

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI/
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS**

**IMOBILIZAÇÃO DE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ EM BIOCARVÃO
COMO ALTERNATIVA PARA FERTILIZAÇÃO DE SOLOS**

Bárbara Fernandes Ferreira

**Ouro Branco/MG
12 de Dezembro de 2014**

**IMOBILIZAÇÃO DE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ EM BIOCARVÃO COMO
ALTERNATIVA PARA FERTILIZAÇÃO DE SOLOS**

Bárbara Fernandes Ferreira

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
em cumprimento às exigências do Curso de
Bacharelado em Engenharia de Bioprocessos da
Universidade Federal de São João del-Rei/
Campus Alto Paraopeba.

Orientador: Bruno Meireles Xavier

**Ouro Branco/MG
12 de Dezembro de 2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI/
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS**

**IMOBILIZAÇÃO DE NUTRIENTE EM BIOCARVÃO
COMO ALTERNATIVA PARA FERTILIZAÇÃO DE SOLOS**

Bárbara Fernandes Ferreira

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

Bruno Meireles Xavier – Orientador

Ana Cláudia Bernardes Silva – Examinador 1

José Carlos de Magalhães – Examinador 2

**Ouro Branco/MG
03 de Dezembro de 2014**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Investimento em Pesquisa e Inovação de diversos setores industriais (PINTEC, 2011).	3
Figura 2 -	Desenvolvimento ideal da estrutura do biocarvão com o tratamento a altas temperaturas (HTT): a) aumento da proporção de carbono aromático, alta desordem. (b) crescimento de folhas de carbono aromático conjugado, arranjos estruturados. (c) estrutura passa a se assemelhar ao grafite, organizado tridimensionalmente (Adaptado de Lehmann, 2011).	9
Figura 3 -	Motivação para a aplicação da tecnologia do biocarvão (Adaptado de Lehmann, 2001).	11
Figura 4 -	Microscopia eletrônica mostrando a macroporosidade obtida em biocarvão produzido por pirólise lenta (Adaptado de Lehmann, 2009).	12
Figura 5 -	Grupos ácidos e básicos da superfície do carvão ativado (Guimarães, 2006).	18
Figura 6 -	Coloração das amostras após tempo de reação para determinação de amônia.	21
Figura 7 -	Avaliação da capacidade de adsorção de sulfato de amônio pelo Carvão Ativado a partir de soluções contendo 1mM(●); 2mM(■); 3mM(◆); 4mM (▲) e 5mM (▼).	23
Figura 8 -	Avaliação da influência do tempo de contato na capacidade de adsorção de sulfato de amônio pelo Carvão Ativado. Amostras analisadas em 1 (●); 12 (■); 24 (◆) e 40 (▲) horas.	24
Figura 9 -	Avaliação da capacidade de adsorção de sulfato de amônio pelo Carvão Ativado a partir de soluções contendo 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40 e 50mM.	25
Figura 10 -	Isoterma segundo o modelo de Freundlich.	26
Figura 11 -	Avaliação da capacidade de absorção de sulfato de amônio pelo Carvão de Resíduos produzido em diferentes temperaturas de pirólise: 250 (○); 300 (▲); 350 (◆); 400 (●) e 450 (■) °C em 1, 2, 4 e 6 horas de incubação.	27
Figura 12 -	Avaliação do pH do biocarvão produzido em 250 (●); 300 (▼); 350 (◆); 400 (■); 450 (■) °C e do carvão ativado (▲), analisados em solução aquosa em intervalos de 1, 2, 3, 4, 12 e 24 horas.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Diferentes matérias-primas que podem ser utilizadas na pirólise (Adaptado de Felipe, 2013).	8
Tabela 2 -	Taxas de remoção de Sulfato de Amônio pelo carvão ativado.	22

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	Função de adsorção
Equação 2 -	Isoterma de Langmuir
Equação 3 -	Fator de separação
Equação 4 -	Isoterma de Freundlich

LISTA DE ABREVIATURAS

CTC	Capacidade de troca catiônica
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Food and Agriculture Organization of United Nations
FAOSTAT	Food and Agriculture Organization (Base de dados estatísticos)
FITR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GEE	Gases do efeito estufa
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HTT	Tratamento a altas temperaturas
IBGE	Índice Brasileiro de Geografia e Estatística
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
pH	Potencial hidrogênionico
TG/DTG	Análises termogravimétricas
TPI	Terra Preta de Índio

