs, listadas no Anexo II da Resolução Conama 420/2005 e, se localizado no estado de São Paulo, no Anexo Único da Decisão da Diretoria 045/2014/E/C/I da CETESB. Desta forma, a área estudada é classificada, conforme descrito na resolução (BRASIL, 2009):

- *Classe 1 - Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;*
- *Classe 2 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;*
- *Classe 3 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI; e*
- *Classe 4 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.*

Em situações em que a concentração da substância química ultrapassa o VP, deve-se considerar sua função principal no contexto inserido: agrícola, residencial ou industrial. Cada função há seu próprio VI. Isto foi determinado a fim de evitar a geração de uma área contaminada para determinados usos pretendidos do solo. A partir da classificação do solo, deve seguir os devidos procedimentos para prevenção e controle de sua qualidade (BRASIL, 2009).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

O resíduo da queima de bagaço de cana-de-açúcar estudado neste trabalho foi fornecido pela Empresa Raízen (Usina Costa Pinto, Piracicaba-SP), apresentado na Figura 4.1. Na usina, foi coletada tanto as cinzas de fundo quanto as cinzas volantes, sendo misturadas e resultando no material estudado neste trabalho, denominado RQB. A amostra foi seca a 110 °C e armazenada em sacos protegidos do calor e umidade a temperatura ambiente.

Figura 4.1: Resíduo de Queima de Bagaço de cana-de-açúcar (RQB) proveniente da Usina Costa Pinto, em Piracicaba-SP. (a) 20 g de RQB em béquer de 25 mL. (b) Mesmo béquer, visto de cima.



(a)



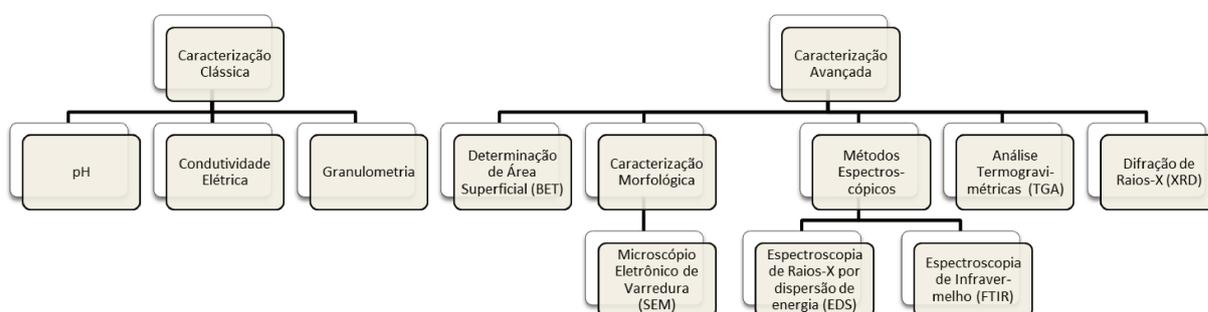
(b)

4.1 Caracterização físico-química do resíduo da queima de bagaço

Diversas técnicas foram selecionadas para a caracterização integrada do RQB. A Figura 4.2 apresenta um resumo das técnicas abordadas neste trabalho.

O pH e a condutividade elétrica foram avaliadas após a adição de 1 g da amostra em 20 mL de água deionizada mantida por agitação por 90 minutos em agitador magnético (Fisatom), realizada em duplicata, no pHmetro (Metrohm Mod. 827 pH lab) e condutivímetro (Ajmicronal Mod. AJX-515). A distribuição do tamanho das partículas (granulometria) foi determinada ao separar o resíduo em diferentes frações, utilizando as peneiras de 20, 35, 100, 200, 325, 400, 500 e 635 Mesh (Bertel).

Figura 4.2: Técnicas abordadas para a caracterização do resíduo de queima de bagaço (RQB).



Área superficial foi medida pela adsorção/dessorção de N_2 a 77 K (método BET; Micromeritics ASAP 2020). A amostra foi pesada em aproximadamente 600 mg e degaseificada previamente sob vácuo e aquecimento a 120 °C por 24 horas. Foi medido o volume de gás adsorvido em 13 diferentes pontos de Pressão relativa (P/P_0), entre os valores de 0,045 e 0,170.

Micrografias do RQB e a detecção dos elementos mais abundantes da amostra foram obtidas por SEM-EDS (FEI Mod. Inspect F50). As imagens foram adquiridas utilizando voltagem de aceleração de 5 kV e tamanho de *spot* 2,0. A preparação para as análises consistiu em colar uma fita dupla face de cobre como base no porta-amostra (*stub*), espalhando a amostra em pó sobre a fita. O *stub* foi recoberto com um filme de ouro de espessura de aproximadamente 16 nm utilizando a técnica *sputtering* através do Metalizador (Bal-tec Mod. SCD 050), com corrente elétrica de 40 mA por 60 segundos.

Termogravimetria e análise térmica diferencial (TGA/DTA; Netzsch STA449 F3 Jupiter) ocorreu entre 25 °C a 1100 °C em uma taxa de 10 °C min⁻¹, em ar sintético e atmosfera inerte. Difração de Raios-X (XRD; Shimadzu XRD 7000) foi realizada utilizando radiação Cu - $K\alpha$ monocromática (40 kV, 30 mA), sendo a fenda de divergência de 1° e fenda de recepção de 0,3 mm. A faixa de ângulo de varredura 5 – 80° (2θ) a uma taxa de 2° min⁻¹. As fases cristalinas foram identificadas pelo software Crystallographica Search-Match.

Foi obtido o espectro de infravermelho (FTIR) pelo equipamento Thermo Scientific Nicolet iS5 com o módulo iD1 Transmission acoplado, de 4000 até 400 cm⁻¹, pela média de 64 espectros. A pastilha foi preparada ao macerar 1 mg de RQB em 100 mg de KBr e prensá-la a 6 toneladas.

4.1.1 Quantificação de compostos inorgânicos e orgânicos do resíduo da queima de bagaço

Os elementos contidos no RQB foram quantificados pelo Departamento de Ciência do Solo, localizado na ESALQ-USP. Foi determinada a concentração de alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco

foram obtidos pelo método de digestão em micro-ondas, conforme o método USEPA 3051A (USEPA, 2007a) e quantificados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES) pelo método USEPA 6010C (USEPA, 2000); fósforo pelo método vanado-molibdico de amônio; potássio, cálcio, magnésio, sódio, cobre, ferro, manganês e zinco pela digestão HCl 1+1 e quantificado pela Absorção Atômica; sulfato pelo método gravimétrico/ BaCl_2 , e; boro pelo método azometina H/colorimetria (BRASIL, 2014).

Em relação aos compostos mutagênicos presentes no RQB, foram selecionados para a quantificação apenas os 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) considerados prioritários pela Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1986), também escolhidos pelo Guia da Iniciativa Internacional de Biochar (IBI, 2015). A extração e quantificação de HPAs foi realizada conforme a USEPA 8270D (USEPA, 2007b) utilizando o extrator Soxhlet, sendo tolueno o solvente, e Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massas (GC-MS), pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP.

4.1.2 Classificação do resíduo da queima de bagaço segundo a NBR 10004

Os extratos lixiviado e solubilizado do RQB foram obtidos com o intuito em classificar o resíduo como descrito na norma NBR 10004 (ABNT, 2004a). As etapas para a obtenção do extrato lixiviado estão detalhadas na norma NBR 10005, que ocorreu, em duplicata, da seguinte forma:

A solução de extração foi determinada conforme descrito no item 5.1.3 da norma NBR 10005 (ABNT, 2004b). A massa de 100 g de RQB foi misturada à 2 L de solução de extração selecionada ($\text{pH} = 4,93 \mp 0,05$). A agitação se procedeu em um agitador tipo Wagner com rotação de 30 rpm, por 18 horas, em temperatura ambiente. Após a agitação, a mistura foi filtrada a vácuo, com membranas de porosidade de 0,6 μm , obtendo-se então o extrato lixiviado. Este extrato lixiviado foi enviado à Central Analítica IQ-UNICAMP para a quantificação de arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo total, fluoreto, mercúrio, prata e selênio através da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Acolado Indutivamente (ICP-OES Perkin Elmer – Optima 8300). A concentração destes metais será comparada à lista de Limite Máximo no lixiviado, presente no Anexo F da norma NBR 10004 (ABNT, 2004a).

As etapas para a obtenção do extrato solubilizado, detalhadas na norma NBR 10006, foram, em duplicata (ABNT, 2004c):

A massa de 250 g de RQB foi misturada em 1 L de água deionizada. Após agitação, o recipiente foi coberto por um filme de PVC e foi mantido em repouso por 7 dias em temperatura ambiente. A mistura foi filtrada a vácuo, com membranas de porosidade de 0,6 μm , obtendo-se o extrato solubilizado. Este extrato foi enviado à Central Analítica IQ-UNICAMP para a quantificação de alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cloreto, cobre, cromo total, ferro, fluoreto, manganês, mercúrio, nitrato, prata, selênio, sódio, sulfato e zinco através da técnica de ICP-OES (Perkin Elmer – Optima 8300). A concentração destes metais será comparada à lista de Limite Máximo no solubilizado, presente no Anexo G da norma NBR 10004 (ABNT, 2004a).

4.2 Interação do resíduo da queima de bagaço com íons Cu^{2+}

Curva de adsorção de íons Cu^{2+} no RQB foram realizadas para avaliar capacidade de interação com espécies catiônicas metálicas. O reagente utilizado foi o nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) da Sigma-Aldrich. Foi utilizado água deionizada reconstituída 45 mg L^{-1} CaCO_3 - a mesma utilizada em testes de ecotoxicidade de *D. similis* - para simular um ambiente de água doce. As amostras avaliadas foram: i) RQB brutos, ii) seis frações de menores tamanhos de partícula ($< 20 \text{ }\mu\text{m}$, $20 - 25 \text{ }\mu\text{m}$, $25 - 38 \text{ }\mu\text{m}$, $38 - 45 \text{ }\mu\text{m}$, $45 - 75 \text{ }\mu\text{m}$ e $75 - 150 \text{ }\mu\text{m}$) e iii) amostras de RQB moídos durante quatro diferentes tempos (1, 5, 15 e 30 minutos). Todos os experimentos foram executados em triplicata. Foi utilizado o moinho de bolas TE-350 da empresa Tecnal[®]. Os procedimentos para os experimentos de adsorção de íons Cu^{2+} foram:

Para a plotagem da curva de adsorção, pesou-se as massas - 2, 5, 20, 35 e 50 mg - de RQB em papel alumínio e transferiu-se para tubos eppendorf de volume 2 mL. Em seguida, adicionou-se 2 mL de solução de 500 mg L^{-1} de íons Cu^{2+} . As doses de adsorvente testadas foram 1, 2,5, 10, 17,5 e 25 g L^{-1} . No caso das amostras das frações de tamanho e as amostras moídas, a dose foi fixada em 25 g L^{-1} . Os tubos foram agitados no homogeneizador de soluções (Phoenix Lufenco Mod. AP-22), a 28 rpm, por 3 horas. Após a agitação, as fases foram separadas por centrifugação (Eppendorf Mod. 5810R) com rotação de 14000 rpm por 10 minutos, utilizando a máxima a velocidade de aceleração e a mínima desaceleração oferecida pelo equipamento. Foi transferido 100 μL de cada sobrenadante para os pontos da placa de 96 pontos. Para a obtenção da absorbância das soluções finais do íon Cu^{2+} , foi adicionado 3 μL de Hidróxido de Amônio 28-30% (Sigma-Aldrich) previamente em todos os pontos, inclusive a da solução inicial, formando um complexo de coloração azul. Na programação do leitor de placa (Thermo Scientific Multiskan GO), esta foi agitada por 10 segundos e então teve a absorbância lida a 605 nm. O descarte foi separado e enviado para tratamento adequado.

As eficiências de adsorção foram calculadas através da Equação (4.1)

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C_i - C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad (4.1)$$

em que $E(\%)$ é a eficiência de adsorção, C_i é a concentração da solução inicial e C_f é a concentração da solução após o contato com o adsorvente, cujos valores são obtidos pela absorbância e a curva de calibração.

4.3 Ensaio de coluna de lixiviação com matrizes contendo resíduo de queima de bagaço e/ou fertilizante NPK 4-14-8

Este experimento foi planejado baseando-se no trabalho de Bamberg et al. (2012). Seu objetivo foi simular a lixiviação dos íons presentes em 20 cm de solo em um ambiente

similar à cidade de Campinas. A Tabela 4.1 indica a denominação das matrizes testadas e suas respectivas preparações, brevemente descritas.

Tabela 4.1: Denominação das matrizes testadas e suas respectivas preparações.

Matriz	Denominação	Preparação das Matrizes
1	Controle sem NPK	Substrato comercial Tropstrato [®] com vermiculita na proporção 1:1 base seca (v/v)
2	5 g kg ⁻¹ RQB sem NPK	Matriz 1 com RQB na concentração de 5 g kg ⁻¹
3	25 g kg ⁻¹ RQB sem NPK	Matriz 1 com RQB na concentração de 25 g kg ⁻¹
4	Controle com NPK	Matriz 1 com NPK 4-14-8 em pó (Dimy [®]) na concentração de 5 g kg ⁻¹ , conforme o recomendado pelo fornecedor
5	5 g kg ⁻¹ RQB com NPK	Matriz 4 com RQB na concentração de 5 g kg ⁻¹
6	25 g kg ⁻¹ RQB com NPK	Matriz 4 com RQB na concentração de 25 g kg ⁻¹

É importante destacar que a mistura para a realização deste trabalho (substrato comercial e vermiculita) na proporção 1:1 (v/v) é comumente utilizado na literatura em experimentos de germinação e crescimento de diversas mudas (CALDEIRA et al., 1998; SANTOS et al., 2000; DOUSSEAU et al., 2008).

O volume de água destilada que passou, semanalmente, por 20 cm de substrato foi calculado a partir da precipitação anual de Campinas, de aproximadamente 1500 mm (CEPAGRI, 2008). Ou seja, a precipitação semanal é em média 28,77 mm. Foi considerado um fator de aceleração de 10. Decidiu-se, portanto, regar 287,67 mm por semana, durante 4 semanas, que simula um total de 40 semanas no campo.

