



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARTHUR VINÍCIUS DE OLIVEIRA

ESTUDO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR ORIUNDO DA  
PIRÓLISE DO RESÍDUO DE MAÇÃ E SUAS APLICAÇÕES.

Uberlândia MG

2021

ARTHUR VINÍCIUS DE OLIVEIRA

ESTUDO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR ORIUNDO DA  
PIRÓLISE DO RESÍDUO DE MAÇÃ E SUAS APLICAÇÕES.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Harumi Otaguro

Uberlândia MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

O48 2021	<p>Oliveira, Arthur Vinícius de, 1994- Estudo da produção e caracterização de Biochar oriundo da pirólise do resíduo de Maçã e suas aplicações [recurso eletrônico] / Arthur Vinícius de Oliveira. - 2021.</p> <p>Orientadora: Harumi Otaguro. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.524">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.524</a> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Otaguro, Harumi, 1966-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
-------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP  
38400-902  
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 332, PPGQUI				
Data:	Trinta e um de agosto de dois mil e vinte e um	Hora de início:	8:30	Hora de encerramento:	11:10
Matrícula do Discente:	11912QMI012				
Nome do Discente:	Arthur Vinícius de Oliveira				
Título do Trabalho:	Estudo da produção e caracterização de biochar oriundo da pirólise do resíduo de maçã e suas aplicações.				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Estudo e caracterização de matrizes e/ou blendas poliméricas oriundas de polímeros de fonte renovável e não renovável e suas aplicações				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Mconf <https://conferenciaweb.rnp.br/webconf/harumi-otaguro-2.>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Márcia Regina Becker, da Universidade Federal da Integração Latino Americana; Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Universidade Federal de Uberlândia e Harumi Otaguro orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dra. Harumi Otaguro, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

Observações:

O candidato deverá efetuar as correções sugeridas pela banca de acordo com as normas do programas de Pós-graduação em Química.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Harumi Otaguro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/08/2021, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/08/2021, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcia Regina Becker, Usuário Externo**, em 02/09/2021, às 20:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2987169** e o código CRC **71446BD2**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar por todas as oportunidades concedidas em minha vida, mesmo que algum passo tenha sido dado errado, ele estava lá para me dar forças e me colocar no caminho certo.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e nunca mediram esforços para me proporcionar educação, carinho e saúde, amo vocês eternamente.

A Prof.(a) Dra. Harumi Otaguro, que mesmo não me conhecendo, acreditou em mim e me deu a grande oportunidade de trabalhar com ela. Obrigado pela disposição para me ensinar e orientar.

A equipe do LABREPOL, em especial ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, que sempre se propuseram a tirar minhas dúvidas e auxílio na manipulação de equipamentos e reagentes.

A Prof.(a) Dra. Rosana Assunção e aos alunos Marcos Vinícius, Mateus Souza e Alysson Leandro do LEMUP pela análise de TG.

A Prof.(a) Dra. Mara Zeni Andrade e a analista Jocelei Duarte do Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), por fornecer o resíduo de maçã da região de Vacarias, RS.

Ao Prof. Dr. Jefferson Ferrari e alunos Hellio Barbosa, José Henrique Faleiro e toda a equipe do DeMITeR pelas orientações e uso do forno para reação de pirólise.

A Prof.(a) Dr.(a) Sueli Moura Bertolino e ao técnico Glaicon Florisbelo Alves do Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA) pela análise e quantificação de elementos.

Aos técnicos Roni Marcos e Flaysner Magayver do Laboratório Multiusuário UFU, pelas análises de infravermelho, CHN e MEV.

Aos técnicos Edmilson Rocha, Moacir Fernandes e Otávio Molinaróli do Laboratório de Ensino do Instituto de Química pela auxílio e uso da mufla.

As amigas conquistadas durante o projeto, Maria Teresa Carvalho, Barbara Rezende e Mirella Oliveira agradeço os conselhos, conversas, risos, choros e tudo mais que a vida nos proporcionar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A maçã é um dos frutos mais consumidos no mundo e muito utilizado para produção de sucos, geleias e outros produtos. O suco de maçã vem ganhando espaço no mercado como aditivo de bebidas devido as suas propriedades físico-químicas e conteúdo nutricional, com a alta demanda pela produção de suco aumenta-se também a produção de bagaço de maçã, um resíduo agroindustrial proveniente do processamento do fruto. As tecnologias de reuso ou tratamento dos resíduos agroindustriais vem crescendo como forma de oferecer matérias-primas renováveis, diminuir custos e proporcionar uma produção mais “limpa” e ambientalmente correta. O biochar, é um exemplo de produto que pode ser produzido a partir de resíduos agroindustriais, ele é produto sólido da reação de pirólise e um material rico em carbono que pode atuar nas mais diversas áreas, como catálise, adsorção, tratamento de efluentes, condicionador de solo, entre outros. Neste trabalho, buscou-se produzir um biochar a partir do bagaço de maçã, para isso foi realizado um planejamento experimental para a reação de pirólise do resíduo tendo o tempo (minutos) e a temperatura (°C) como variáveis independentes e o teor de carbono fixo (%) como variável dependente. Como resultado do planejamento obteve-se o tempo e temperatura otimizados de 85 minutos e 350 °C respectivamente. O resíduo de maçã e o biochar produzido em tempo e temperatura otimizados foram caracterizados por análise térmica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho, análise textural (microscopia eletrônica de varredura), análise imediata e avaliados como potenciais condicionadores de solo através da capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de troca catiônica (CTC). Os resultados mostraram que foi possível produzir um biochar com teor de carbono fixo de 61,75%, oito vezes maior que o resíduo de maçã. O biochar apresentou alto teor de potássio (11.149 mg/kg) e fósforo (794,06 mg/kg), dois elementos importantes para o crescimento vegetal. Apresentaram CTC e CRA de 490,3 mmol/kg e 1,49 g/g para o resíduo de maçã e 208,4 mmol/kg e 1,31 g/g para o biochar, determinando que ambos apresentam características para serem utilizados como condicionadores de solo segundo a IN 35 do MAPA, que exige no mínimo 200 mmol/kg de CTC e 0,6 g/g de CRA para condicionadores comerciais. O teste de lixiviação mostrou que tanto o resíduo de maçã quanto o biochar atuaram sobre a dinâmica de lixiviação de nutrientes, mas o biochar mostra-se mais vantajoso por apresentar maior teor de nutrientes e devido a estrutura recalcitrante atuar por mais tempo no solo sem ser decomposto.