UFSJ/CAP	Universidade Federal de São João del-Rei/Campus Alto
	Paraopeba
WRB	Base de Referência Mundial para Recursos do Solo

LISTA DE UNIDADES

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
t ha⁻¹	Toneladas por hectare
m².g⁻¹	Metro quadrado por grama
cm	Centímetro
nm	Nanômetro
mg g⁻¹	Miligrama por grama
L mg⁻¹	Litro por miligrama
mg L⁻¹	Miligrama por litro
mL	Mililitro
mM	Milimol por litro
μL	Microlitro
g	Gramma
h	Hora

LISTA DE ELEMENTOS QUÍMICOS E FÓRMULAS

CO₂	Dióxido de carbono
Cl₂	Cloro
H₂	Hidrogênio
HNO₃	Ácido nítrico
N	Nitrogênio
(NH₄)₂SO₄	Sulfato de amônio

NH₄⁺

Íon amônio

P

Fósforo

RESUMO

A utilização do biocarvão como adjuvante de fertilidade em solos representa uma técnica milenar usada por povos pré-colombianos, que deu origem à Terra Preta Amazônica. Esta prática tem sido incentivada nos dias de hoje e cada vez mais estudada a fim de se recuperar solos devastados e aumentar a produtividade.

A melhoria do solo ocorre devido a capacidade de retenção de água e nutrientes e alteração na microbiota do solo associado a um efeito de longo prazo devido às propriedades recalcitrantes do biocarvão. Os fertilizantes convencionais sofrem grandes perdas por lixiviação, gerando impactos ambientais nos corpos d'água. Já o biocarvão, devido à elevada área superficial, distribuição de poros e grupos funcionais, pode ocasionar uma maior na disponibilização de nutrientes para as plantas com uma menor perda por lixiviação.

Neste trabalho, foi avaliado a capacidade do biocarvão de arroz cozido e do carvão ativado em imobilizar fertilizantes nitrogenados (sulfato de amônio) no interior dos poros. Para isso, foram utilizadas diferentes concentrações de sulfato de amônio em 1g de carvão, estabelecendo parâmetros como tempo de contato, temperatura e agitação. Foram analisados biocarvão em diferentes temperaturas de pirólise, a fim de se relacionar este parâmetro e o pH à capacidade de adsorção de cada carvão. Os experimentos confirmaram uma maior adsorção em biocarvão produzido a baixas temperaturas e baixos pH. Esses resultados demonstram que uma maior adsorção de sulfato de amônio pode ser atingida estabelecendo as condições ótimas do processo. Para isso é necessário adequar o processo de produção às exigências de cada cultura e solo, garantindo o aumento da fertilidade e redução na demanda por fertilizantes químicos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Modernização da agricultura.....	5
2.1. Alternativas aos fertilizantes químicos.....	6
2.2.1. Terra Preta de Índio (TPI)	6
2.2.2. Pirólise.....	7
2.2.3. Efeitos do biocarvão na retenção de umidade e nutrientes.....	9
2.2.4. Biocarvão como fertilizante.....	10
2.3. Princípio de funcionamento da adsorção do carvão.....	13
2.3.1. Isotermas de adsorção.....	14
2.3.2. Natureza química da superfície do carvão.....	17
2.3.3. Alterações na superfície do carvão.....	18
3. METODOLOGIA.....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Análise da adsorção de sulfato de amônio em carvão ativado.....	22
4.2. Análise da adsorção de sulfato de amônio em carvão de resíduos.....	26
5. CONCLUSÃO.....	29
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

1. INTRODUÇÃO

A posição ocupada pela agroindústria no que diz respeito ao desenvolvimento socioeconômico vem mudando de forma significativa nas últimas décadas. Em publicação realizada pelo grupo Ernst & Young da série “Brasil Sustentável”, foram apresentadas a evolução e as perspectivas para o setor agrônômico. A produção agrícola, na década de 70 estava muito atrás dos setores automobilísticos, de máquinas e equipamentos no que diz respeito aos índices de desenvolvimento do país. Entretanto, nos últimos anos, diversos fatores como a falta de espaço, mudanças demográficas, preocupações ambientais e energéticas, vêm contribuindo para alteração deste cenário em nível mundial, colocando o agricultor em posição estratégica nas decisões da economia nacional.