O volume de água destilada a se regar semanalmente é calculado pela Equação (4.2):

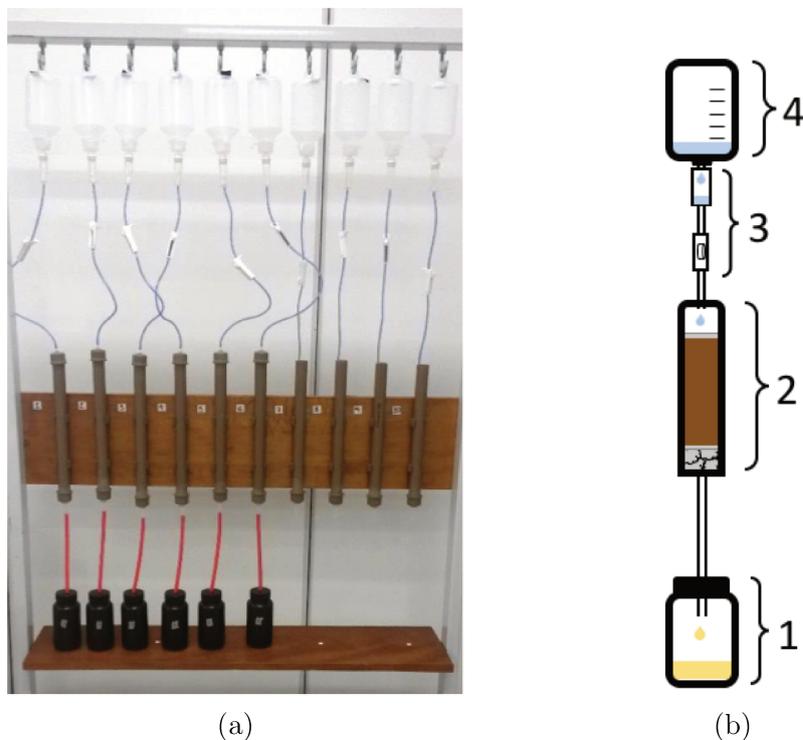
$$Volume = H \frac{d^2}{4} \pi \quad (4.2)$$

Sendo H a altura, no caso 287,67 mm e d o diâmetro da coluna de lixiviação, que mede 2,076 cm, o volume de rega semanal na coluna resulta em aproximadamente 97 cm³.

A partir da Equação (4.2), também foi calculado o volume de matriz para obter uma altura de 20 cm na mesma coluna de lixiviação. Portanto, em cada coluna foi preenchido 70 cm³ de solo.

A Figura 4.3 apresenta o sistema com seis colunas de lixiviação durante o experimento (Figura 4.3a) e uma ilustração esquemática com todos os componentes do sistema (Figura 4.3b). O experimento ocorreu de acordo com os seguintes passos:

Figura 4.3: (a) Conjunto de coluna de lixiviação durante o experimento com seis matrizes. (b) Ilustração esquemática dos componentes de um conjunto: 1 – Bolsa com água destilada; 2 – Indicador de gotejamento e regulador de vazão; 3 – Coluna contendo, na ordem de baixo pra cima: algodão, papel filtro, matriz e papel filtro novamente; 4 – Recipiente para armazenar o lixiviado.



1. Como as matrizes estão na base seca, a primeira passada de água serviu apenas para calcular a quantidade de água necessária para saturá-la.
 - (a) Transferiu-se 100 mL de água destilada na bolsa (item 1 da Figura 4.3b) e a vazão foi regulada sendo menor que $0,5 \text{ mm min}^{-1}$, verificando pela quantidade de gotejamento (item 2 da Figura 4.3b). A coluna de lixiviação (item 3 da Figura 4.3b) foi montada, de baixo pra cima, por 2 g de algodão, papel filtro, 70 mL de matriz e papel filtro. A água percorre por toda a coluna e esta, uma vez saturada, inicia o gotejamento do lixiviado para o recipiente (item 4 da Figura 4.3b). O volume de água necessária para saturar a matriz foi calculado através da diferença de volume inicial (100 mL) pelo volume de água armazenada no recipiente.
2. Calculou-se uma média de 50 mL de água, valor utilizado para saturar 70 cm^3 de solo antes da primeira passada de água, também em uma vazão menor que $0,5 \text{ mm min}^{-1}$.
3. Após a saturação da matriz, iniciou-se o experimento com a primeira rega de 97 mL de água destilada, com vazão menor que $0,5 \text{ mm min}^{-1}$. O lixiviado foi coletado apenas no dia seguinte à rega para certificar-se que toda a água em excesso estaria

no recipiente. Mediu-se o volume do lixiviado, seu pH, condutividade elétrica e absorvância a 400 nm.

4. As regas ocorreram a cada sete dias. Ao todo, foram geradas 24 amostras. Estas, após medição de volume, pH, condutividade elétrica e absorvância, eram transferidas em tubos falcons de 50 mL, acidificadas pela adição de duas gotas de HNO₃ p.a. e congeladas a -20 °C para evitar crescimentos de micro-organismos.
5. Estas 24 amostras foram enviadas à Central Analítica IQ-UNICAMP para a quantificação de P e K por ICP-OES (Perkin Elmer – Optima 8300).

4.4 Efeito do resíduo queima de bagaço sobre a germinação de sementes

O ensaio de ecotoxicidade sobre sementes (efeito na germinação) teve como base o guia da OECD (2006) e o trabalho de Zwieten et al. (2010), conforme recomenda o guia de caracterização IBI (2015). Escolheu-se cinco espécies de plantas de interesse agrícola: tomate-cereja (*Lycopersicon esculentum*) e alface mimosa (*Lactuca sativa*), ambas da Isla Sementes[®] (Porto Alegre – RS, Brazil); cebola periforme (*Allium cepa*) da Topseed[®] (Petrópolis – RJ – Brazil); feijão preto (*Phaseolus vulgaris*) e milho híbrido (*Zea mays*) fornecidos pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC). Os procedimentos para a realização dos ensaios de germinação:

1. O resíduo foi misturado na matriz, considerada controle (substrato comercial e vermiculita proporção volumétrica de 1:1) em uma dose de 5 g kg⁻¹. Esta mistura e a matriz controle foram incubadas nas mesmas condições em que o ensaio de germinação foi realizado: temperatura de 25/20 °C dia/noite e fotoperíodo de 16 horas claro/8 horas escuro, estabelecido pela câmara de germinação (B.O.D. Eletrolab Mod. EL202/4G). A rega aconteceu a cada sete dias, sendo o volume de água aproximadamente 30% da capacidade de retenção de água do substrato.
2. Após 22 dias de incubação em câmara de germinação, como recomendado por Zwieten et al. (2010), foi adicionado 250 mL de matriz em placa de cristalização de 190 x 100 mm. Em seguida, foram depositadas as sementes de cada espécie para cada tratamento (n = 100 para tomate-cereja, cebola e alface; n = 50 para feijão e milho), prezando a equidistância entre elas. O recipiente de vidro foi fechado com plástico filme para reter a umidade e incubado nas condições já citadas. A rega aconteceu a cada dois dias, aproximadamente 10 mL com auxílio de um borrifador.
3. Ao fim de 10 dias, foram medidos o índice de germinação, a biomassa e o tamanho de raiz de cada plântula. Este último foi medido através de fotos das plântulas e com o auxílio do software ImageJ[®].

4.5 Desenvolvimento de tomate Micro-Tom em matrizes contendo resíduo de queima de bagaço e/ou fertilizante NPK 4-14-8

O crescimento e desenvolvimento completo de tomate Micro-tom ocorreu na Sala de Cultivo localizada no LNNano/CNPEM, com temperatura de 27 °C dia/noite e fotoperíodo de 16 horas claro/8 horas escuro, como representado na Figura 4.4. As sementes foram plantadas nos mesmos seis substratos diferentes (matrizes) descritas na seção 4.3, em vasos plásticos com o diâmetro superior de 10,5 cm, diâmetro inferior e altura de 7,5 cm.

Figura 4.4: Sala de cultivo localizada no LNNano/CNPEM. Bandejas ao fundo pertencem ao experimento de crescimento e desenvolvimento.



O substrato Controle sem NPK (Matriz 1) foi caracterizado pelo Departamento de Ciência do Solo, localizado na ESALQ-USP. Foi obtido: pH (em CaCl_2 0,01 mol L^{-1}); a matéria orgânica e carbono orgânico pelo método dicromato/titulométrico; a concentração de P, K, Ca, Mg através da extração pela resina trocadora de íons; a acidez total pelo método pH SMP; a concentração de Al pela extração por KCl 1 mol L^{-1} ; a concentração de S pela extração em $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0,01 mol L^{-1} ; a capacidade de troca catiônica; a concentração de B, Cu, Fe, Mn e Zn ao extrair B em água quente e os outros elementos

em solução de DTPA; a concentração de nitrogênio total pela digestão sulfúrica/Kjeldahl, e; quantidade de areia, silte e argila e o tipo do solo (RAIJ et al., 2001).

Em geral, o experimento consistiu em:

1. No primeiro dia de experimento, as matrizes foram umidificadas com 70% do volume de saturação, calculado com base na etapa 2 da seção 4.3. Em seguida, cada vaso foi preenchido com aproximadamente 250 mL de matriz. Cada um dos seis tratamentos obtinha um $n = 3$.
2. Diariamente, os vasos eram regados com 15 a 20 mL de água.
3. Ao fim de 45 dias de experimento, as plântulas foram coletadas para as medições de biomassa produzida e tamanho de raiz. O tamanho de raiz foi medido através de fotos utilizando o software ImageJ[®]. A análise estatística Tukey ($p < 0,05$) foi obtida com o software Origin[®] 8.1.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Caracterização do resíduo da queima de bagaço

Os valores de pH e a condutividade elétrica resultaram em $8,955 \pm 0,035$ e $0,730 \pm 0,002 \text{ mS cm}^{-1}$, respectivamente. Na amostra de cinzas de lignina estudado em Ram et al. (2006), observou-se um pH entre 10,23 a 10,54, com condutividade elétrica de 3,77 a 4,52 mS cm^{-1} . No caso de Tarelho et al. (2015), diversas amostras de cinzas de biomassa resultaram em pH entre 11,9 a 12,8 e condutividade elétrica entre 4,7 e 19,5 mS cm^{-1} . Para os autores de ambos trabalhos, estes valores estão relacionados com ao alto teor de hidróxidos e carbonatos de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Uma vez que o pH influencia a biodisponibilidade dos nutrientes e a condutividade elétrica confere presença destes nutrientes, a adição de RQB no solo pode beneficiar a qualidade do solo ao aumentar a absorção de nutrientes por organismos bem como estabilizar elementos traços (NEDERLOF et al., 1993; DEMEYER et al., 2001).

O fracionamento por tamanho de partícula teve como objetivo obter a granulometria do RQB. Com base na Tabela 5.1, aproximadamente 90% das partículas tem diâmetro menor que 500 μm , e a maior fração desta mistura pertence à faixa de 75 a 150 μm , com uma porcentagem de aproximadamente 34%.

Tabela 5.1: Perfil granulométrico do resíduo da queima de bagaço bruto.

Abertura das Peneiras		Porcentagem Retida	Porcentagem Acumulada
Mesh	μm		
20	841	0,72	0,72
35	500	2,72	3,44
100	150	25,73	29,17
200	75	34,28	63,45
325	45	13,19	76,64
400	38	3,84	80,48
500	25	8,80	89,28
635	20	5,65	94,93
Fundo	-	5,07	100

Em relação à área superficial, o valor obtido foi $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($R^2 = 0,9999423$). Apesar de estar em concordância com a literatura (WANG et al., 2012; BATRA et al., 2008),

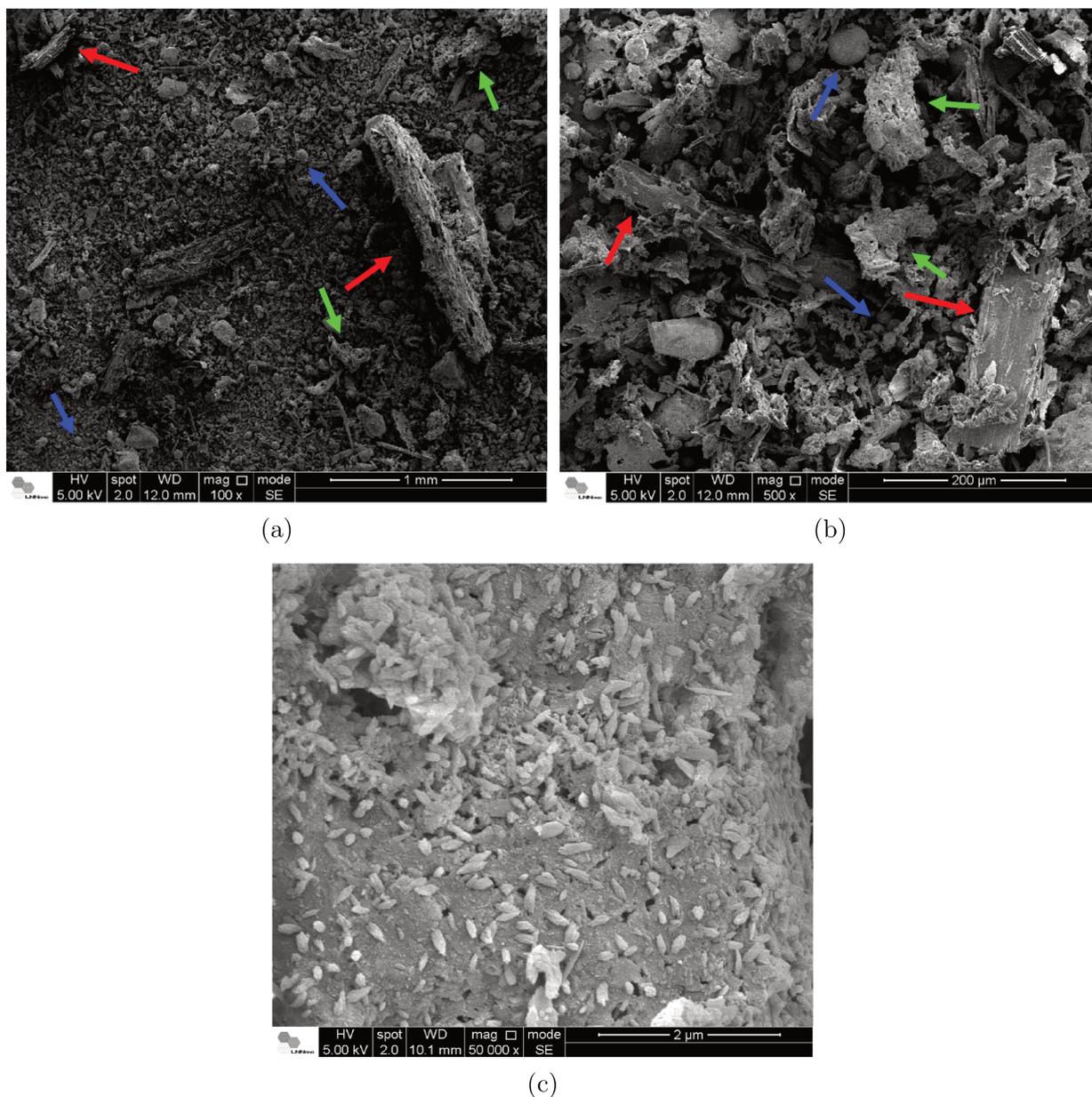
este valor é considerado muito baixo comparado aos materiais adsorventes, i.e. carvão ativado (CHEN; WU, 2004). Ambos parâmetros - tamanho de partícula e área superficial - são alguns dos vários fatores que influenciam capacidade de retenção de água, textura e sorção de elementos (UKWATTAGE et al., 2013; EL-MOGAZI et al., 1988).