**Palavras-chaves:** resíduo de maçã, pirólise, biochar, condicionador

## ABSTRACT

The apple is one of the most consumed fruits in the world and widely used for the production of juices, jellies and other products. Apple juice has been gaining space in the market as a beverage additive due to its physicochemical properties and nutritional content, with the high demand for juice production, apple pomace production also is increased, an agro-industrial residue from fruit processing. Technologies for the reuse or treatment of agro-industrial waste have been growing as a way to offer renewable raw materials, decrease costs and provide a “cleaner” and environmentally friendly production. Biochar is an example of a product that can be produced from agro-industrial waste, it is a solid product from the pyrolysis reaction and a material rich in carbon that can act in the most diverse areas such as catalysis, adsorption, effluent treatment, soil conditioner, among others. In this work, an attempt was made to produce a biochar from apple pomace, for this purpose an experimental design was carried out for the pyrolysis reaction of the residue with time (minutes) and temperature (°C) as independent variables and the fixed carbon content (%) as dependent variable. As result of the planning, the optimized time and temperature of 85 minutes and 350 °C respectively were obtained. The apple residue and the biochar produced at optimized time and temperature were characterized by thermal analysis (TGA), spectroscopy in the infrared region, textural analysis (scanning electron microscopy), immediate analysis and evaluated as potential soil conditioners through water retention capacity (WRC) and cation exchange capacity (CEC). The results showed that it was possible to produce a biochar with a fixed carbon content of 61.75%, eight times greater than the apple residue. Biochar had a high content of potassium (11,149 mg/kg) and phosphorus (794.06 mg/kg), two important elements for plant growth. They presented CEC and WRC of 490.3 mmol/kg and 1.49 g/g for the apple residue and 208.4 mmol/kg and 1.31 g/g for the biochar determining that both have characteristics to be used as soil conditioners according to MAPA IN 35, which requires at least 200 mmol/kg CEC and 0.6 g/g WRC for commercial conditioners. The leaching test showed that both apple residue and biochar acted on the nutrient leaching dynamics, but the biochar is more advantageous because it has a higher nutrient content and because the recalcitrant structure, it acts for a longer time in the soil without being decomposed.

**Key words:** apple pomace, pyrolysis, biochar, conditioner



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Pseudofruto da macieira, a maçã. ....	14
<b>Figura 2</b> - Bagaço úmido de maçã. ....	16
<b>Figura 3</b> - Esquema típico de um processo de pirólise. ....	17
<b>Figura 4</b> – Representação de uma reação genérica de pirólise. ....	19
<b>Figura 5</b> - Exemplos de biochar obtido de distintas fontes por pirólise e carbonização hidrotermal (HTC). ....	19
<b>Figura 6</b> - Estrutura funcionalizada do biochar (esquerda) e do grafite (direita). ....	20
<b>Figura 7</b> - Resíduo de maçã seco. ....	24
<b>Figura 8</b> - Resíduo de maçã seco e peneirado. ....	24
<b>Figura 9</b> - Sistema de colunas. ....	35
<b>Figura 10</b> - Sais de cálcio, potássio e zinco adicionados no topo da coluna. ....	36
<b>Figura 11</b> - Diagrama de Pareto sobre o efeito do tempo e temperatura no teor de carbono fixo. ....	41
<b>Figura 12</b> - Gráfico de superfície 3D e 2D para a Temperatura vs Tempo; Carbono fixo. ....	42
<b>Figura 13</b> - Biochares obtidos no ensaio de pirólise em diferentes temperaturas e tempos: (A) 500°C por 60 min, (B) 350 °C por 90 min, (C) 350 °C por 48 min, (D) 562 °C por 90 min, (E) 500 °C por 120 min, (F) 350 °C por 132 min, (G) 138 °C por 90 min, (H) 200 °C por 60 min e (I) 200 °C por 120 min. ....	44
<b>Figura 14</b> - Espectro de infravermelho do resíduo de maçã. ....	49
<b>Figura 15</b> - Espectro de infravermelho do biochar. ....	50
<b>Figura 16</b> - Curva de TG/DTG para o resíduo de maçã. ....	51
<b>Figura 17</b> - Curva de TG/DTG para o biochar. ....	53
<b>Figura 18</b> - Micrografia do resíduo de maçã com magnificação de: (A) 100x, (B) 500x e (C) 1000x. ....	54
<b>Figura 19</b> - Micrografia do biochar com magnificação de: (A) 100x, (B) 500x e (C) 1000x. ....	55
<b>Figura 20</b> - Diagrama de Van Krevelen para o resíduo de maçã e biochar desenvolvido. Cinco tipos de carvões fósseis (antracito, betuminoso, sub-betuminoso, lignito e turfa), um tipo de biomassa (madeira) e 2 componentes lignocelulósicos (lignina e celulose) são exibidos para comparação. ....	57
<b>Figura 21</b> - Gráfico Potássio (mg) vs Semanas de experimento de lixiviação. ....	65

<b>Figura 22</b> - Presença de fungos identificados com 2 semanas de ensaio nas colunas contendo resíduo de maçã: (A) coluna 1 (0,5% RM) , (B) coluna 2 (1,0% RM) e (C) coluna 3 (1,5% RM). .....	65
<b>Figura 23</b> - Gráfico Cálcio (mg) vs Semanas de experimento de lixiviação.....	67
<b>Figura 24</b> - Gráfico Zinco (mg) vs Semanas de experimento de lixiviação.....	68
<b>Figura 25</b> – Solo úmido das colunas 3 (direita) e 6 (esquerda) após 12 semanas de ensaio...	69
<b>Figura 26</b> - Diagrama de Pareto sobre o efeito do tempo e temperatura no teor de material volátil.....	80
<b>Figura 27</b> - Gráfico de superfície 3D e 2D para a Temperatura vs Tempo; Material Volátil.	81
<b>Figura 28</b> - Diagrama de Pareto sobre o efeito do tempo e temperatura no teor de cinzas.....	83
<b>Figura 29</b> - Gráfico de superfície 3D e 2D para a Temperatura vs Tempo; Cinzas. ....	84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Rendimento de diferentes tipos de pirólise de madeira (base seca). .....	17
<b>Tabela 2</b> - Níveis codificados e reais das variáveis independentes. ....	30
<b>Tabela 3</b> - Quadro de ensaios do planejamento composto central.....	30
<b>Tabela 4</b> - Quadro de ensaios do teste de lixiviação. ....	35
<b>Tabela 5</b> - Caracterização dos componentes do resíduo de maçã em comparação à outras literaturas. ....	37
<b>Tabela 6</b> - Efeitos e interações calculadas para a variável carbono fixo (Y1) e ANOVA para o planejamento composto central 2 <sup>2</sup> . ....	39
<b>Tabela 7</b> - Valores críticos observados para o delineamento e teor de carbono previsto. ....	43
<b>Tabela 8</b> - Caracterização de material volátil, cinzas, teor de carbono e rendimento para as diferentes corridas. ....	46
<b>Tabela 9</b> - Análise imediata do resíduo de maçã e biochar. ....	47
<b>Tabela 10</b> - Resultado da composição elementar e razões atômicas O/C, H/C e C/N para o resíduo de maçã e biochar. ....	56
<b>Tabela 11</b> - Metais, Macro e micronutrientes presentes no biochar. ....	58
<b>Tabela 12</b> - Resultado teste de Capacidade de retenção de água (CRA) e Capacidade de troca catiônica (CTC) para o resíduo de maçã e biochar. ....	60
<b>Tabela 13</b> - Quantidade de potássio, cálcio e zinco lixiviados durante teste. ....	63
<b>Tabela 14</b> - Efeitos e interações calculadas para a variável Material Volátil (%) e ANOVA para o planejamento composto central 2 <sup>2</sup> . ....	79
<b>Tabela 15</b> - Efeitos e interações calculadas para a variável Cinzas (%) e ANOVA para o planejamento composto central 2 <sup>2</sup> . ....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**ABPM**- Associação Brasileira dos Produtores de Maçã