O aumento na rigidez da segurança alimentar, novos hábitos de consumo, emergência da renda média, crescente preocupação quanto ao uso sustentável dos recursos naturais e o uso de produtos alimentícios como matéria prima para biocombustíveis tem gerado um perfil diferente de cultivo e potencializado a importância do produtor rural. Diante dessas alterações de perfil, encontra-se o problema do avanço das áreas urbanas e a consequente escassez de áreas agricultáveis que levam à instigante questão: como os avanços tecnológicos permitirão que a agroindústria responda de forma adequada ao crescimento e ao novo perfil da demanda atual, tendo em vista que a capacidade suporte da Terra é limitada? Para responder a este questionamento deve-se ter em mente as estatísticas atuais para os demais países e o que se tem investido em pesquisa e desenvolvimento (P&D) para encontrar uma solução (Ernst & Young Terco, 2011).

Em níveis globais, estimativas mostram que a produção agrícola deve aumentar em 60% até 2050, de acordo com o Anuário Estatístico publicado pela *Food and Agriculture Organization of United Nations* (FAO). Ainda de acordo com essa organização, o Brasil possui níveis médios de produtividade, o que significa que ele ainda está muito distante dos líderes mundiais como EUA, Canadá, França e Austrália, apesar de se configurar como o país de maior área agricultável do mundo, o que representa uma vantagem competitiva. Em contrapartida, no Brasil,

somente um terço das indústrias alimentícias implementam inovações em produtos e processos, correspondendo a 1,7% de seu faturamento líquido e 0,1% em atividades de P&D internas, segundo dados da Pesquisa Industrial de Inovação Tecnológica (Pintec-IBGE/2011). A figura 1 demonstra o comparativo entre diversos setores da indústria que investem em Inovação. É possível prever também que, cerca de 30% das emissões de CO₂ de origem antrópica são liberados anualmente por meio da atividade agrícola e 70% da água doce extraída das fontes disponíveis é empregada para a produção de alimentos (Felipe, 2014).

Figura 1. Investimento em Pesquisa e Inovação de diversos setores industriais (Pintec, 2011).

A fim de se conciliar os problemas futuros que serão enfrentados pela agricultura, diminuir os impactos e trazer um cultivo mais sustentável para as próximas gerações é necessário o acréscimo gradativo de métodos inovadores às técnicas tradicionais. Neste aspecto, soluções eficazes e simples podem ser tomadas para poupar custo, tempo e espaço, bem como reduzir ou compensar os riscos associados aos métodos convencionais. O uso de fertilizantes nitrogenados, por exemplo, apesar de ser um dos maiores causadores de impactos devido a fatores

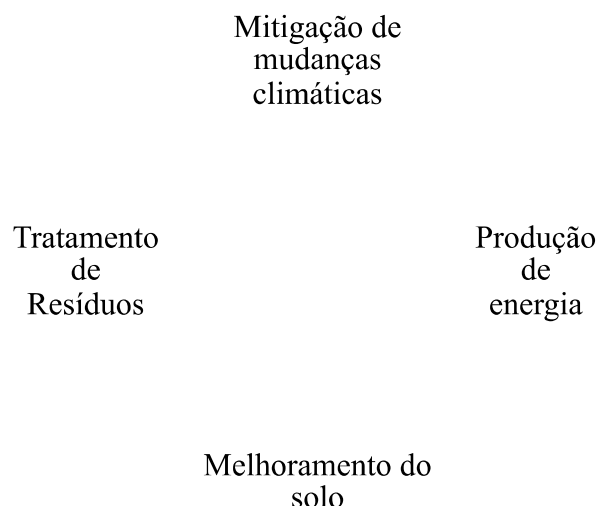


Figura 3. Motivação para a aplicação da tecnologia do biocarvão (Adaptado de Lehmann, 2001).

As cinzas resultantes do processo de pirólise são ricas em compostos minerais como fósforo, potássio, silício, cálcio, cádmio, mercúrio e arsênio que, ao serem imobilizados no biocarvão, podem representar excelentes fontes nutritivas prontamente absorvidos pela microbiota do solo e até mesmo pelas plantas. O processo de liberação desses nutrientes do interior do biocarvão deve ocorrer a partir da irrigação, onde a água irá percorrer os caminhos internos do mesmo e carrear esses nutrientes para fora, disponibilizando-os no solo.