Através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do RQB bruto, observa-se, em magnificação de 100x apresentada na Figura 5.1a, a heterogeneidade no tamanho das partículas, bem como os fragmentos remanescentes do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

Em maior magnificação (Figura 5.1b), observa-se a presença de partículas inorgânicas na amostra envolto de partículas provenientes de tecidos biológicos da planta (setas vermelhas). É observada grande incidência de grãos de morfologia irregulares e porosas (setas verdes), podendo possivelmente estar correlacionado com o teor de carbono residual da amostra. Além disso, dentre toda a heterogeneidade do material, foram notadas partículas esféricas com interior ainda desconhecido (setas azuis). Grãos similares a estes foram identificados na literatura, chamados cenosfera ou plerosfera, dependendo da cristalinidade do bulk da partícula (JALA; GOYAL, 2006). Destaca-se, também, a deposição superficial de outros particulados em escala nanométrica, como visto na Figura 5.1c, aumentando a probabilidade de toxicidade do resíduo por via respiratória.

Foram encontrados os elementos C, O, Mg, Al, Si, Fe, K e Ca através da análise EDS. Estes elementos são comuns em biomassa e em solos, sendo considerados nutrientes para o desenvolvimento de plantas, apesar de não ser possível discutir sua biodisponibilidade. Em especial, destaca-se a alta porcentagem de Si, característico de parede celular do bagaço. A presença de metais da família alcalinos e alcalinos-terrosos provoca o aumento no pH do material. Além destes metais, os metais em transição aumentam a condutividade elétrica, uma vez que é um parâmetro indireto para se medir a salinidade do material. Baseando-se apenas nas análises de EDS, destaca-se a presença do elemento do macronutriente e nutrientes secundários C, K, Ca e Mg.

Figura 5.1: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do resíduo da queima de bagaço. Setas destacam fragmentos de bagaço (vermelho), partículas porosas (verde) e grãos inorgânicos (azul). Magnificação de (a) 100x, (b) 500x e (c) 50000x.



O perfil termogravimétrico é apresentado na Figura 5.2. Observa-se uma sutil diminuição na massa até 200 °C, relacionado à liberação de água contida no material (GIRÓN et al., 2013). Em ar sintético, percebeu-se um pico suave na curva DTA entre 400°C e 550°C, com um máximo a 483°C, enquanto a curva de massa decresce com suavidade similar. É conhecido na literatura que nesta faixa de temperatura ocorre oxidação de matéria orgânica, principalmente carbono residual. Esta hipótese é confirmada pela ausência de pico na curva DTA em atmosfera inerte. Portanto, de acordo com o perfil termogravimétrico do RQB em ar sintético, o material é predominantemente inorgânico.

Figura 5.2: Perfil termogravimétrico do resíduo de queima do bagaço em ar sintético e atmosfera inerte.

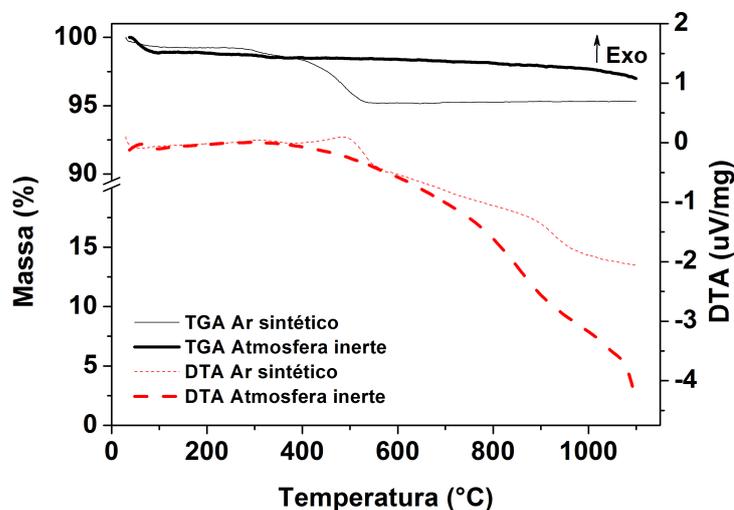
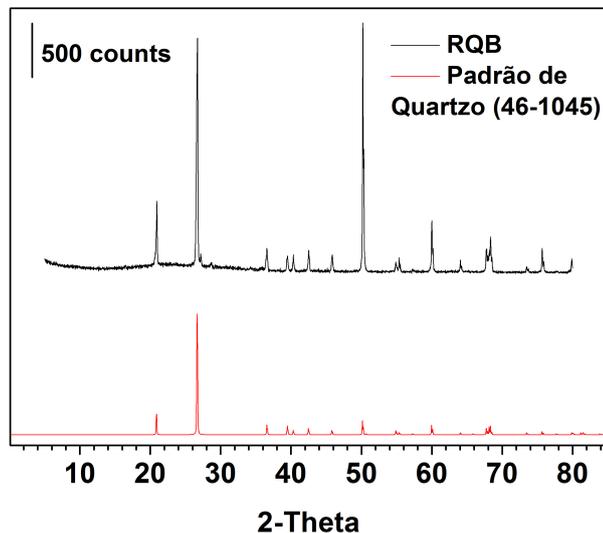


Figura 5.3: Difratograma de raios-X do resíduo de queima do bagaço e o padrão de quartzo sintético 46-1045.



De acordo com o difratograma de raios-X do RQB, apresentado na Figura 5.3, os principais picos (20,9, 26,7, 36,5 $2\theta^\circ$) estão associados apenas ao quartzo (SiO_2). No entanto, acredita-se que o pico em 50,2 $2\theta^\circ$ é mais intenso comparado ao difratograma de quartzo devido ao fenômeno chamado orientação preferencial. Isto acontece pois, ao contrário do que a teoria de difração propõe, o material não é perfeitamente esférico. Desta forma, tende a ser orientado em apenas uma posição, causando interferências no padrão (IUCr, 2008; ALVES et al., 2005). Além disso, foram observados picos (27,8, e 29,5 $2\theta^\circ$) de fase cristalina não-identificadas.

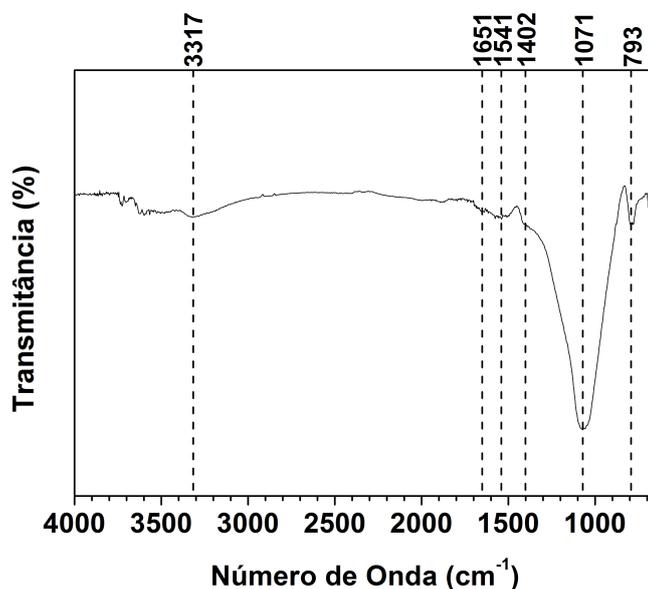
Quartzo é muito frequentemente identificado na fase cristalina de cinzas oriundas de biomassa (WANG et al., 2012; UMAMAHESWARAN; BATRA, 2008). Apesar de Si ser um elemento mineral abundante no solo, não significa que é um elemento essencial para o crescimento da planta (exceto para plantas de *Equisitaceae*). Porém, verifica-se grandes quantidades de Si em plantas. Devido ao intemperismo proveniente das interações entre as fases gás-líquido-sólida do solo e biota local, o Si torna-se biodisponível na forma de ácido silícico. Nas plantas como a cana-de-açúcar, este elemento é associado nas paredes celulares na forma amorfa, que pode se cristalizar, no caso em quartzo, durante a sua queima.

Um largo e discreto pico entre 10 e 30 $2\theta^\circ$ pode ser correspondente ao conteúdo amorfo da amostra (UMAMAHESWARAN; BATRA, 2008). Desde que não houve combustão completa da cana-de-açúcar, como já verificado pela análise de TGA/DTA, assumiu-se que possivelmente a parte amorfa é o carbono residual.

A Figura 5.4 identifica as ligações químicas do RQB. Um sinal largo e fraco a 3317 cm^{-1} é atrelado à vibração de estiramento de OH^- ou água absorvida na amostra (KRISHNA-MOORTHY et al., 2015), como sugere a análise de TGA/DTA. A 1651 cm^{-1} , um ligeiro pico pode ser uma evidência de grupos carbonilas ligados a hidrocarbonetos conjugados (SRIVASTAVA et al., 2007). Ambos picos a 1541 e 1402 cm^{-1} correspondem às ligações $\text{C}=\text{C}$, sendo no primeiro pico alargamentos de grupos $\text{C}=\text{C}$ provenientes de anéis aromáticos (DÍAZ et al., 2015). O sinal mais forte a 1071 cm^{-1} indica vibrações tanto simétricas quanto assimétricas de $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bem como alargamentos $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ e deformações em $-\text{OH}$. Por fim, o pico a 793 cm^{-1} é associado também às vibrações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (DÍAZ et al., 2015), que provavelmente são originárias da fase cristalina quartzo, também identificado por XRD. Possivelmente haja picos de estiramento $\text{C}-\text{H}$ entre 2850 e 3000 cm^{-1} , provenientes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, porém o sinal pode estar a nível do ruído (NAKAMOTO, 2009).

Como visto por TGA/DTA (Figura 5.2), a fração de carbono na amostra é de apenas 5%. Embora muitos picos detectados por FTIR foram relacionados por grupos orgânicos, estes picos são mais fracos comparados àqueles associados à fração de sílica. Ou seja, FTIR é um indicador qualitativo de ambas porções orgânicas e inorgânicas.

Figura 5.4: Espectro de infravermelho do resíduo de queima do bagaço.



5.1.1 Compostos inorgânicos e orgânicos do resíduo da queima de bagaço

A Tabela 5.2 e 5.3 apresentam, respectivamente, a concentração de elementos inorgânicos e principais HPAs que compõem o RQB comparado aos valores presentes em regulamentações. Para os solos brasileiros, foram adotados os valores da Resolução Conama 420/2009 (BRASIL, 2009) e do documento Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I da CETESB (CETESB, 2014). Uma vez que VRQs são referentes aos valores de substâncias químicas de ocorrência natural na área, as concentrações dos elementos inorgânicos e de HPAs foram comparados apenas com VPs e VIs.

Comparando os dados da Tabela 5.2, bário, cromo e mercúrio se encontram em quantidades de 58%, 23% e 410% maiores que os respectivos VPs. Com base na concentração do mercúrio, que é o elemento mais limitante, a concentração máxima de RQB adicionado ao solo sem prejudicar as funções do solo estabelecidas pela mesma resolução ambiental é de 196 g kg^{-1} . Para solos agricultáveis, a dose de RQB no solo não pode ultrapassar 470 g kg^{-1} .

A alta concentração de nutrientes (Ca, Mg, Fe e K), descrita na Tabela 5.2 e também detectado por EDS, é bastante recorrente na literatura (PAN et al., 1997; TEIXEIRA et al., 2008; DÍAZ et al., 2015; GRAU et al., 2015). Os elementos alcalinos e alcalinos terrosos corrobora com o aumento do pH do RQB, como citado por Ram et al. (2006) e Tarelho et al. (2015). Além do pH, estes macronutrientes detectados influenciam outros parâmetros quando adicionado ao solo, principalmente a capacidade de troca catiônica (MALAVOLTA et al., 1997).

Assim como grandes quantidades dos elementos citados, é comum cinzas de bagaço de cana-de-açúcar conter elementos na ordem de ppm (igual a mg kg^{-1}) ou abaixo disso,

e portanto não são detectáveis por EDS. Por definição, os elementos abaixo de 100 ppm são chamados de elementos traços (IUPAC, 2009). Neste trabalho, os elementos traços são: arsênio, boro, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco. Wang et al. (2012) e Grau et al. (2015) também verificaram alguns destes elementos em suas amostras de resíduo de queima de bagaço em concentrações bem diferentes. Mais uma vez, destaca-se a dificuldade de comparar a amostra deste trabalho com a literatura devido aos diferentes parâmetros de crescimento da planta, de queima dentre muitas outras variáveis em que a cana-de-açúcar foi submetida (WANG et al., 2012).