**FTIR**- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

**C**- Carbono

**C/N**- Relação carbono e nitrogênio

**CO**- Monóxido de carbono

**CO<sub>2</sub>**- Dióxido de carbono

**CRA**- Capacidade de Retenção de Água

**CTC**- Capacidade de Troca Catiônica

**DTG**- Termogravimétrica derivada

**F**- Teste estatístico F

**GEEs**- Gases do Efeito Estufa

**H**- Hidrogênio

**H/C**- Razão atômica de hidrogênio por carbono

**HTC**- Carbonização hidrotermal

**IBI**- International Biochar Initiative

**IN**- Instrução Normativa

**MEV**- Microscopia Eletrônica de Varredura

**N**- Nitrogênio

**NBR**- Norma Brasileira

**O**- Oxigênio

**O/C**- Razão atômica de oxigênio por carbono

**p**- Valor p

**TGA**- Análise Termogravimétrica

**Y1**- Variável resposta

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	14
<b>2.1. Maçã</b> .....	14
<b>2.2. Pirólise</b> .....	16
<b>2.3. Biochar e suas aplicações</b> .....	19
<b>3.OBJETIVOS</b> .....	23
<b>3.1 Objetivo geral</b> .....	23
<b>3.2 Objetivos específicos</b> .....	23
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	24
<b>4.1 Preparo da matéria-prima</b> .....	24
<b>4.2 Caracterização lignocelulósica</b> .....	25
<b>4.2.1 Teor de umidade</b> .....	25
<b>4.2.2 Teor de extrativos</b> .....	25
<b>4.2.3 Teor de cinzas</b> .....	25
<b>4.2.4 Lignina Klason insolúvel e solúvel</b> .....	26
<b>4.2.5 Teor de holocelulose</b> .....	28
<b>4.2.6 Teores de celulose e hemicelulose</b> .....	29
<b>4.2.7 Metais, macro e micronutrientes</b> .....	29
<b>4.3 Pirólise e delineamento experimental</b> .....	30
<b>4.4 Análise imediata</b> .....	31
<b>4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	32
<b>4.6 Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	33
<b>4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	33
<b>4.8 Análise elementar CHNO</b> .....	33
<b>4.9 Capacidade de Retenção de Água (CRA)</b> .....	33

<b>4.10 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)</b> .....	34
<b>4.11 Teste de Lixiviação</b> .....	34
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	37
<b>5.1 Caracterização Lignocelulósica</b> .....	37
<b>5.2 Resultado do Delineamento experimental e Ensaio de pirólise</b> .....	39
<b>5.3 Análise imediata</b> .....	47
<b>5.4 Análise de infravermelho (FTIR)</b> .....	48
<b>5.5 Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	51
<b>5.6 Análise morfológica (MEV)</b> .....	53
<b>5.7 Análise elementar CHNO</b> .....	55
<b>5.8 Análise de Metais, Macro e micronutrientes</b> .....	58
<b>5.9 Teste de CRA e CTC</b> .....	60
<b>5.10 Teste de Lixiviação</b> .....	62
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	70
<b>7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	72
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	73
<b>ANEXO A</b> .....	79

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil enfrenta muitos desafios para atingir um desenvolvimento sustentável, entre eles, estão em alcançar alguns objetivos determinados pelas organizações mundiais, como por exemplo, a Agenda 2030 criada pela Organização das Nações Unidas (ONU), com objetivo de gerar um plano de ação para as pessoas, para o planeta e para a prosperidade. E também os princípios da Química Verde que lidam com a crescente preocupação com a quantidade de resíduos químicos gerados, tratamento desses resíduos e redução do impacto da atividade química ao ambiente.

A Agenda 2030 foi criada em 2015 e reúne 17 objetivos com 169 metas que se empenham em alcançar o desenvolvimento sustentável nas suas três dimensões (econômica, social e ambiental) de forma equilibrada e integrada, acabando assim com a fome e a pobreza, combatendo desigualdades, protegendo os direitos humanos e assegurando a proteção duradoura do planeta e seus recursos naturais (ONU, 2020). Já os princípios da Química Verde datam do início da década de 90 como uma nova tendência em resposta a produção de resíduos químicos. A química verde é definida como a implementação de produtos e processos para redução ou eliminação do uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e do ambiente. Apresenta um conjunto de 12 tópicos (princípios) que implementam a química verde na indústria ou instituição de ensino ou pesquisa na área de química (LENARDAO et al., 2003).

O Brasil, como grande produtor agroindustrial, tem grande influência na quantidade de resíduos produzidos e em seus impactos ao meio ambiente e saúde humana. Neste contexto, novas tecnologias estão sendo adotadas para reciclar, reutilizar, ou descartar corretamente os resíduos agroindustriais. Os objetivos 12 e 15 da agenda 2030 defendem uma gestão sustentável dos recursos naturais implementando resíduos como matéria-prima para novos produtos, combustíveis limpos, recuperação de solos, entre outros (ONU, 2020). Os princípios 4 e 7 da Química Verde sustentam a produção de um produto seguro e não tóxico e o uso de fontes renováveis de matéria-prima economicamente viável em detrimento de fontes não-renováveis (LENARDAO et al., 2003).

Entre os resíduos, podemos destacar a biomassa, definida como qualquer tipo de matéria orgânica oriunda de fontes vegetais ou animais, ou de seus processos de transformação naturais ou artificiais. Estes materiais têm em comum a origem direta ou indireta do processo de

fotossíntese, por esta razão, são formados periodicamente e sua produção não está limitada no tempo, ou seja, são renováveis. As principais biomassas produzidas no Brasil são os restos de culturas vegetais (bagaço, casca, ramas, palha e sabugo), resíduos florestais (folhas, galhos, cascas, serragem e tocos), resíduos animais (esterco e rejeitos gordurosos de abatedouros), resíduos urbanos (restos de alimentos e borra de café) e resíduos industriais (lodo de esgoto, tortas e licor negro) (CORTEZ et al., 2008).

O bagaço de maçã, é um resíduo agroindustrial que provém do processamento da maçã na produção de suco. Com a vigência das RDC nº 7 e 8 de 06 de março de 2013 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), houve uma alteração da quantidade de aditivos alimentares e seus usos na fabricação de produtos de frutas e vegetais. Assim, o suco de maçã por ser natural, ter sabor “neutro” e adocicado, disponibilidade no mercado e custo favorável ganhou frente no mercado como aditivo de bebidas. Como consequência, maior demanda de frutos e maior produção de bagaço (ANVISA, 2013; ABPM, 2019).