Além disso, dependendo da aplicação final do produto, pode-se ajustar os parâmetros de processos como tempo e temperatura da pirólise a fim de se obter um biocarvão com determinadas características. Nesse sentido, temperaturas mais elevadas normalmente influenciam na formação de poros com diâmetros menores (Figura 5). Tang *et al* (2013), exemplificaram a correlação da temperatura com a área superficial. Em seus experimentos, palha de trigo carbonizada a 500-700°C apresentou área superficial superior a 300 m².g⁻¹, enquanto para temperaturas entre 300-400°C esta área foi inferior a 200m².g⁻¹ para a mesma matéria prima carbonizada.

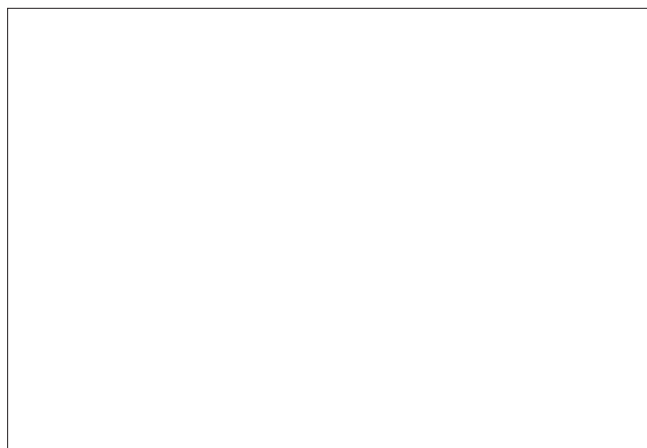


Figura 4. Microscopia eletrônica mostrando a macroporosidade obtida em biocarvão produzido por pirólise lenta (Adaptado de Lehmann, 2009).

Outro parâmetro importante a ser considerado durante o processo é o pH. O pH do biocarvão pode variar entre 4 e 12 dependendo do tipo de matéria-prima utilizada e da temperatura de carbonização. De forma geral, existe uma tendência que o pH aumente com o aumento da temperatura, independente da matéria-prima. Este valor se torna relevante devido à capacidade de troca catiônica (CTC) do biocarvão, uma vez que, ao final do processo, ele pode possuir carga líquida superficial negativa ou positiva. Estudos demonstram que maiores temperaturas de pirólise causam redução da CTC e maior concentração de cinzas levam a um biocarvão com maiores CTC (Kim *et al*, 2007).

Portanto, a fertilidade do solo causada pela adição de biocarvão é relacionada a diversos fatores como: elevação do pH em solos ácidos, alteração da retenção de nutrientes, modificação da atividade biológica, redução da resistência do solo à tração e aeração, melhoria na percolação da água, maior eficiência na fixação biológica de nitrogênio, dentre outras. Entretanto, para que sua eficiência como condicionador do solo seja comprovada é preciso considerar as peculiaridades de cada tipo de solo antes de se aplicar o biocarvão.

Antes da incorporação desta técnica é necessário um estudo das características endofoclimáticas e as exigências de cada cultura (se é por exemplo uma leguminosa ou gramínea). Além disso, devem ser investigados com cautela os potenciais efeitos tóxicos para a fauna, compactação e salinidade do solo,

susceptibilidade à erosão e riscos de contaminação por metais imobilizados no produto carbonizado .

Devem-se também considerar as taxas de aplicação e como ela será feita. O biocarvão pode ser aplicado misturado com fertilizantes ou adubos, aplicados durante o plantio direto, em misturas de solo, disperso na superfície ou em covas. A aplicação em covas apresenta maiores vantagens por reduzir a dispersão de poeira e promover melhor contato solo/biocarvão e planta/biocarvão. Matovic (2011), sugere concentrações de aplicação de 1 a 5 % ou em torno de 13,5 toneladas/hectare, revolvidos na terra nos primeiros 30 cm de solo (Matovic, 2011).