Tabela 5.2: Concentração de elementos inorgânicos contidos no RQB em comparação com regulamentações para solos brasileiros e biocarvão.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)	Valores Orientadores para Solo (mg kg ⁻¹)		
		Valor de Referência Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de Inter-venção (Agrícola)
Alumínio	10301	-	-	-
Arsênio	0,47	3,5 ²	15 ^{1,2}	35 ^{1,2}
Bário	189,94	75 ²	150 ¹ - 120 ²	300 ¹ - 500 ²
Boro	5	-	-	-
Cádmio	0,58	< 0,5 ²	1,3 ^{1,2}	3 ¹ - 3,6 ²
Cálcio	11400	-	-	-
Chumbo	2,76	17 ²	72 ^{1,2}	180 ¹ - 150 ²
Cobalto	2,21	13 ²	25 ^{1,2}	35 ^{1,2}
Cobre	32,99	35 ²	60 ^{1,2}	200 ¹ - 760 ²
Cromo	92,25	40 ²	75 ^{1,2}	150 ^{1,2}
Enxofre	500	-	-	-
Ferro	11250	-	-	-
Fósforo	6200	-	-	-
Magnésio	5200	-	-	-
Manganês	537	-	-	-
Mercúrio	2,55	0,05 ²	0,5 ^{1,2}	12 ¹ - 1,2 ²
Molibdênio	3,4	< 4 ²	30 ¹ - 5 ²	50 ¹ - 11 ²
Níquel	7,66	13 ²	30 ^{1,2}	70 ¹ - 190 ²
Nitrogênio	4900	-	-	-
Potássio	14500	-	-	-
Selênio	0,02	0,25 ²	5 ¹ - 1,2 ²	24 ²
Sódio	575	-	-	-
Zinco	63,14	60 ²	300 ¹ - 86 ²	450 ¹ - 1900 ²

¹ (BRASIL, 2009). ² (CETESB, 2014).

Tabela 5.3: Concentração dos principais HPAs contidos no RQB em comparação com regulamentações para solo brasileiros e biocarvão.

Analito	LD ¹ (mg kg ⁻¹)	LQ ² (mg kg ⁻¹)	Concentração (mg kg ⁻¹)	Valores Orientadores para Solo (mg kg ⁻¹)		
				Valor de Pre-venção	Valor de Inter-venção	de (Agrícola)
Acenaftileno	0,18	0,60	n.q. ³	-	-	-
Acenafteno	0,18	0,60	n.d. ⁴	-	-	-
Antraceno	0,18	0,60	n.d. ⁴	0,039 ⁵ 0,3 ⁶	-	2300 ⁶
Benzo(a)antraceno	0,18	0,60	n.d. ⁴	0,025 ⁵ 0,2 ⁶	-	9 ⁵ – 1,6 ⁶
Benzo(b)fluoranteno	0,18	0,60	n.d. ⁴	0,7 ⁶	-	2 ⁶
Benzo(k)fluoranteno	0,18	0,60	n.d. ⁴	0,38 ⁵ 0,8 ⁶	-	27 ⁶
Benzo(g,h,i)perileno	0,18	0,60	n.d. ⁴	0,57 ⁵ 0,5 ⁶	-	-
Benzo(a)pireno	0,18	0,60	n.d. ⁴	0,052 ⁵ 0,1 ⁶	-	0,4 ⁵ – 0,2 ⁶
Criseno	0,18	0,60	n.d. ⁴	8,1 ⁵ – 1,6 ⁶	-	95 ⁶
Dibenzo(a,h)antraceno	0,18	0,60	n.d. ⁴	0,08 ⁵ 0,2 ⁶	-	0,15 ⁵ – 0,3 ⁶
Fenantreno	0,18	0,60	1,10 ± 0,20	3,3 ⁵ – 3,6 ⁶	-	15 ^{5,6}
Fluoranteno	0,18	0,60	n.d. ⁴	-	-	-
Fluoreno	0,18	0,60	n.d. ⁴	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,18	0,60	n.d. ⁴	0,031 ⁵ 0,4 ⁶	-	2 ⁵ – 3,4 ⁶
Naftaleno	0,18	0,60	3,40 ± 0,40	0,12 ⁵ 0,7 ⁶	-	30 ⁵ – 1,1 ⁶
Pireno	0,18	0,60	0,76 ± 0,06	-	-	-

¹ LD: Limite de Detecção. ² LQ: Limite de Quantificação. ³ n.q.: Não Quantificado.

⁴ n.d.: Não Detectado. ⁵ (BRASIL, 2009). ⁶ (CETESB, 2014).

Apesar da quantificação de inorgânicos totais, não é possível inferir sobre a biodisponibilidade destes elementos apenas com a Tabela 5.2. Um estudo sobre o extrato lixiviado e solubilizado do RQB pode oferecer mais detalhes sobre estas informações e será discutido mais adiante.

Em relação aos compostos orgânicos, observou-se através da Tabela 5.3 que apenas a concentração de naftaleno no RQB é maior que o respectivo limite estabelecido no

Conama 420/2009 (BRASIL, 2009). Possivelmente, fenantreno e pireno, analitos também quantificados na Tabela 5.3, possam oferecer algum risco ambiental, porém estes não possuem valores orientadores na resolução.

Baseando-se nos valores da Tabela 5.3, a mistura de RQB em solos brasileiros necessita ser, a princípio, uma proporção de 1:28 para que esteja dentro dos valores orientadores de prevenção, sendo o fator limitante o naftaleno. Considerando apenas a concentração de naftaleno, a concentração máxima desta amostra no solo sem que afete as outras funções do solo é de 35 g kg^{-1} . Caso o solo seja destinado unicamente para a agricultura, a dose máxima do RQB sobe para 353 g kg^{-1} .

Os parâmetros utilizados para se obter o valor de Quociente de Equivalência Tóxica (TEQ) do RQB são mostrados para a Tabela 5.4, cujas concentrações utilizadas são as mesmas da Tabela 5.3, apenas dos analitos detectados. No caso do analito acenaftileno, por ter sido apenas detectado, considerou-se sua concentração igual ao limite de quantificação do método. Os valores do Fator de Equivalência Tóxica (TEF) foram retirados de Nisbet e LaGoy (1992).

Embora o naftaleno tenha ultrapassado os valores orientadores de prevenção estabelecido pelo Conama 420/2009 (BRASIL, 2009), a soma de Quociente de Equivalência Tóxica (TEQ) foi de apenas $0,0059 \text{ mg TEQ kg}^{-1}$. Comparado às resoluções ambientais, este valor está quase 1000 vezes menor que a resolução ambiental mais restritiva, proveniente da União Europeia (AMLINGER et al., 2004).

Tabela 5.4: Parâmetros para o cálculo do Quociente de Equivalência Tóxica (TEQ) e comparação com regulamentações ambientais internacionais.

Analito	TEF ¹	Concentração (mg kg^{-1})	TEQ (mg kg^{-1})	Faixa Máxima Permitida
Acenaftileno	0,001	$0,60^2$	0,0006	
Fenantreno	0,001	$1,10 \mp 0,20$	0,0011	Soma dos 16 HPAs: $6^3 - 300^4$
Naftaleno	0,001	$3,40 \mp 0,40$	0,0034	
Pireno	0,001	$0,76 \mp 0,06$	0,0008	
Soma	-	-	0,0059	

¹ (NISBET; LAGOY, 1992).

² Concentração máxima do composto no material.

³ (AMLINGER et al., 2004).

⁴ (NEPM, 2016).

5.1.2 Classificação do resíduo de queima de bagaço segundo a NBR 10004

As concentrações de elementos de interesse para a classificação do resíduo estão presentes na Tabela 5.5 e Tabela 5.6. Ressalta-se que, caso o limite máximo estabelecido pela NBR 10004 da Tabela 5.5 seja ultrapassado, o resíduo é considerado perigoso, enquanto que para a Tabela 5.6, o resíduo é considerado não-inerte (ABNT, 2004a).

Como nenhuma concentração ultrapassou os valores do anexo F da norma (Tabela 5.5), mas teve a concentração de sulfato e chumbo maior que os valores do anexo G (Tabela 5.6), o resíduo é classificado como não-perigoso não-inerte (Classe II A). Ressalta-se que o

Tabela 5.5: Concentração dos elementos de interesse no extrato lixiviado (duplicata) em comparação com o limite máximo estabelecido pelo Anexo F de NBR 10004 (ABNT, 2004a).

	Concentração no Extrato Lixiviado (mg L⁻¹)	Limite Máximo NBR 10004 (mg L⁻¹)
Arsênio	0,043 ± 0,001	1
Bário	0,130 ± 0,050	70
Cádmio	< 0,03	0,5
Chumbo	0,035 ± 0,001	1
Cromo	0,028 ± 0,005	5
Mercúrio	< 0,03	0,1
Prata	< 0,04	5
Selênio	< 0,04	1
Fluoreto	< 2	150

Tabela 5.6: Concentração dos elementos de interesse no extrato solubilizado (duplicata) em comparação com o limite máximo estabelecido pelo Anexo G de NBR 10004 (ABNT, 2004a).

	Concentração no Extrato Solubilizado (mg L⁻¹)	Limite Máximo NBR 10004 (mg L⁻¹)
Alumínio	0,039 ± 0,034	0,2
Arsênio	< 0,04	0,01
Bário	0,115 ± 0,015	0,7
Cádmio	< 0,03	0,005
Chumbo	0,035 ± 0,001	0,01
Cobre	< 0,03	2
Cromo	0,031 ± 0,004	0,05
Ferro	0,037 ± 0,001	0,3
Manganês	0,029 ± 0,02	0,1
Mercúrio	< 0,03	0,001
Prata	< 0,04	0,05
Selênio	< 0,04	0,01
Sódio	5,7 ± 0,4	200
Zinco	< 0,03	5
Fluoreto	< 2	1,5
Cloreto	76,3 ± 0,9	250
Nitrato	< 2	10
Sulfato	414,5 ± 1,5	250

limite de quantificação de arsênio, cádmio, mercúrio, selênio e fluoreto não foram atendidos para este contexto, então não poderão ser discutidos.

Outro resíduo com esta classificação são as matérias orgânicas de resíduos sólidos urbanos, como resto de comida. As características destes resíduos são a fácil biodegradação e armazenamento de energia e nutrientes em sua composição, sendo a compostagem e suas variações a destinação final mais adequada.

No caso dos extratos lixiviado e solubilizado de resíduo de queima de bagaço de cana-de-açúcar de Faria et al. (2012), não houve concentrações maiores que apontado nos anexos F e G da NBR 10004, respectivamente (ABNT, 2004a). Portanto, este resíduo pode ser classificado como não-perigoso e inerte. Os autores destacam que resíduos com esta classificação são melhores para reciclar na indústria cerâmica, como era o objetivo do estudo. Apesar de não exceder os valores limites dos anexos, quantificou-se arsênio e mercúrio no lixiviado bem como arsênio, chumbo, cobre, ferro e manganês na ordem de ppb ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

A fim de discutir as concentrações obtidas nas Tabelas 5.5 e 5.6, é preciso lembrar como foram os métodos de obtenção dos extratos. Referente ao extrato lixiviado, o método exigiu 100 g de amostra para 2 L de solução de extrato, enquanto que a proporção para o extrato solubilizado foi de 250 g para 1 L de água destilada. Ou seja, para que dados sejam passíveis de comparação, as concentrações foram normalizadas para 1 kg de resíduo.

Comparando as Tabelas 5.5 e 5.6 à Tabela 5.2, apenas bário, chumbo e cromo, dentre os elementos considerados tóxicos, foram detectados nos extratos, cujas concentrações são bem menores que contidos no material RQB. Do total de bário, chumbo e cromo contidos no RQB, apenas 1,5, 25 e 6% foram lixiviados, respectivamente, enquanto apenas 5% do chumbo foi solubilizado. É importante saber estes dados uma vez que estes elementos também compõe a solução de solo, que está intimamente ligado com sua biodisponibilidade para a biota e absorção radicular (MALAVOLTA et al., 1997; EPSTEIN; BLOOM, 2006). Além disso, estes elementos correm o risco de serem encontrados na água subterrânea da área em que o RQB pode vir a ser aplicado, justificando sempre o monitoramento ambiental e o gerenciamento do resíduo.

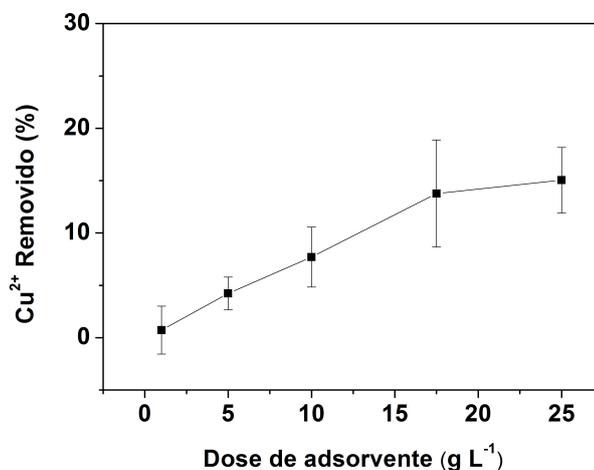
5.2 Interação do resíduo da queima de bagaço com íons Cu^{2+}

O modelo de adsorção de íons Cu^{2+} foi aplicado para o RQB com o propósito de verificar, por um método simples e rápido, uma possível interação com íons metálicos. A Figura 5.5 apresenta a curva de adsorção de Cu^{2+} pela dose de adsorvente. A adsorção do íon Cu^{2+} pelo RQB após processos físicos (moagem e peneiramento) foi detalhada no Apêndice A.

No entanto, é preciso ressaltar que devido às características alcalinas do RQB, o cobre pode ter precipitado durante o experimento. Ou seja, a concentração de íon Cu^{2+} pode ter sofrido interferências pelo pH da solução após o contato com o resíduo.

Com base na Figura 5.5, comprova-se uma interação entre Cu^{2+} e a superfície do RQB, porém não foi verificada alta capacidade de adsorção quanto comparado com outros resíduos de queima de biomassa (BOUZID et al., 2008; VIEIRA et al., 2014). Esta

Figura 5.5: Curva de adsorção de Cu^{2+} por dose de RQB. Solução de cobre inicial de 500 mg L^{-1} .



interação também pode ocorrer no solo, em que no caso os íons possivelmente seriam os nutrientes para a planta e microbiota. Supõe-se que a área superficial do resíduo está relacionada com esta fraca adsorção. Além disso, o carbono residual presente no material também influencia neste fenômeno, como já comprovado na literatura (RUBIO et al., 2007; WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2011).

No estudo de Taha (2006), o gráfico de dose de adsorvente *versus* capacidade de adsorção obteve um perfil diferente da resultante neste experimento. Ao invés de obter um comportamento linear, observou-se uma curva ótima, com a dose ótima sendo 12 g L^{-1} . Segundo Shah et al. (2013), a remoção de Cu^{2+} aumentava com a dose de adsorvente, sendo a dose ótima de 2 g L^{-1} . Gupta e Ali (2000) apresentou uma curva logarítmica para a mesma análise, na qual estabilizou em 10 g L^{-1} . Os trabalhos citados utilizaram como adsorvente também resíduo de queima de bagaço de cana-de-açúcar e Cu^{2+} como adsorbato.