O bagaço de maçã é uma biomassa renovável, não tóxica, biodegradável e subutilizada pelas indústrias de processamento de maçã, podendo assim, ser utilizada como matéria-prima para novos produtos, como por exemplo, o biochar. Segundo a *International Biochar Initiative* (IBI) o biochar é um produto rico em carbono obtido quando a biomassa é decomposta termicamente sob suprimento limitado de oxigênio. Ainda segundo a IBI, o biochar é um potencializador no solo que pode reter carbono, água e nutrientes, além de aumentar a biodiversidade do solo (IBI, 2020).

Neste contexto, este trabalho utiliza o bagaço de maçã como matéria-prima para produção de biochar através do processo de pirólise lenta, através da busca de suas melhores condições de processo com a intenção de dar um destino mais “nobre” ao resíduo, valorizando-o em um novo produto com ampla faixa de aplicações e favorecendo também a sustentabilidade do ciclo de processamento da maçã. Propor por metodologia analítica de planejamento experimental a melhor condição tempo x temperatura para produção do biochar e através das análises físico-químicas do material, indicar uma melhor aplicação para o mesmo.

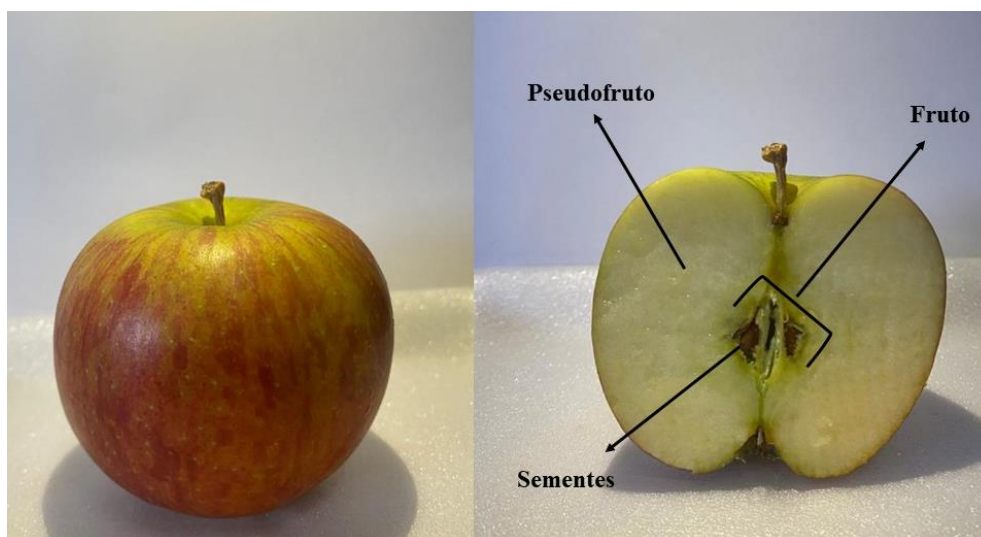


## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Maçã

A maçã (Figura 1) é o pseudofruto da macieira (*Malus domestica*), árvore da família Rosaceae, de origem asiática e de clima temperado. No mundo, seu maior produtor é a China com cerca de 44.800.000 toneladas produzidas no ano de 2018. No Brasil, está entre as 10 frutas mais produzidas por ano, com produção de 1.195.007 toneladas no ano de 2018. Ainda neste ano, foi a terceira fruta *in natura* mais consumida no país, atrás apenas da laranja e banana (FIORAVANÇO, 2013; IBGE, 2018; WAPA, 2018; KIST et. al., 2019).

**Figura 1** - Pseudofruto da macieira, a maçã.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi introduzida no Brasil pelos colonizadores europeus, e no início da década de 60 deixou de ser cultivada apenas em pomares domésticos e passou a ser cultivada em pomares comerciais. A produção brasileira de maçã concentra-se especialmente nos três estados da região Sul, com destaque para os polos de Vacaria, Rio Grande do Sul, Fraiburgo e São Joaquim, em Santa Catarina, e Palmas, no Paraná. Porém também é produzida em outros estados como São Paulo, Minas Gerais, Ceará e no Vale do São Francisco (região fronteira entre Bahia e Pernambuco) (FIORAVANÇO, 2013).

Existem diversas variedades de maçãs, porém as mais cultivadas no Brasil são as variedades “Gala” e “Fuji”, devido a serem mais doces, com baixa acidez, firmes, suculentas, crocantes e com casca vermelha, são preferidas pelos consumidores brasileiros. De tudo que é

produzido em território nacional, cerca de 20 a 30 % é destinado para a exportação, logo os 70 a 80% dos frutos restantes são destinados ao consumo *in natura* ou para produção de outros alimentos como: sucos, néctares, refrescos, vinagre, sidra e doces (FIORAVANÇO, 2013; ABPM, 2019).

Segundo a Associação Brasileira de Produtores de Maçã (ABPM), cerca de 20 a 25% da safra brasileira de maçã é destinada à produção de sucos e este número deve aumentar nos próximos anos, porque com as mudanças nas legislações, há uma exigência de maior presença de produtos naturais do que artificiais nas bebidas, assim o suco de maçã ganhou espaço por ser mais neutro, acessível e não alterar as propriedades organolépticas (KIST et. al., 2019; ABPM, 2019).

No entanto, com o aumento da produção de suco de maçã, também há aumento da quantidade de resíduos produzidos na moagem e prensagem do fruto. No processamento da maçã, estima-se um rendimento entre 60% e 70% em suco, isto se deve à dependência do rendimento ao estágio de maturação das maçãs, visto que, em um fruto maduro ocorre o amolecimento dos tecidos, que influencia na textura e limita a vida útil pós-colheita. Diante disso, quanto mais avançado o estágio de maturação, menor será o rendimento obtido na produção de suco (KOLNIAK-OSTEK et al., 2014; LAZZAROTTO, 2016).

Os 30-40% de resíduos restantes são chamados de bagaço (Figura 2), é um produto úmido e quando seco é constituído de casca e polpa (94,5%), sementes (4,4%) e os centros (1,1%). No Brasil, o bagaço de maçã é dispensado no solo como adubo orgânico, utilizado como ração animal ou mesmo descartado devido a sua rápida oxidação e fermentação. Neste contexto, as indústrias procuram secar o bagaço, aumentando sua vida útil, e destinando-o a áreas mais rentáveis (KENNEDY et al., 1999; LAZZAROTTO, 2016; ABPM, 2019).