Além de todas as funcionalidades já citadas anteriormente, o biocarvão pode oferecer um habitat adaptativo para microrganismos. As bactérias podem ficar adsorvidas em sua superfície. Essa adsorção irá depender de fatores como o teor de cinzas, o tamanho do poro e o conteúdo de substâncias voláteis. Este processo pode ocorrer por atração hidrofóbica ou forças eletroestáticas. Para uma boa colonização, o poro deve possuir de 2 a 5 vezes o tamanho da célula (Lehmann, 2009). É possível também realizar um enriquecimento proposital do biocarvão com a passagem de efluentes pelo biocarvão a fim de se produzir um lodo rico em microrganismos e matéria orgânica, bem como, promover o tratamento desses efluentes líquidos em biodigestores de leito fixo (Ferreira, 2012).

2.3. Princípio de funcionamento da adsorção do carvão

O carvão ativado é caracterizado por sua elevada área superficial interna e porosidade altamente desenvolvida o que permite a adsorção de moléculas líquidas e gasosas sendo que, para o processo de adsorção, os agentes de maior importância são a micro e a mesoporosidade (KAWAHIGASHI,2012). A IUPAC (1985) regulamenta o diâmetro dos poros que podem ser classificados em micro, menores que 2nm, meso, correspondidos entre 2 e 50 nm e os macroporos, que são aqueles maiores do que 50 nm. Essas definições compreendem as propriedades físicas do carvão enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos em sua superfície. A capacidade adsorptiva de um material em geral, portanto, depende de diversas características do adsorvente e de certas condições experimentais, tais como (KURODA et al., 2005):

- Estrutura interna e forma;
- Volume e distribuição dos poros;
- Química da superfície;
- Método de ativação;
- Teor de cinzas;
- pH e temperatura;
- Grau de agitação;
- Tempo de contato com o adsorbato.

As propriedades do carvão podem ser alteradas a partir de tratamentos com agentes oxidantes ou agentes redutores. Essas modificações podem gerar efeitos diferentes dependendo do tipo de carvão e da matéria-prima que foi utilizada para sua fabricação, por exemplo, um mesmo tratamento oxidativo pode promover o aumento de área superficial em um tipo específico mais causar uma diminuição em outro (Figueiredo, 1999). Mas, de forma geral, a oxidação irá aumentar a quantidade de grupos ácidos na superfície enquanto a redução irá diminuir.

O fenômeno de adsorção pode ser dividido em dois tipos: adsorção física, em que as forças entre o adsorbato e a superfície do adsorvente são relativamente fracas, como forças de van der Waals; e em adsorção química, ou quimiossorção, que é aquela em que os elétrons são transferidos ou compartilhados, formando uma ligação química entre os dois componentes. Esta última representa uma adsorção mais forte do que a primeira. No caso do carvão ativado, ocorre principalmente a adsorção física, processo espontâneo e reversível. O equilíbrio de distribuição das moléculas do adsorbato e o adsorvente depende da pressão e da temperatura, assim:

$$A = f(P,T)$$

Sendo que:

A = quantidade de substância adsorvida por unidade de área superficial, por massa do adsorvente;

P = pressão do adsorbato em condições de equilíbrio;

T = temperatura.

De acordo com as isotermas de adsorção, este equilíbrio é atingido à temperatura constante (Guimarães, 2006).

2.3.1. Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção é a curva obtida experimentalmente ao se submeter uma amostra do material sólido juntamente com uma quantidade conhecida de líquido ou gás a uma temperatura constante por um determinado intervalo de tempo. As isotermas são utilizadas para avaliar as relações de equilíbrio entre a concentração do soluto na fase fluida e sua concentração no adsorvente. O processo de adsorção representa uma operação unitária de transferência de massa com diversas aplicações industriais.

Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção proposto por Langmuir em 1918 (Geankoplis, 1993), assume que o processo ocorre somente nos sítios localizados, sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas e portanto, a energia de adsorção para cada molécula é igual e independente da energia presente na superfície do material sólido. Para definir uma expressão matemática que reproduza o comportamento de uma adsorção em monocamada, este modelo supõe que um número bem definido de sítios possui capacidade de adsorver apenas uma molécula de cada vez, sem que ocorra interação com as outras que foram adsorvidas em sítios vizinhos, considerando assim o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos. Além disso, parte do pressuposto que a partir do momento que uma solução é posta em contato com o adsorvente e alcança o equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção.

A equação abaixo descreve o modelo linearizado de Langmuir:

Onde:

Q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (acumulação) (mg g^{-1});

$q_{\text{máx}}$ = constante de capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante de energia de adsorção (L mg^{-1});

C_e = concentração do cátion em equilíbrio (mg L^{-1}).