5.3 Ensaio de coluna de lixiviação com matrizes contendo resíduo de queima de bagaço e/ou fertilizante NPK 4-14-8

Ao fim de cada semana, os lixiviados recolhidos tiveram o volume, pH, condutividade elétrica e absorvância (a 400 nm) medidos, divulgado pela Tabela 5.7. As denominações das matrizes testadas e respectivos modos de preparo estão descritos na Tabela 4.1.

Com o intuito de realizar uma discussão de forma organizada, decidiu-se primeiramente analisar os dados observando uma possível tendência com o passar das semanas. Em seguida, são comparados os parâmetros entre as matrizes tentando entender o sistema por inteiro. Caso tenha alguma tendência com particularidades, ela é discutida por último. Lembrando que as passagens de água ocorreram uma vez por semana.

Tabela 5.7: Volume, pH, absorvância, condutividade elétrica, concentração de fósforo e potássio dos lixiviados obtidos pela passagem de água nas matrizes 1 a 6 durante quatro semanas.

Denominação da matriz	1	2	3	4	5	6
Concentração de NPK (g kg^{-1})	0	0	0	5	5	5
Concentração de RQB (g kg^{-1})	0	5	25	0	5	25
1ª semana						
Volume (mL)	95	95	95	95	94	92
pH	6,06	6,27	6,22	6,19	6,16	6,12
Absorvância	0,075	0,078	0,087	0,089	0,087	0,081
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1662	1395	2050	2270	2160	2150
Concentração de Fósforo (mg L^{-1})	8,7	7,8	10,6	23,4	22,6	24,1
Concentração de Potássio (mg L^{-1})	49,5	41,2	74,3	127	117	136
2ª semana						
Volume (mL)	95	92	95	95	96	92
pH	6,69	6,76	6,68	6,50	6,44	6,22
Absorvância	0,107	0,114	0,104	0,100	0,111	0,091
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	195	178,3	225	258	283	319
Concentração de Fósforo (mg L^{-1})	13,4	13,6	14,2	19,4	19,1	17,5
Concentração de Potássio (mg L^{-1})	19,9	18,5	22,3	24,3	27,7	27,6
3ª semana						
Volume (mL)	97	97	96	97	97	93
pH	6,75	7,00	7,11	6,88	6,95	6,81
Absorvância	0,098	0,101	0,116	0,099	0,102	0,087
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	80	79	111,2	120,4	127,4	157
Concentração de Fósforo (mg L^{-1})	10,3	10,9	12,3	15	14,7	13,6
Concentração de Potássio (mg L^{-1})	11,5	12	14,7	15,7	16,6	17,1

Continua na próxima página.

Tabela 5.7 – continua da página anterior

Denominação da matriz	1	2	3	4	5	6
Concentração de NPK (g kg^{-1})	0	0	0	5	5	5
Concentração de RQB (g kg^{-1})	0	5	25	0	5	25
4ª semana						
Volume (mL)	96	96	97	96	96	97
pH	6,99	7,09	7,18	7,00	7,04	7,00
Absorbância	0,086	0,081	0,098	0,099	0,094	0,082
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	69,6	66,5	89,4	92,1	88,5	118,5
Concentração de Fósforo (mg L^{-1})	6,9	8,4	7,7	12,4	11,6	11,8
Concentração de Potássio (mg L^{-1})	8,9	9,3	8,7	12,3	12,1	13,2
Fim da tabela						

O volume foi medido como uma forma de verificar se a umidade do substrato permanece constante e saturado e se muita água foi retida por este. A princípio, não há diferença entre as capacidades de retenção de água das matrizes.

Conforme a lavagem da matriz, o pH dos lixiviados tendiam para valores cada vez mais neutros. Ao fim do experimento, os valores aumentaram de uma média 6 para 7. Apesar de ser uma diferença aparentemente pequena, deve-se lembrar de que esta faixa de pH no solo é crucial para a biodisponibilidade dos nutrientes. Segundo Malavolta et al. (1997), o pH do solo entre 6,0 e 6,5 tem os macronutrientes na forma mais biodisponível, enquanto a disponibilidade dos micronutrientes estão afastados do seu mínimo.

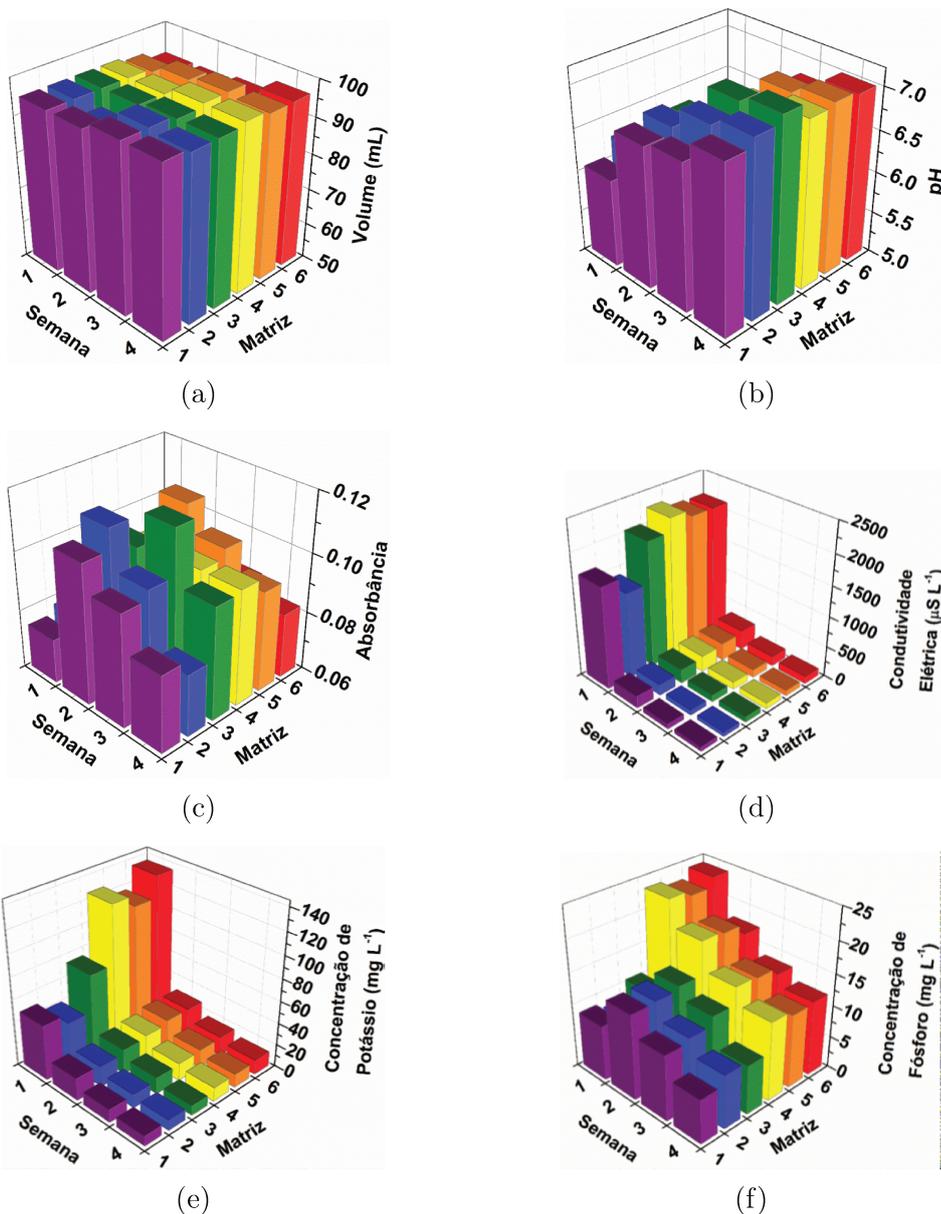
Decidiu-se medir a absorbância do lixiviado a fim de inferir sobre a dinâmica da matéria orgânica solúvel. Mas primeiro, ressalta-se que no início do experimento, as matrizes estavam na base seca, portanto nenhum processo biológico estava ocorrendo desde a etapa de saturação do solo.

Observou um comportamento generalizado para todos os tratamentos: na primeira semana, a absorbância coletada teve menor valor; na segunda semana, os valores foram os maiores, que diminuiriam conforme as outras passagens de água. Foi assumido que, como a primeira passagem de água ocorreu logo após a etapa de saturação do solo, a matéria orgânica coletada foi apenas decomposta previamente ao início do experimento. Após 7 dias, a decomposição pelos micro-organismos presentes no solo ficou evidente pelo aumento da absorbância. Como o teor de íons (nutrientes) foi reduzido drasticamente, a comunidade microbiana pode ter desacelerado suas atividades.

Ainda em relação à absorbância, foram percebidos alguns detalhes individuais para algumas matrizes. No caso das matrizes 3 e 4, não foi observada essa tendência explicada. A Matriz 3 teve sua maior absorbância na terceira semana, podendo assumir que talvez os nutrientes permaneceram mais tempo no meio devido à sua maior quantidade, provenientes da maior concentração de resíduo. Além disso, na Matriz 4, a maior absorbância se manteve idêntica nas semanas seguintes, indicando que não houve alteração na comunidade microbiana. Já na Matriz 6, a tendência foi seguida com valores e incrementos menores comparados aos outros tratamentos. Sugere-se, então, que a comunidade microbiana pode ter sido afetada pela alta salinidade do meio.

Através da medição de condutividade elétrica, foi possível inferir a quantidade de íons (nutrientes e possivelmente elementos traços) biodisponível. Em paralelo, estes valores foram comparados às respectivas concentrações de fósforo e potássio. A Figura 5.6 são representações gráficas dos mesmos valores de condutividade elétrica, concentração de fósforo e potássio apresentado na Tabela 5.7.

Figura 5.6: Representações gráficas dos lixiviados das seis diferentes matrizes durante quatro semanas. (a) Volume; (b) pH; (c) Absorbância; (d) Condutividade elétrica; (e) Concentração de potássio, e; (f) Concentração de fósforo.



A princípio, a concentração de fósforo confirmou a adição de NPK 4-14-8 nas matrizes 4, 5 e 6, uma vez que a média das diferenças da concentração entre as matrizes 1 e 4, matrizes 2 e 5 e matrizes 3 e 6 é justamente 14 mg L^{-1} . Ou seja, a adição do resíduo não aumentou a quantidade de fósforo no meio nem interferiu sua biodisponibilidade pelo menos na primeira semana. Isto não pode ser afirmado para a concentração de potássio.

A diferença entre as matrizes 1 e 4, matrizes 2 e 5 e matrizes 3 e 6 é bem maior que 8 mg L^{-1} , além de não apresentar um comportamento linear. Portanto, ao contrário do comportamento do fósforo, a adição de RQB na matriz aumentou a concentração deste nutriente na matriz. Assim, é possível afirmar que existe potássio presente no RQB que está na forma solúvel, ou seja, biodisponível.

Este valor elevado de concentração de potássio e da condutividade elétrica no primeiro lixiviado simulou a poluição difusa *runoff*. Nela, águas superficiais ou subterrâneas são contaminadas por altas concentrações de nutrientes originários da adubação antrópica carregados pela força da chuva ou irrigação (BAIRD; CANN, 2008). Esta observação reforça a necessidade de tecnologias que retêm e otimiza a permanência destes nutrientes no solo.

Na primeira semana, a condutividade elétrica da matriz contendo 25 g kg^{-1} de RQB sem NPK (Matriz 3) foi maior comparado ao respectivo controle (Matriz 1). Isto se deve à liberação dos elementos que compõem o material no substrato. Porém, sugere-se que isto não ocorreu com a matriz contendo 5 g kg^{-1} pois o resíduo mais indisponibilizou íons da matriz que os liberou. O mesmo se observou para a concentração de potássio e fósforo.

Já em relação às matrizes com NPK, na primeira semana, o valor de condutividade elétrica do controle (Matriz 4) foi maior que ambas matrizes contendo o resíduo. Inclusive, a Matriz 5 e 6 obtiveram valores iguais para este parâmetro. Porém, isto não foi observado nas concentrações de fósforo e potássio. Nestes itens, a matriz contendo 25 g kg^{-1} de RQB liberou mais destes nutrientes que a matriz com menor dose do resíduo. Novamente, imaginou-se que o resíduo na matriz 5 g kg^{-1} de RQB indisponibilizou mais o nutriente que o liberou.

A concentração de fósforo nas matrizes sem NPK (Matrizes 1, 2 e 3) teve pico na concentração de fósforo na segunda semana. Ademais, a matriz com 25 g kg^{-1} de RQB com NPK (Matriz 6), com o passar das semanas, apresentou menor concentração que comparado às Matrizes 4 e 5. Estes dois fenômenos também foram constatados nos valores de absorvância. É possível afirmar que a concentração de fósforo solúvel está intimamente relacionada com a mineralização de matéria orgânica do meio. Segundo Malavolta et al. (1997), isto é também verdade para a forma trocável dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Por sua vez, o valor de absorvância é um modo indireto de verificar a atividade microbiana do solo. Uma vez prejudicada, percebe-se que o ciclo de mineralização de nutrientes é afetado de forma negativa. Neste experimento, é comprovada a influência da microbiota na biodisponibilidade de nutrientes, e portanto na saúde das plantas.

A concentração de elementos traço – alumínio, bário, chumbo, cromo, ferro, manganês, sódio, cloreto e sulfato – como detectado no extrato solubilizado (Tabela 5.6) também poderia ser uma razão a explicar a toxicidade na microbiota. Porém, a matriz contendo 25 g kg^{-1} mas sem NPK (Matriz 3) não apresentou tal indícios. O único fator que difere ambas matrizes é a adição de NPK no solo com microbiota prejudicada.

Segundo Malavolta et al. (1997) há três tipos de reação em que transporta elementos da solução do solo para a fase sólida, indisponibilizando-os: adsorção, fixação e imobilização. No experimento de Lee et al. (2007), foi cultivado arroz em solo contendo diferentes doses de uma mistura de cinzas de carvão com fosfógeno. O solo foi analisado e verificou a redução de fósforo solúvel e aumento de fósforo ligado ao cálcio.