**Figura 2** - Bagaço úmido de maçã.



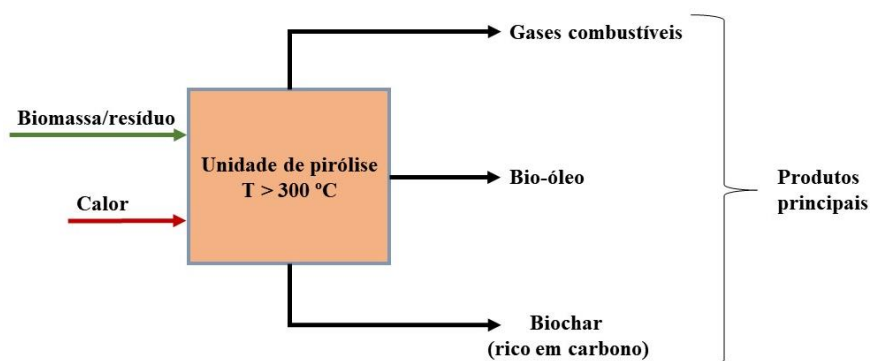
Fonte: Elaborada pelo autor.

A literatura demonstra que o bagaço de maçã pode ser valorizado como resíduo agroindustrial seja por questões ambientais ou pela procura de novas matérias-primas. Entre essas aplicações destacam-se a alimentação animal, modificação e/ou incorporação em alimentos, produção de etanol, butanol e acetona, biogás, pectinas e carvão vegetal (ALARCON-ROJO et al., 2019; FERNANDES et al., 2019; QING et al., 2019; LUO et al., 2019; ZHANG et al., 2019; KUZNIA et al., 2019; LYU et al., 2020).

## **2.2. Pirólise**

A pirólise de biomassas é considerada um processo de conversão termoquímico, onde a biomassa é aquecida em temperaturas superiores a 400 °C, sob presença parcial ou ausência completa de oxigênio e tendo três principais produtos: carvão ou biochar (sólido), bio-óleo (líquido) e gases de síntese (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) como pode ser observado no esquema da Figura 3 (LAIRD et al., 2009; ELKHALIFA et al., 2019).

**Figura 3** - Esquema típico de um processo de pirólise.



Fonte: adaptado de ELKHALIFA et al., 2019

O processo de pirólise pode ser classificado de acordo com os parâmetros e condições do processo, mas os mais comuns e usados são a pirólise rápida e a pirólise lenta. A pirólise rápida envolve aquecer a biomassa em temperaturas altas (800-1300 °C), com taxas de aquecimento que podem variar de 10 – 200 °C.min<sup>-1</sup> por um curto espaço de tempo (1-10 segundos). A pirólise rápida é utilizada predominantemente para se obter bio-óleo, expondo a biomassa a uma temperatura suficientemente alta para causar o craqueamento térmico e tempos baixos desfavorecendo a produção de carvão e gases. A pirólise lenta de biomassa usa temperaturas entre 400-500 °C e taxas de aquecimento de 5 – 50 °C.min<sup>-1</sup> por tempos de 5 a 30 minutos. As temperaturas médias somadas ao maior tempo de tratamento beneficiam a produção de carvão sólido rico em carbono, no entanto, bio-óleo e gases também são produzidos, mas em menores quantidades (TRIPATHI et al., 2016; ELKHALIFA et al., 2019; KIM et al., 2020)

Os parâmetros tempo, temperatura e quantidade de oxigênio disponível no meio influenciam o tipo de produto obtido e sua quantidade, como pode ser visto na Tabela 1.

**Tabela 1** - Rendimento de diferentes tipos de pirólise de madeira (base seca).

Processo	Características	Líquido	Sólido	Gás
Pirólise rápida	Altas temperaturas (>600°C), curto tempo de residência (segundos)	75%	12%	13%
Pirólise lenta	Médias temperaturas (300- 500 °C), maior tempo de residência (minutos ou horas)	30%	35%	35%

Gaseificação	Altas temperaturas (900 °C), longos tempos de residência	5%	10%	85%
--------------	---	----	-----	-----

Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2012.

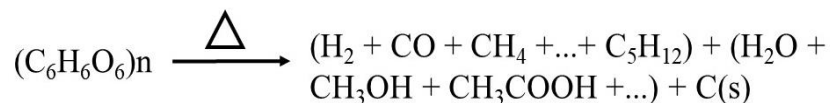
Na pirólise da maioria da matéria orgânica, os produtos são formados a partir da combinação do craqueamento térmico e reações de condensação (KIM et al., 2020). Quase qualquer forma de matéria orgânica pode ser utilizada como matéria-prima para a pirólise, isto inclui, resíduos urbanos, agroindustriais, florestais, animal e de tratamento de esgoto. As altas temperaturas do processo neutralizam qualquer toxina orgânica e patógenos presentes na matéria-prima. Além disso a composição química dos resíduos tem grande influência sob a qualidade e rendimento dos produtos (LAIRD et al., 2009).

Em resíduos lignocelulósicos a pirólise costuma produzir bio-óleos contendo água, ácidos orgânicos e alguns hidrocarbonetos, o rendimento de bio-óleo pode ser influenciado pela quantidade de lignina e cinzas contidas na matéria lignocelulósico, enquanto resíduos com alto teor de carbono e oxigênio, como madeira, são mais adequados para a produção de biochar (LAIRD et al., 2009 e TRIPATHI et al., 2016).

Durante a etapa primária da pirólise, a biomassa é quebrada e desvolatilizada em seus principais constituintes pelo efeito do aquecimento. Diferentes grupos carboxila, carbonila e hidroxila também são formados na etapa primária da pirólise. O processo de desvolatilização envolve a desidratação, descarboxilação e desidrogenação. Após completo a etapa primária, começa a etapa secundária, que é o principal processo, onde ocorre o craqueamento de compostos de maior massa molecular, convertendo-os em carvão e gases como CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>. Algumas biomoléculas volatilizadas podem passar por reação de condensação e voltar para a fase aquosa (bio-óleo) (TRIPATHI et al., 2016).

A Figura 4, representa uma reação genérica de pirólise, onde a primeira parte dos produtos representa os produtos gasosos, a segunda parte os produtos líquidos e a terceira, o produto sólido.

**Figura 4** – Representação de uma reação genérica de pirólise.



Fonte: Adaptado de TRIPATHI et al., 2016.

Devida a ampla gama de produtos que podem ser obtidos através da reação, muito interesse vem sendo gerado na pirólise para produção de biochar de várias fontes de biomassas, incluindo resíduos de comida (ELKHALIFA et al., 2019 e KIM et al., 2020), macaúba (GUILHEN et al., 2017), palmeira típica do Brasil, cana-de-açúcar (PIRES et al., 2018), resíduo de maçã (ZHANG et al., 2019), palha e casca de arroz e lascas de madeira de carvalho e macieira (JINDO et al., 2014).

### 2.3. Biochar e suas aplicações

Segundo a *European Biochar Foundation* (EBC), o biochar ou biocarvão (Figura 5) é uma substância heterogênea rica em carbono aromático e minerais. É produzido por pirólise de biomassa obtida de forma sustentável em condições controladas com tecnologia limpa e é usado para qualquer finalidade que não envolva sua rápida mineralização em CO<sub>2</sub> e pode eventualmente se tornar um aperfeiçoador para o solo (EBC, 2019).