5.4 Efeito do resíduo queima de bagaço sobre a germinação de sementes

A Tabela 5.8 apresenta os dados de índice de germinação, biomassa produzida e tamanho de raiz obtidos pelo ensaio de germinação, como descritos na Seção 4.4. De acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$), os tratamentos não se diferenciaram para nenhuma planta para biomassa produzida nem tamanho de raiz.

Tabela 5.8: Índice de germinação, média \mp desvio padrão de biomassa produzida e tamanho de raiz de tomate cereja, alface, cebola, feijão e milho após 10 dias de crescimento em matriz controle com 5 g kg^{-1} de resíduo de queima de bagaço (RQB). Número em parênteses significa o número amostral.

		Índice de Germinação (%)	Biomassa produzida (mg)	Tamanho de raiz (cm)
Tomate	Controle	97	53 ∓ 10 (97)	$6,6 \mp 1,4$ (96)
	5 g kg^{-1}	99	54 ∓ 12 (99)	$6,5 \mp 1,3$ (99)
Alface	Controle	88	19 ∓ 6 (55)	$2,7 \mp 1,0$ (54)
	5 g kg^{-1}	75	20 ∓ 7 (47)	$2,9 \mp 1,2$ (44)
Cebola	Controle	100	28 ∓ 7 (95)	$4,3 \mp 1,4$ (92)
	5 g kg^{-1}	95	29 ∓ 9 (92)	$4,5 \mp 1,5$ (92)
Milho	Controle	98	1164 ∓ 289 (49)	$17,4 \mp 4,4$ (49)
	5 g kg^{-1}	100	1176 ∓ 246 (50)	$18,7 \mp 3,7$ (50)
Feijão	Controle	98	1233 ∓ 219 (49)	$12,4 \mp 2,1$ (49)
	5 g kg^{-1}	98	1321 ∓ 187 (49)	$12,7 \mp 1,4$ (49)

Neste estudo, foi testada apenas uma concentração: 5 g kg^{-1} . Novamente, deve-se ressaltar que o ensaio de germinação foi realizado com o propósito de cumprir a caracterização conforme o guia de caracterização IBI (2015). Neste documento, o ensaio de germinação segue como descrito em Zwieter et al. (2010) com ao menos três espécies para verificar a viabilidade da aplicação do material no solo. É recomendada a utilização de alface entre as espécies avaliadas. De acordo com a Tabela 5.8, a adição do material RQB ao substrato está de acordo com o IBI (2015).

Além disso, os índices de germinação de todas as plantas em contato com o RQB permaneceram acima dos valores mínimos descritos pelos fornecedores, exceto para a alface, cujo valor mínimo é 85%. Neste caso, a adição de RQB ao substrato na concentração 5 g kg^{-1} pode ter causado inibição ou atraso na quebra de dormência das sementes de alface. Porém, dentre plântulas desenvolvidas, não houve diferença significativa nos outros parâmetros. Portanto, com base nos parâmetros de biomassa produzida e tamanho de raiz, a adição de RQB no substrato não causa toxicidade à alface nem às outras plantas.

5.5 Desenvolvimento de tomate Micro-Tom em matrizes contendo resíduo de queima de bagaço e/ou fertilizante NPK 4-14-8

O crescimento e desenvolvimento de tomate Micro-Tom ocorreram por 45 dias, sem reposição de nutrientes. Uma vez que este experimento foi realizado em vasos e em sala de cultivo, é preciso lembrar que fatores importantes foram desconsiderados comparado ao crescimento em campo, como a luz solar, compactação do solo, vento etc. Isto facilita a análise de dados pois diminui a influência de outros fatores. A Tabela 5.9 indica os dados de biomassa produzida e tamanho de raiz, coletados no 45º dia. A Tabela 5.10 apresenta a caracterização do substrato sem adição de RQB nem NPK (Matriz 1) no início do experimento. A Figura 5.7 apresenta uma comparação visual dentre os tratamentos nos dias de número 15, 25, 35 e 45. É evidente a influência da adição do RQB no substrato sobre o desenvolvimento das plantas, mesmo em presença de NPK.

Tabela 5.9: Biomassa produzida e tamanho de raiz após crescimento e desenvolvimento de tomate Micro-Tom. Todos os valores são média \mp desvio padrão ($n = 3$). Dados seguidos de mesmas letras não são significativamente diferentes pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

	Biomassa produzida (g)	Tamanho de raiz (cm)
Matriz 1	292,00 \mp 47,47 a	18,41 \mp 2,37 a
Matriz 2	563,33 \mp 260,35 ab	34,61 \mp 4,61 b
Matriz 3	1158,67 \mp 371,74 bc	24,93 \mp 5,67 ab
Matriz 4	2352,00 \mp 243,48 de	29,64 \mp 5,39 ab
Matriz 5	2850,33 \mp 95,00 e	25,92 \mp 2,54 ab
Matriz 6	1719,67 \mp 241,67 cd	26,37 \mp 4,58 ab

A princípio, entre os tratamentos sem NPK (Matrizes 1, 2 e 3), a produção de biomassa foi proporcional à concentração de RQB no substrato. O ganho de biomassa produzida em doses de 5 e 25 g kg^{-1} de RQB, comparado ao controle ao fim de 45 dias é de 93 e 296%, respectivamente. Em outras palavras, os valores duplicaram e quadruplicaram nestas doses de RQB no substrato.

No entanto, é preciso ressaltar que as plantas do controle (Matriz 1) cresceram dependendo apenas de sua reserva embrionária e nutrientes iniciais presentes no substrato (Tabela 5.10). Ao fim de 15 dias de experimento, o crescimento pode ter sido impedido por falta de nutrientes no meio. Portanto, qualquer acréscimo na produção de biomassa comparado a este tratamento se torna um valor expressivo.

Esta relação dose-dependente de RQB no substrato notada nos tratamentos citados pode ter sido resultante da presença de íons em seu solubilizado, como já constatado pela obtenção de sua condutividade elétrica e pela sua classificação pela NBR 10004. De acordo com a Tabela 5.2 e 5.6, assim como ocorreu com ferro e manganês, os micronutrientes contidos no material estudado esteve biodisponível no solubilizado. Este fenômeno provavelmente contribuiu com o ganho de biomassa tanto na matriz contendo 5 e 25 g kg^{-1} de RQB, sem NPK (Matriz 2 e 3). Ram et al. (2007) obtiveram ganhos, tanto no crescimento

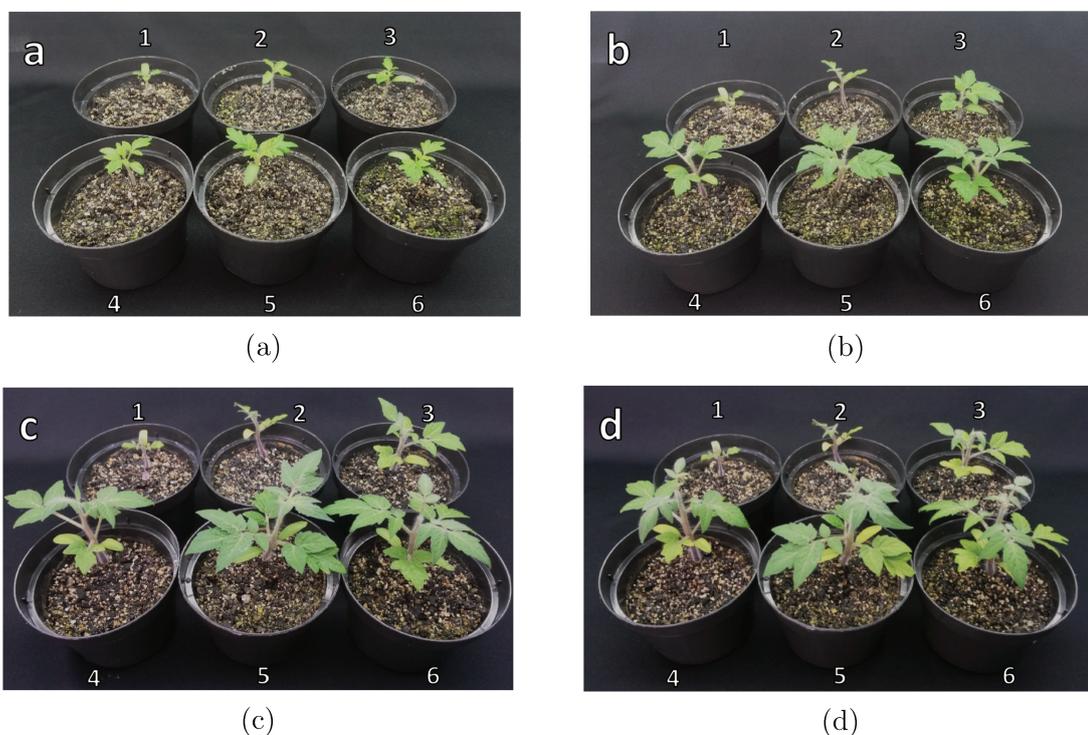
Tabela 5.10: Caracterização do substrato Controle sem NPK (Matriz 1) no início do experimento de desenvolvimento de tomate Micro-Tom.

Propriedades físicas	
pH (CaCl ₂)	3,6
Matéria Orgânica (g L ⁻¹)	69
Capacidade de Troca de Cátions (mmolc L ⁻¹)	238,9
H + Al (mmolc L ⁻¹)	228
Tipo e Textura	
Areia total (g kg ⁻¹)	576
Silte (g kg ⁻¹)	39
Argila (g kg ⁻¹)	385
Classe de Textura	Argila
Macronutrientes	
Carbono Orgânico (g kg ⁻¹)	37
Nitrogênio total (g kg ⁻¹)	4,76
Fósforo (mg L ⁻¹)	4
Enxofre (mg L ⁻¹)	14
Potássio (mmolc L ⁻¹)	0,9
Cálcio (mmolc L ⁻¹)	8
Magnésio (mmolc L ⁻¹)	2
Micronutrientes	
Boro (mg L ⁻¹)	0,32
Cobre (mg L ⁻¹)	0,9
Ferro (mg L ⁻¹)	135
Manganês (mg L ⁻¹)	3,3
Zinco (mg L ⁻¹)	1,4

vegetal quanto na produtividade, ao crescer milho e amendoim em solo contendo cinzas de lignina (doses de 2,5 a 100 g kg⁻¹). O maior ganho também foi no solo com maior dose.

Referente aos tratamentos com NPK 4-14-8 (Matrizes 4, 5 e 6), foi observada a produção de biomassa com uma dose ótima de, entre as estudadas, 5 g kg⁻¹. Nesta concentração de RQB no substrato, a produção de biomassa teve um ganho de 20% em relação ao controle contendo NPK (Matriz 4). Além disso, era evidente que as plantas da Matriz 5 estavam alguns dias adiantadas, uma vez que, dentre as três plântulas amostradas ao fim dos 45 dias, duas delas apresentavam o crescimento de inflorescências.

Figura 5.7: Comparação visual dos tratamentos em (a) 15 dias, (b) 25 dias, (c) 35 dias e (d) 45 dias. Os números correspondem: (1) Matriz 1 – Controle sem NPK; (2) Matriz 2 – 5 g kg⁻¹ RQB sem NPK; (3) Matriz 3 – 25 g kg⁻¹ RQB sem NPK; (4) Matriz 4 – Controle com NPK; (5) Matriz 5 – 5 g kg⁻¹ RQB com NPK, e; (6) Matriz 6 – 25 g kg⁻¹ RQB com NPK.



A matriz com NPK e maior concentração de resíduo (Matriz 6) não foi tão benéfica às plantas quanto ao controle com NPK (Matriz 4) e 5 g kg⁻¹ com NPK (Matriz 5), tendo um decréscimo na biomassa produzida de 27 e 40%, respectivamente. Algumas hipóteses foram formadas com base no experimento de coluna de lixiviação com as mesmas matrizes da seção 5.3. Ressalta-se que, por este experimento durar por volta de 6 semanas, a solução do substrato no final do experimento é mais semelhante ao lixiviado da primeira semana.

Apesar de, na primeira semana, a salinidade da Matriz 6 ter sido o mesmo valor que a Matriz 5, a quantidade dos macronutrientes monitorados é maior na Matriz 6 (Figura 5.7a). Isto pode ter acontecido também para os micronutrientes liberado pelo RQB. Esta maior salinidade pode ter prejudicado algumas funções biológicas das plantas e/ou da microbiota do solo. Deve-se lembrar de que, como já discutido na seção 5.3, assumiu-se que a menor liberação do elemento fósforo para o lixiviado se deve à menor mineralização de matéria orgânica, causada pelo efeito negativo da salinidade na microbiota.

Rees e Sidrak (1956), pioneiros na pesquisa do uso de cinzas, no caso carvão mineral, para fins agrícolas, observaram o crescimento de Espinafre, Cevada e *Atriplex* em solo, cinzas e em cinzas com NPK. Apenas *Atriplex* apresentou ganhos no tratamento de cinzas com NPK. Os autores associaram este ganho devido à sua tolerância a altos níveis de manganês e alumínio. Além disso, verificaram que o alumínio indisponibilizou fósforo apenas para Cevada, enquanto Espinafre cresceu com sintomas de toxicidade por alumínio.

O tomate Micro-Tom possui a raiz pivotante, característica de espécies das dicotiledôneas, que foi medida com auxílio do software ImageJ[®]. Não foram observadas diferenças significativas entre os dados de tamanho desta raiz, apenas se comparado o controle com o tratamento 5 g kg⁻¹ de RQB (Matrizes 1 e 2). Porém, a quantidade de raízes secundárias e sua área ocupada no solo foram proporcionais à produção de biomassa. Ou seja, apesar de medido tecnicamente, a Figura 5.8 relaciona visualmente que quanto maior a biomassa da planta, maior foi a quantidade de raízes secundárias. Por sua vez, a área da raiz ocupada no solo também está intimamente ligada com a absorção de água e nutriente, explicando a proporcionalidade observada com a produção de biomassa.

Durante o experimento, algumas observações foram anotadas principalmente como forma de avaliar o estado nutricional das plantas. A maior parte das plantas de todos os tratamentos apontou o primeiro par de folhas entre o 6° e 8° dias. Como dito, a plantas do tratamento controle (Matriz 1) deixaram de crescer próximo ao 15° dia, enquanto o tratamento contendo 5 g kg⁻¹ de RQB (Matriz 2) estagnaram em 25° dia, com crescimento a passos bem lentos. As outras matrizes tiveram suas plantas crescendo até o fim do experimento. As plantas de todos os tratamentos apresentaram sintomas foliares que foram verificados por Malavolta et al. (1997).