**Figura 5** - Exemplos de biochar obtido de distintas fontes por pirólise e carbonização hidrotermal (HTC).

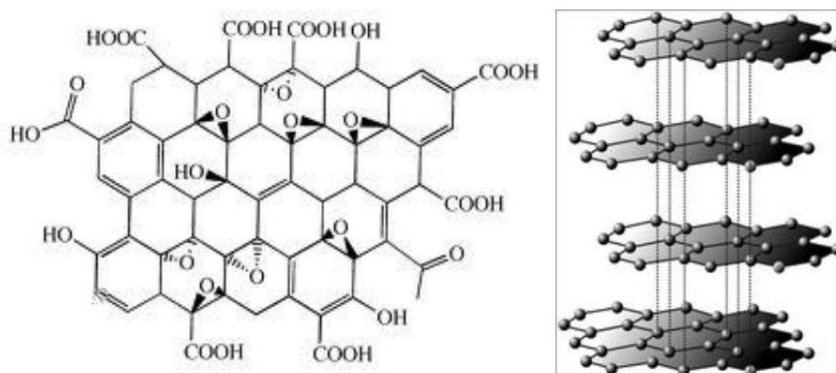


Fonte: Adaptado de MILIOTTI et al., 2018.

A estrutura química do biochar está intimamente ligada às condições do processo de pirólise (tempo, temperatura e quantidade de oxigênio disponível) e também com a composição da biomassa utilizada. A biomassa é constituída de diferentes componentes químicos que variam conforme o tipo de biomassa e região onde foi obtida, sendo assim, diversas reações químicas ocorrem durante a pirólise.

Num primeiro momento, sob baixas temperaturas, a biomassa perde apenas água e componentes voláteis. À medida que a temperatura aumenta, reações de degradação e recombinação começam a ocorrer e quem protagoniza estas reações são os radicais livres. O resultado é uma estrutura carbônica aromática funcionalizada (Figura 6), porém conforme a temperatura do processo aumenta, a estrutura do biochar vai se aproximando à do grafite, cadeia carbônica aromática pouco funcionalizada com baixas razões O/C e H/C que lhe conferem alta estabilidade química e resistência à degradação (MAIA, 2010).

**Figura 6** - Estrutura funcionalizada do biochar (esquerda) e do grafite (direita).



Fonte: Adaptado de MAIA, 2010.

Durante o processo de formação do biochar, a quebra e rearranjo das ligações químicas dão origem aos mais diversos grupos funcionais, como cetona ( $-C=O$ ), éster ( $-COOR$ ), hidroxila ( $-OH$ ), amina ( $-NH_2$ ) e ácido carboxílico ( $-COOH$ ). Esses grupos funcionais presentes no biochar, conferem-lhe a capacidade de interagir com diversas substâncias químicas e resultam em áreas com propriedades básicas ou ácidas e hidrofílicas ou hidrofóbicas.

As propriedades físico-químicas do biochar proporcionam a capacidade de aplicá-lo em diversas áreas, principalmente na adsorção, catálise e condicionamento do solo. Na adsorção, o biochar atua utilizando sua área superficial, estrutura porosa e grupos funcionais para adsorver uma grande variedade de poluentes, entre eles podemos citar os metais como Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cádmio (Cd) e Zinco (Zn) (CHA et al., 2016). Guilhen e colaboradores (2017)

produziram biochar a partir do endocarpo do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*) sob condições de pirólise de 250 °C, 1 hora de residência, 5 °C.min<sup>-1</sup> de taxa de aquecimento e atmosfera inerte de argônio com fluxo de 40 mL.min<sup>-1</sup>. O biochar obtido foi adicionado à uma solução contendo 1000 mg.L<sup>-1</sup> de urânio VI (U<sup>6+</sup>), o conjunto foi agitado à 120 rpm por 24 horas em temperatura ambiente (25 °C) e após isso verificou-se 86% de remoção de urânio da solução.

Na catálise, o biochar atua como catalisador heterogêneo, sua estrutura contém sítios ativos por onde ocorre a difusão das moléculas reagentes e por consequência a reação química. Os sítios ativos podem ser escolhidos conforme o tipo de ativação realizada no biochar, sendo as principais ativações realizadas com ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl e ácidos orgânicos), bases (NaOH, KOH e NH<sub>3</sub>), sais (ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e métodos físicos (vapor, temperatura). A literatura indica a utilização do biochar como catalisador heterogêneo em reações de conversão de alcatrão em gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), transesterificação e esterificação de óleos vegetais e gorduras animais em biodiesel, redução catalítica seletiva (conversão de óxidos de nitrogênio NO<sub>x</sub> em N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) e como suporte para impregnação de óxidos e sais com atividade catalítica (CHA et al., 2016).

Por último, o biochar possui grande aplicação voltada para o condicionamento do solo (melhora das propriedades físico-químicas) e fornece nutrientes para o desenvolvimento vegetal. O biochar possui grupos funcionais e sais (carbonatos e bicarbonatos) que reagem com os íons H<sup>+</sup> contidos no solo reduzindo sua concentração e aumentando o pH do solo. O biochar também atua sobre a capacidade de troca catiônica (CTC), a CTC de um solo representa a quantidade total de cátions retidos à superfície desse material em condição permutável (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>). Solos com baixa CTC tendem a perder cátions por lixiviação, ou seja, perda de nutrientes e se tornam solos pobres, e o biochar auxilia no aumento da CTC e consequente recuperação do solo.

A quantidade de água que é retida no solo (capacidade de retenção de água – CRA), também é um grande fator para que haja vida nesse solo, o percurso natural da água no solo é escoar por gravidade até camadas inferiores e chegar nos lençóis freáticos. Entretanto a velocidade com que a água escoar no solo modifica o tipo de interação que ela terá com o que há a sua volta, por exemplo, solos arenosos (rico em areia) possuem textura leve por onde a água percorre com maior velocidade, lixiviando os nutrientes, por isso esse tipo de solo é pobre em nutrientes. Solos argilosos (rico em argila) possuem textura pesada e retém maiores



quantidades de água (água escoar lentamente) ficando encharcado após chuva e compactado e menor arejado quando seco. Assim o biochar, após incorporação no solo, modifica a CRA e consegue atender a necessidade de correção da textura do solo para que a água percorra suas camadas de forma adequada sem perdas excessivas de nutrientes e numa velocidade adequada para que microfauna e flora possam tirar proveito dessa interação.

O biochar também possui concentrações consideráveis de macro e micronutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) que são liberadas no solo e utilizados por microrganismos e plantas em suas atividades metabólicas (CHA et al., 2016).

### **3.OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é desenvolver um biochar a partir do resíduo de maçã através do processo de pirólise lenta e avaliar as prováveis aplicações desse produto.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos são:

- i. Caracterizar o resíduo de maçã quanto ao conteúdo lignocelulósico e de metais, macro e micronutrientes;
- ii. Otimizar os parâmetros de processo: a temperatura (°C) e tempo (min) da reação de pirólise através de um planejamento composto central tendo como variável resposta o teor de carbono fixo (%);
- iii. Avaliar o resíduo de maçã e biochar quanto aos grupos funcionais presentes, características térmicas, morfologia e análise elementar.
- iv. Avaliar os teores de matéria volátil, carbono fixo e cinzas no resíduo de maçã e biochar.
- v. Avaliar o biochar quanto ao conteúdo de metais, macro e micronutrientes;
- vi. Avaliar o resíduo de maçã e biochar quanto as propriedades de absorção de água e troca catiônica;
- vii. Avaliar o resíduo de maçã e biochar quanto a classificação como condicionador de solo.
- viii. Avaliar a o resíduo de maçã e biochar como condicionadores de solo em teste de lixiviação de nutrientes;

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparo da matéria-prima

O resíduo de maçã (Figura 7) foi fornecido pelo Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), foi seco a 65 °C em estufa Jeio Tech (modelo OF-02G) por 24 horas.

**Figura 7** - Resíduo de maçã seco.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O resíduo seco foi peneirado em agitador eletromagnético de peneiras Bertel (modelo VP-01) selecionando granulometria entre 32 e 60 mesh (0,50 - 0,250 mm) (Figura 8).

**Figura 8** - Resíduo de maçã seco e peneirado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 4.2 Caracterização lignocelulósica

O resíduo seco e peneirado foi caracterizado quanto a composição lignocelulósica (extrativos, lignina, celulose, hemicelulose e holocelulose), umidade e cinzas seguindo a metodologia adaptada da Embrapa Algodão (MORAIS, 2010). Todas análises foram realizadas em triplicata, a média e o desvio padrão dos resultados foram calculados.

### 4.2.1 Teor de umidade

Pesou-se 1,0 g (com precisão de 0,01 g) de amostra em balança analisador de umidade Ohaus (modelo MB27). A análise foi conduzida à 105 °C com tempo calculado pelo próprio equipamento e o resultado expresso em porcentagem de umidade (%).

### 4.2.2 Teor de extrativos

Pesou-se em balança Shimadzu (modelo AY220) 1,0 g de amostra (com precisão de 0,001 g) e foi submetida a uma extração em um extrator soxhlet utilizando-se 300,0 mL de uma mistura de ciclohexano e etanol (2:1) por um período de 8 horas e posteriormente, com 300,0 mL de etanol por mais 8 horas. Após esse período, o resíduo foi seco em estufa a 105 °C por 12 horas. O teor de extrativos foi determinado com base na diferença em massa da amostra seca antes e depois do processo de extração.

$$\text{Teor de Extrativos (\%)} = \left( \frac{m_a - m_d}{m_a} \right) \times 100 \quad \text{eq. (1)}$$

Onde:

$m_a$  = a massa(g) de amostra antes da extração.

$m_d$  = a massa (g) de amostra seca após a extração.

### 4.2.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado pelo teor de resíduos resultantes da queima completa do resíduo de maçã conforme norma TAPPI T211 om-93 modificada. Cerca de 1,0 g de bagaço (com precisão de 0,001 g) é adicionado em um cadinho de porcelana de massa conhecida. Este cadinho foi levado em mufla marca Zezimaq (modelo 2000-C), a uma temperatura de 800°C por um período de 2 horas. Posteriormente, o sistema (cadinho e amostra calcinada) foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado. O teor de cinzas foi determinado considerando a percentagem de massa do resíduo (após calcinação) com relação à massa inicial de amostra seca, segundo a equação 2.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \left( \frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{eq. (2)}$$

Onde,

$m_f$  = a massa (g) final (após a calcinação).

$m_i$  = a massa (g) inicial de amostra livre de umidade.

#### 4.2.4 Lignina Klason insolúvel e solúvel

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi realizada seguindo a norma TAPPI T222 om-98 modificada. Pesou-se cerca de 1,0 g (com precisão de 0,001 g) de amostra seca e transferiu-se para um almofariz com 15,0 mL de ácido sulfúrico 72% ( $d=1,6389$  g/mL). Esta mistura foi macerada cuidadosamente até obter-se um máximo de desfibramento e deixou-se a reação prosseguir por 2 horas. Após esse período, transferiu-se a mistura para um balão de 1 L, completou-se o volume até 0,560 L com água destilada e aqueceu-se sob refluxo por 4 horas.

Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de vidro sinterizado nº 4, previamente seco a 105 °C e tarado. O filtrado foi armazenado para análise de lignina Klason solúvel por espectroscopia na região do ultravioleta. Secou-se o funil com a lignina insolúvel em estufa a 105° ± 5 °C por 12 horas. Resfriou-se em dessecador até obtenção de massa constante e pesou-se. A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada pela equação 3.

$$\text{Teor de Lignina insolúvel (\%)} = \left( \frac{m_{LK}}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{eq. (3)}$$

Onde:

$m_{LK}$  = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca.

$m_i$  = a massa (g) inicial de amostra livre de umidade.

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi analisada através da espectroscopia na região do ultravioleta de acordo a norma TAPPI T13M-54 modificada. As soluções para as análises foram preparadas tomando o filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até concentração final de ácido sulfúrico de 0,05 mol/L. Preparou-se uma solução de referência, a partir do ácido sulfúrico 72%, de concentração de 0,05 mol/L. Foram feitas medidas de absorvância do filtrado nos comprimentos de onda de 280 nm e 215 nm em espectrofotômetro UV-2101 PC, marca Shimadzu. A concentração (g/L) de lignina Klason solúvel foi calculada pela seguinte equação 4.

$$C \text{ (g/L)} = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad \text{eq. (4)}$$

Onde:

C (g/L) = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido.

$A_{215}$  = valor da absorvância a 215nm.

$A_{280}$  = valor da absorvância a 280nm.

A equação 4 aplica os princípios da lei de Lambert-Beer. Os dois valores de absorvância refletem a necessidade de se fazer uma correção para os compostos de furfural gerados durante a hidrólise, que interferem na medida do teor de lignina Klason solúvel. A absorvância em 280 nm é uma correção para os compostos de furfural e a em 215 nm é uma medida da concentração de lignina solúvel, como mostram as equações A e B respectivamente:

$$A_{280} + 0,68 \text{ CD} + 18 \text{ CL} \quad (\text{A})$$

$$A_{215} + 0,15 \text{ CD} + 70 \text{ CL} \quad (\text{B})$$

Onde:

$A_{280}$  = valor da absorvância a 280 nm

$A_{215}$  = valor da absorvância a 215 nm

CD = concentração dos carboidratos (g. L<sup>-1</sup>)

CL= concentração da lignina solúvel (g. L<sup>-1</sup>)

Os valores de 0,68 e 0,15 são as absorptividades molares dos produtos de degradação dos carboidratos em 280 nm e 215 nm, respectivamente, e os valores 18 e 70 são as absorptividades molares da lignina solúvel em 280 nm e 215 nm, respectivamente. Os valores dos constituintes presentes na biomassa foram corrigidos em relação ao volume e diluição para a realização da caracterização de lignina Klason insolúvel e solúvel.