O controle e 5 g kg⁻¹ de RQB (Matrizes 1 e 2) pouco se desenvolveram comparado aos outros tratamentos, com menores caules, menores áreas foliares e menos raízes secundárias. As folhas mais velhas ficaram amareladas e, no caso do controle (Matriz 1), houve senescência precoce. Segundo Malavolta et al. (1997), estes sinais são sintomas de deficiência de nitrogênio na planta. Além disso, ainda nas mesmas matrizes, foi observada clorose internerval ao fim dos 45 dias causada pela deficiência de magnésio, evidenciada na Figura 5.9 (MALAVOLTA et al., 1997).

Provavelmente, ao fim do experimento, o nitrogênio, magnésio e vários outros nutrientes das matrizes foram tanto consumidos quanto lixiviados conforme ocorria a rega diária, como observado pela condutividade elétrica e potássio no seção 5.3. Percebe-se, na Figura 5.7d, o início do amarelecimento do cotilédone bem como do segundo par de folhas mesmo das plantas com matrizes enriquecidas com NPK. Ou seja, de acordo com a diagnose foliar, estes tomates Micro-Tom também estão precisando de nutrientes.

Em um experimento semelhante, Khan e Khan (1996) atribuíram os ganhos de biomassa de tomate, em todas as doses de cinzas de carvão no solo testadas, à disponibilidade de S, P, K, Ca, B, Mg e Mn contidos no resíduo. Assim como neste trabalho, também foi verificado aumento na concentração de sais no solo bem como deficiência de nitrogênio nas plantas.

Figura 5.8: Comparação visual das raízes dos tratamentos (a) Matriz 1 – Controle sem NPK; (a) Matriz 2 – 5 g kg⁻¹ RQB sem NPK; (a) Matriz 3 – 25 g kg⁻¹ RQB sem NPK; (a) Matriz 4 – Controle com NPK; (a) Matriz 5 – 5 g kg⁻¹ RQB com NPK, e; (a) Matriz 6 – 25 g kg⁻¹ RQB com NPK.

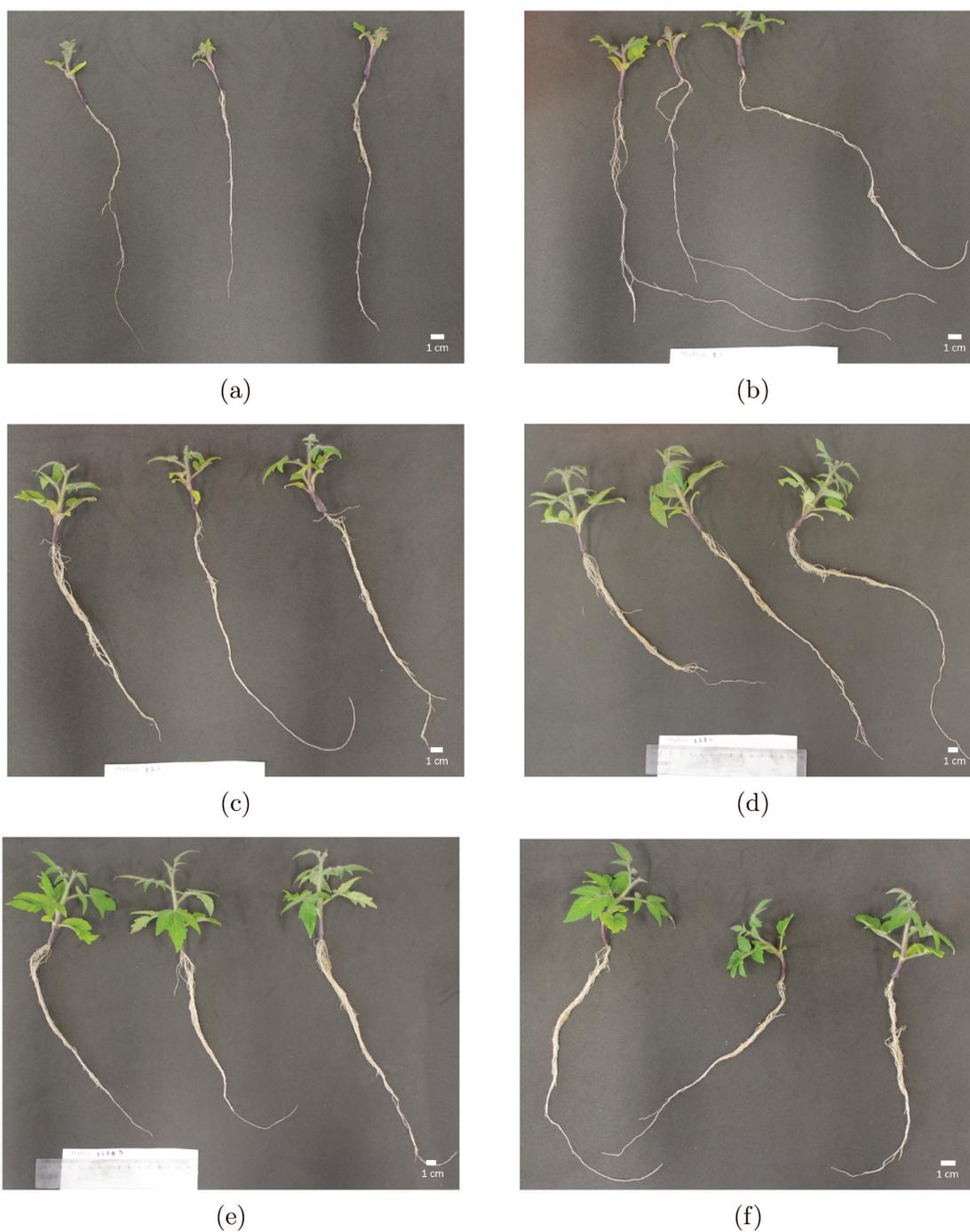


Figura 5.9: Clorose internerval (deficiência de magnésio) e folhas amareladas pouco desenvolvidas (deficiência de nitrogênio) observado nas plantas das Matrizes 1 e 2 ao fim de 45 dias.



Referências Bibliográficas

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10.004 - Resíduos Sólidos: Classificação*. São Paulo, 2004a.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10.005 - Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado*. São Paulo, 2004b.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10.006 - Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado*. São Paulo, 2004c.
- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 327 – 363, 2010.
- ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. *Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos*. [S.l.]: Embrapa Instrumentação (CNPDIA), 2005. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 13).
- AMLINGER, F.; FAVOLINO, E.; POLLAK, M. *Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilisers*. [S.l.], 2004.
- ANDRADE, S. J. de et al. Mutagenic activity of airborne particulate matter (PM₁₀) in a sugarcane farming area (Araraquara city, southeast Brazil). *Environmental Research*, v. 111, n. 4, p. 545 – 550, 2011.
- BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. [S.l.]: Bookman, 2008. ISBN 97885777808489.
- BAMBERG, A. et al. Uso de colunas de lixiviação para a determinação da dinâmica de liberação de nutrientes a partir de rochas moídas. *Workshop Insumos para Agricultura Sustentável*, 2012.
- BATRA, V. S.; URBONAITE, S.; SVENSSON, G. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. *Fuel*, v. 87, n. 13-14, p. 2972–2976, 2008.
- BJURSTRÖM, H.; LIND, B.; LAGERKVIST, A. Unburned carbon in combustion residues from solid biofuels. *Fuel*, v. 117, Part A, p. 890 – 899, 2014.
- BLACK, R. et al. Emissions of PCDD and PCDF from combustion of forest fuels and sugarcane: A comparison between field measurements and simulations in a laboratory burn facility. *Chemosphere*, v. 83, n. 10, p. 1331 – 1338, 2011.
- BOUZID, J. et al. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 2, p. 838 – 845, 2008.

BRASIL. *Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010*. Brasília, n 147, 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências.

BRASIL, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. *Cana-de-açúcar*. [S.l.], 2015a. (acessado em: 01/12/2015). Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>.

BRASIL, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Plano Decenal de Expansão de Energia 2024*. Brasília: MME/EPE, 2015b.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. *Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos*. Brasília, 2014.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA. *Resolução nº 420/2009*. Brasília, 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

BRUNDLE, C. R. et al. Encyclopedia of materials characterization. In: *Encyclopedia of Materials Characterization*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 978-0-08-052360-6.

CALDEIRA, M. V. et al. Crescimento de mudas de *Eucalyptus saligna* smith em função de diferentes doses de vermicomposto. *Floresta*, v. 28, n. 12, p. 19 – 30, 1998.

CAMARGO, M.; TOLEDO, M. Avaliação da contaminação de diferentes grupos de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 5, n. 76, p. 19–26, 2002.

CEPAGRI - CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS À AGRICULTURA. *Clima de Campinas*. 2008. <<http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-de-campinas.html>>. (Acesso em: 16 out 2016).

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. *Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I*. São Paulo, 2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências.

CFAMM - CENTRAL FACILITY FOR ADVANCED MICROSCOPY AND MICROANALYSIS. *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*. [S.l.], 2015. Acesso em: 17 dez 2015.

CHEN, J. P.; WU, S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, n. 2, p. 334 – 342, 2004.

CRANKOVIC, G. M. *ASM Handbook: Volume 10: Materials Characterization*. [S.l.]: ASM International, 1986. ISBN 0871700166.

CRISTALE, J. et al. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. *Environmental Pollution*, v. 169, p. 210 – 216, 2012.

DEMEYER, A.; NKANA, J. V.; VERLOO, M. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 287 – 295, 2001.

DÍAZ, J. M. R. et al. Comprehensive characterization of sugarcane bagasse ash for its use as an adsorbent. *BioEnergy Research*, v. 8, n. 4, p. 1885 – 1895, 2015.

DOUSSEAU, S. et al. Germinação de sementes de tanchagem (*Plantago tomentosa* lam.): influência da temperatura, luz e substrato. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n. 2, p. 438 – 443, 2008.

EL-MOGAZI, D.; LISK, D. J.; WEINSTEIN, L. H. A review of physical, chemical, and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems. *Science of The Total Environment*, v. 74, p. 1 – 37, 1988.

ELSEEWI, A. A.; STRAUGHAN, I.; PAGE, A. Sequential cropping of fly ash-amended soils: Effects on soil chemical properties and yield and elemental composition of plants. *Science of The Total Environment*, v. 15, n. 3, p. 247 – 259, 1980.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. *Nutrição mineral das plantas: princípios e perspectivas*. [S.l.]: Editora Planta, 2006. ISBN 9788599144039.

FARIA, K.; GURGEL, R.; HOLANDA, J. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *Journal of Environmental Management*, v. 101, p. 7 – 12, 2012.

FLEWITT, P.; WILD, R. *Physical Methods for Materials Characterisation*. [S.l.]: Institute of Physics Pub., 1994. ISBN 9780750302036.

GALEMBECK, F. Inovação para a sustentabilidade. *Química Nova*, v. 36, p. 1600 – 1604, 2013.

GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. Produção de materiais avançados a partir de recursos naturais. In: F.C, R.; E.F., M.; L., F. (Ed.). *Materiais Avançados 2010-2012*. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. p. 231–296.

GARCIA-PEREZ, M.; METCALF, J. *The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis: A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Composition, Fast Pyrolysis Technologies and Thermochemical Reactions*. [S.l.]: Washington State University, 2008.

GIRÓN, R. et al. Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel*, v. 114, p. 71 – 77, 2013.

GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of anthropogenic dark earths in central amazonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 82, p. 39 – 51, 2012. ISSN 0016-7037. Environmental Records of Anthropogenic Impacts.

GRAU, F. et al. Characteristics of wood ash and sugarcane bagasse ash. *Materials*, v. 10, n. 8, p. 6962 – 6977, 2015.

GULLETT, B. K. et al. PCDD and PCDF emissions from simulated sugarcane field burning. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 20, p. 6228–6234, 2006.

GUPTA, D. K. et al. Impacts of fly-ash on soil and plant responses. *Journal of Plant Research*, v. 115, n. 6, p. 401–409, 2002.

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

IBI - INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. *Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil*. 2.1. ed. [S.l.], 2015. Disponível em: <http://www.biochar-international.org/sites/default/files/Guidelines_for_Biochar_That_Is_Used_in_Soil_Final.pdf>.

IBRAM - INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. *Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira - Fertilizantes/Fosfato/Potássio*. 7^a. ed. [S.l.], 2012. Acesso em: 19 jan 2016.

IUCR - THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY. *Preferred orientation*. 2008. <http://reference.iucr.org/dictionary/Preferred_orientation>. (acessado em 21/11/2016).

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology – The Gold Book*. 2009. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/>>.

JACOBSON, J. L. et al. A benchmark dose analysis of prenatal exposure to Polychlorinated Biphenyls. *Environ Health Perspect*, v. 110, p. 393 – 398, 2002.

JALA, S.; GOYAL, D. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production—a review. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1136 – 1147, 2006.

KAUFMANN, E. *Characterization of materials*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2003. (Characterization of Materials, v. 1). ISBN 9780471268826.

KHAN, M. R.; KHAN, M. W. The effect of fly ash on plant growth and yield of tomato. *Environmental Pollution*, v. 92, n. 2, p. 105 – 111, 1996.

KRISHNAMOORTHY, S.; IYER, N. R.; MURTHY, A. R. Carbonization on combustion and biodegradation of agricultural waste as a possible source of silica. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 175, n. 3, p. 1622–1632, 2015.

LEE, C. H. et al. Reducing phosphorus release from paddy soils by a fly ash-gypsum mixture. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 10, p. 1980 – 1984, 2007.

LEHMANN, J. et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the central amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, v. 249, n. 2, p. 343–357, 2003.

LI, H. et al. Wettability of fly ashes from four coal-fired power plants in China. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 13, p. 7763–7771, 2011.

- LIU, Z.; WANG, G.; ZHAO, X. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using ultrafine coal fly ash. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, v. 25, n. 2, p. 323–327, 2010.
- MAGEE, B. H. et al. Risk-based target cleanup levels for TPH in soils. In: KOSTECKI, P. T.; CALABRESE, E. J. (Ed.). *Hydrocarbon Contaminated Soils, Volume III*. [S.l.]: CRC Press, 1993.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.; OLIVEIRA, S. de. *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*. [S.l.]: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997.
- MCDONOUGH, W.; BRAUNGART, M. *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things*. [S.l.]: Durabook, 2002.
- MUGICA-ALVAREZ, V. et al. Emissions of PAHs derived from sugarcane burning and processing in chiapas and morelos méxico. *Science of The Total Environment*, v. 527–528, p. 474 – 482, 2015.
- NABEELA, F. et al. Effect of wood ash application on the morphological, physiological and biochemical parameters of *Brassica napus* L. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 95, p. 15 – 25, 2015.
- NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 6. ed. [S.l.]: John Wiley, 2009. ISBN 9780471744931.
- NEDERLOF, M. M.; RIEMSDIJK, W. H. V.; HAAN, F. A. M. D. Effect of pH on the bioavailability of metals in soils. In: _____. *Integrated Soil and Sediment Research: A Basis for Proper Protection: Selected Proceedings of the First European Conference on Integrated Research for Soil and Sediment Protection and Remediation (EUROSOL)*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. p. 215–219.
- NEPM - NATIONAL ENVIRONMENT PROTECTION MEASURE. *Schedule B(1) Guideline on Investigation Levels for Soil and Groundwater*. [S.l.], 2016. Acesso em: 08 jan 2016. Disponível em: <<http://www.scew.gov.au/nepms/assessment-site-contamination>>.
- NISBET, I. C.; LAGOY, P. K. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 16, n. 3, p. 290 – 300, 1992.
- NORTHROP, P. S.; FLAGAN, R. C.; GAVALAS, G. R. Measurement of gas adsorption isotherms by continuous adsorbate addition. *Langmuir*, v. 3, n. 2, p. 300–302, 1987.
- OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals n°208 "Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test"*. [S.l.], 2006.
- OROS, D. R. et al. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. grasses. *Applied Geochemistry*, v. 21, n. 6, p. 919 – 940, 2006.
- PAN, Y.; EOW, K.; LING, S. The effect of bagasse furnace ash on the growth of plant cane. *Agronomy*, 1997.

- PATHAN, S. M.; AYLMOORE, L. A. G.; COLMER, T. D. Reduced leaching of nitrate, ammonium, and phosphorus in a sandy soil by fly ash amendment. *Soil Research*, v. 40, p. 1201 – 1211, 2002.
- RAIJ, B. et al. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. [S.l.]: Instituto Agrícola de Campinas, 2001.
- RAM, L.; MASTO, R. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Science Reviews*, v. 128, p. 52 – 74, 2014.
- RAM, L. et al. Management of mine spoil for crop productivity with lignite fly ash and biological amendments. *Journal of Environmental Management*, v. 79, n. 2, p. 173 – 187, 2006.
- RAM, L. C. et al. Management of lignite fly ash for improving soil fertility and crop productivity. *Environmental Management*, v. 40, n. 3, p. 438–452, 2007.
- REES, W. J.; SIDRAK, G. H. Plant nutrition on fly-ash. *Plant and Soil*, Springer, v. 8, n. 2, p. 141–159, 1956.
- REES, W. J.; SKELDING, A. D. *Grass establishment on power station waste*. London: Skelding, 1953.
- RIACHI, L. et al. A review of ethyl carbamate and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon contamination risk in cachaça and other Brazilian sugarcane spirits. *Food Chemistry*, v. 149, p. 159 – 169, 2014.
- ROBERTS, K. et al. Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 827 – 833, 2010.
- ROBERTS, T.; RYAN, J. Solo e segurança alimentar. *Informações Agrônomicas*, v. 150, p. 3 – 5, 2015.
- RUBIO, B. et al. Unburnt carbon from coal fly ashes as a precursor of activated carbon for nitric oxide removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, n. 1, p. 561 – 566, 2007.
- SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. *Waste Management*, v. 30, p. 1114–1122, 2010.
- SANTOS, C. B. dos et al. Efeito do volume de tubetes e tipos de substratos na qualidade de mudas de *Cryptomeria japonica* (l.f.) d. don. *Ciência Florestal*, v. 10, n. 2, p. 1 – 15, 2000.
- SÃO PAULO. *Lei nº 11.241 de 19 de setembro de 2002*. São Paulo, 2002. Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas.
- SCANLON, D. H.; DUGGAN, J. C. Growth and element uptake of woody plants on fly ash. *Environmental Science & Technology*, v. 13, n. 3, p. 311–315, 1979.
- SCHNAPPINGER, M. G.; MARTENS, D. C.; PLANK, C. O. Zinc availability as influenced by application of fly ash to soil. *Environmental Science & Technology*, v. 9, n. 3, p. 258–261, 1975.

- SCHURE, M. et al. Surface area and porosity of coal fly ash. *Environmental Science & Technology*, v. 19, n. 1, p. 82–86, 1985.
- SHAH, B.; MISTRY, C.; SHAH, A. Seizure modeling of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by chemically modified sugarcane bagasse fly ash: isotherms, kinetics, and column study. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 4, p. 2193–2209, 2013.
- SHAHEEN, S. M.; HOODA, P. S.; TSADILAS, C. D. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements. *Journal of Environmental Management*, v. 145, p. 249 – 267, 2014.
- SINGH, S.; KULSHRESHTHA, K.; AHMAD, K. Impact of fly ash soil amendment on seed germination, seedling growth and metal composition of *vicia faba l.* . *Ecological Engineering*, v. 9, n. 3, p. 203 – 208, 1997.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. 6. ed. [S.l.]: Brooks Cole, 2006. ISBN 9780495012016.
- SRIVASTAVA, V.; MALL, I.; MISHRA, I. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chemical Engineering Journal*, v. 132, p. 267–278, 2007.
- STIERNSTRÖM, S. et al. An ecotoxicological approach for hazard identification of energy ash. *Waste Management*, v. 31, n. 2, p. 342 – 352, 2011.
- TAHA, G. Utilization of low-cost waste material bagasse fly ash in removing of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+} from industrial waste water. *Ground Water Monitoring and Remediation*, v. 26, p. 137 – 141, 2006.
- TARELHO, L. et al. Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor. *Energy*, v. 90, Part 1, p. 387 – 402, 2015. ISSN 0360-5442.
- TEIXEIRA, S. R. et al. Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 6, p. 1883–1887, 2008.
- TEODORO, J. *Aula Prática 1 - Análise de Difração de Raios X (DRX)*. [S.l.], 2012. (acessado em: 10/04/2017). Disponível em: <http://professor.ufabc.edu.br/~jeverson.teodoro/archives/bc1105/2012-1/BC1105-Aula_pratica_1-Analise_de_DRX.pdf>.
- TFOUNI, S. A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sugarcane juice. *Food Chemistry*, v. 116, n. 1, p. 391 – 394, 2009.
- TSUBOUCHI, N. et al. Chemical forms of the fluorine and carbon in fly ashes recovered from electrostatic precipitators of pulverized coal-fired plants. *Fuel*, v. 90, n. 1, p. 376 – 383, 2011.
- UKWATTAGE, N.; RANJITH, P.; BOUAZZA, M. The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands (with comments on its potential to improve food security and sequester carbon). *Fuel*, v. 109, p. 400 – 408, 2013.

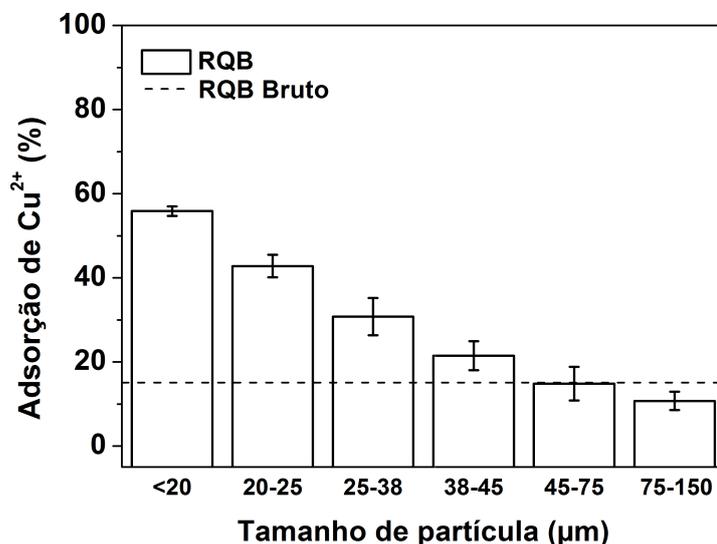
- UMAMAHESWARAN, K.; BATRA, V. S. Physico-chemical characterisation of indian biomass ashes. *Fuel*, v. 87, n. 6, p. 628 – 638, 2008.
- UMBUZEIRO, G. de A. et al. A preliminary characterization of the mutagenicity of atmospheric particulate matter collected during sugar cane harvesting using the salmonella/microsome microsuspension assay. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 49, n. 4, p. 249–255, 2008.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Method 8310 – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. [S.l.], 1986.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Method 6010C – Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. [S.l.], 2000.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Method 3051A - Microwave assiste acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*. [S.l.], 2007.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Method 8270D – Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. [S.l.], 2007.
- VASCONCELOS, Y. Concreto feito de cinzas. *Revista Pesquisa Fapesp*, v. 171, p. 68 –71, 2010.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, p. 519 – 529, 2014.
- WANG, G.; SHEN, L.; SHENG, C. Characterization of biomass ashes from power plants firing agricultural residues. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 102–111, 2012.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Heterocyclines (Environmental Health Criteria)*. [S.l.]: World Health Organization, 1998. ISBN 9241572027.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen, dioxide and sulfur dioxide Global update 2005 – Summary of risk assessment*. [S.l.], 2005. Acesso em: 19 jan 2016. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf>.
- WONG, M.; WONG, J. Germination and seedling growth of vegetable crops in fly ash-amended soils. *Agriculture, Ecosystems e Environment*, v. 26, n. 1, p. 23 – 35, 1989.
- ZHANG, Z. et al. Congo red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 122 – 128, 2011.
- ZWIETEN, L. V. et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, v. 327, n. 1, p. 235–246, 2010.

Apêndice A

Adsorção de Cu^{2+} por resíduo de queima de bagaço após processos físicos

A fim de estudar possíveis formas de melhorar a capacidade de adsorção do RQB, foi aplicado processos simples e de baixo custo como o peneiramento e a moagem do material. No caso da Figura A.1, o processo físico foi o peneiramento, apresentando o gráfico de adsorção de íons Cu^{2+} das seis menores frações de tamanho de partícula.

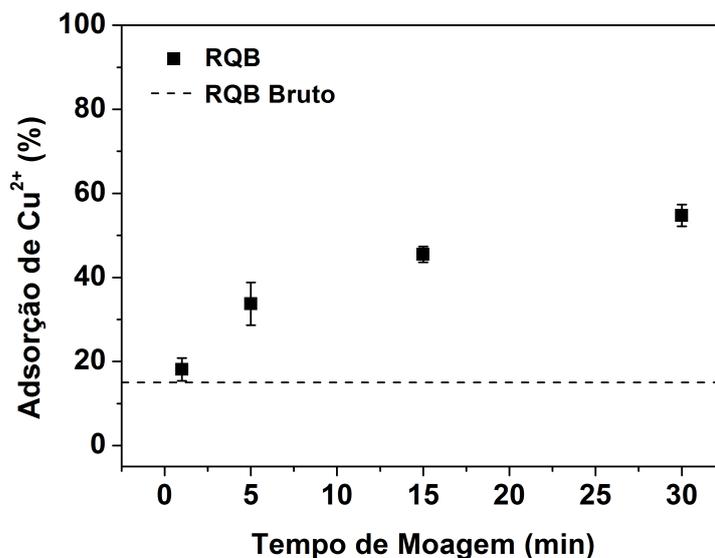
Figura A.1: Capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} após interação com diferentes tamanhos de partícula do RQB. A linha tracejada é a capacidade de adsorção do RQB Bruto. Dose fixada em 25 g L^{-1} .



Através da Figura A.1, observa-se que há uma relação entre tamanho de partícula e capacidade de adsorção. Supõe-se que, quanto menor o tamanho de partícula, mais área superficial é exposta. Neste sentido, mais sítios ativos estariam em contato com o íon Cu^{2+} , aumentando a capacidade de adsorção da amostra. Em resumo, imagina-se que o número de sítios ativos varia de acordo com as frações. No estudo de Schure et al. (1985), a área superficial de cinzas de carvão diminui a medida que o tamanho de partícula aumenta, uma vez que está relacionado ao teor de carbono poroso nas frações, fenômeno observado também por (ZHANG et al., 2011).

Baseando-se nas observações da Figura A.1, foi proposta então a moagem do RQB bruto em moinho de bolas como processo de melhoramento do material, e desta forma, reduzir o tamanho de todas as partículas do resíduo. A Figura A.2 traz a capacidade de adsorção do RQB após 1, 5, 15 e 30 minutos de moagem, em comparação com a amostra bruta.

Figura A.2: Capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} após moagem do RQB por diferentes intervalos de tempo. A linha tracejada é a capacidade de adsorção do RQB Bruto. Dose fixada em 25 g L^{-1} .



De acordo com a Figura A.2, o processo de moagem indica que a redução da partícula está, novamente, relacionada com a capacidade de adsorção, que por sua vez, é proporcional à quantidade de sítios ativos expostos na solução de íons Cu^{2+} . Além disso, a redução de partículas é cessada após um tempo de andamento, uma vez que a capacidade de adsorção tende a atingir um platô. No trabalho de Liu et al. (2010), houve aumento na capacidade de adsorção de Cr^{6+} após a moagem de cinzas volantes de carvão. Segundo os autores, a moagem elevou a área superficial dos adsorventes analisados, provando ser um processo efetivo na otimização de sua eficiência. Para Zhang et al. (2011), a criação de sítios ativos se deve à quebra da celulose provocada pela moagem de RQB.

Adotando a fração < 20 e $20 - 25 \mu\text{g}$, considerando-os potenciais adsorventes como observado na Figura A.1, destaca-se que o processo de peneiramento obtém apenas 20% do resíduo total. De fato, as outras frações podem ser aplicadas em outras áreas, que não serão discutidas neste trabalho. No caso da moagem, como a capacidade de adsorção é proporcional ao tamanho da partícula para este RQB amostrado, é possível afirmar que o rendimento do processo de moagem é praticamente 100%. Ademais, a moagem de materiais é uma etapa considerada rotineira na formulação de adubos e fertilizantes.