#### 4.2.5 Teor de holocelulose

O procedimento para obtenção da holocelulose foi realizado pelo método do clorito ácido como descrito por Browning (BROWNING, 1967). Uma massa de 5,0 g (com precisão de 0,001 g) de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL com 100,0 mL de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, a 75 °C e a ele foram adicionados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g (com precisão de 0,001 g) de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o erlenmeyer para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g (com precisão de 0,001 g) de clorito de sódio. Esse processo foi feito em triplicata.

A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado n° 2, previamente seco e tarado, e lavada com água destilada a 5° C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa a 105 ± 3 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose. O percentual de holocelulose foi calculado pela relação entre a massa de holocelulose obtida e a massa inicial da amostra.

$$\text{Teor de Holocelulose (\%)} = \left( \frac{m_{HS}}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{eq. (5)}$$

Onde:

$m_{HS}$  = massa (g) de holocelulose seca.

$m_i$  = a massa (g) inicial de amostra livre de umidade.

#### 4.2.6 Teores de celulose e hemicelulose

Transferiu-se 1,0 g de holocelulose (com precisão de 0,001 g) seca para um erlenmeyer de 100 mL, adicionou-se 15,0 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 17,5 % (m/v). O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 10 minutos. Foi adicionada à mistura 40 mL de água destilada e foi filtrada em funil de vidro sinterizado n° 2.

O resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro e foi seco a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  por 6 horas, e pesado. O conteúdo de celulose foi determinado como a percentagem da massa de resíduo em relação à massa inicial de amostra seca, levando em consideração o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

$$\text{Teor de celulose}(\%) = \left( \frac{m_{CS}}{m_{HI}} \right) \times 100 \quad \text{eq. (6)}$$

Onde:

$m_{CS}$  = massa (g) de celulose seca.

$m_{HI}$  = massa (g) de holocelulose inicial seca.

O conteúdo de hemiceluloses foi determinado como a percentagem da diferença entre os teores de holocelulose e celulose em relação à massa inicial de amostra seca, considerando o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

$$\text{Teor de hemicelulose} (\%) = TH - TCE \quad \text{eq. (7)}$$

Onde,

TH = teor de holocelulose (%)

TCE = Teor de celulose (%)

#### 4.2.7 Metais, macro e micronutrientes

Os elementos Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cádmio (Cd), Alumínio (Al), Bário (Ba), Potássio (K), Cálcio (Ca), Molibdênio (Mo), Magnésio (Mg), Sódio (Na), Vanádio (V) e Fósforo (P) foram determinados



no resíduo de maçã e biochar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) em aparelho de marca Agilent Technologies modelo 5100, a análise foi realizada em quadruplicata e a média e o desvio padrão foram calculados.

### 4.3 Pirólise e delineamento experimental

Para reação de pirólise, pesou-se 1,0 g (com precisão de 0,001 g) de resíduo de maçã (seco e com granulometria selecionada) em cadinho de porcelana de massa conhecida e conduziu-o ao forno EDG (modelo: 3000). O forno foi aquecido até temperatura de trabalho sob taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e o cadinho contendo a amostra só foi colocado no forno quando o mesmo atingiu a temperatura de trabalho. O efeito da aplicação de diferentes temperaturas (X1) e tempos (X2) de pirólise foram estudados através de um planejamento composto central (PCC) 2<sup>2</sup>, contendo 5 pontos centrais e 4 axiais. As Tabelas 2 e 3 mostram o delineamento adotado.

**Tabela 2** - Níveis codificados e reais das variáveis independentes.

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
X1 (Temperatura em °C)	138	200	350	500	562
X2 (Tempo em minutos)	48	60	90	120	132

O valor de  $\alpha$  foi calculado em função do número de variáveis independentes ( $n=2$ ) através da equação 8:

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = 1,41 \quad \text{eq. (8)}$$

As faixas de variação entre o limite inferior e superior de cada variável independente foram estabelecidas de acordo com os dados de tempo e temperatura mais comumente utilizados na literatura sobre pirólise de resíduos agroindustriais (JINDO et al., 2014; GUILHEN et al., 2017 e PIRES et al., 2018).

**Tabela 3** - Quadro de ensaios do planejamento composto central.

X1 (Temperatura °C)	X2 (Tempo min)	Corrida
500	60	1

350	90	2 (C)
350	48	3
562	90	4
500	120	5
350	90	6 (C)
350	132	7
350	90	8 (C)
138	90	9
350	90	10 (C)
200	60	11
350	90	12 (C)
200	120	13

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como resposta ao planejamento, a variável dependente foi o teor de carbono fixo (Y1). Os resultados foram analisados por meio do software *Statistica*® 10.0, sendo utilizada uma análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição ou não do modelo matemático.

O rendimento gravimétrico foi determinado como a percentagem da massa após pirólise em relação à massa inicial de amostra seca, segundo a equação 9:

$$\text{Rendimento gravimétrico (\%)} = \left( \frac{m_d}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{eq. (9)}$$

Onde:

$m_d$  = massa (g) após pirólise.

$m_i$  = massa (g) inicial seca.

#### 4.4 Análise imediata

Foi realizado a análise imediata do resíduo de maçã e do biochar produzido. Esta análise abrange a determinação das seguintes características: matéria volátil, cinzas e carbono fixo. Todas análises foram realizadas em triplicata, a média e o desvio padrão dos resultados foram calculados.

O teor de matéria volátil foi determinado segundo a norma NBR 8290 (MB1892), onde pesou-se 1,0 g (com precisão de 0,001 g) de amostra, isenta de umidade, em um cadinho de porcelana de massa conhecida. O cadinho com a amostra foi colocado sobre a porta da mufla previamente aquecida a  $980 \pm 10$  °C por 3 minutos. Após este tempo, o cadinho com a amostra foi colocado no centro da mufla por 7 minutos com porta fechada. Depois, foi retirado, deixado em dessecador até temperatura ambiente e pesado em balança. O teor de matéria volátil foi calculado segundo a equação 10:

$$\text{Teor de Matéria volátil (\%)} = \left( \frac{(m_d - m_c)}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{eq. (10)}$$

Onde:

$m_d$  = massa (g) após queima.

$m_c$  = massa (g) inicial do cadinho.

$m_i$  = massa (g) inicial seca.

Em seguida o cadinho contendo a amostra queimada foi levado novamente à mufla para determinação do teor de cinzas segundo item 4.2.3. O teor de carbono fixo foi determinado segundo a equação 11:

$$\text{Teor de Carbono fixo (\%)} = 100 - (TMV + TC) \quad \text{eq. (11)}$$

Onde:

TMV = teor de matéria volátil (%).

TC = teor de cinzas (%).

#### 4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do resíduo de maçã e biochar foram realizados em espectrômetro FTIR Cary 630 da Agilent acoplado ao acessório ATR. Os espectros de transmitância, foram obtidos no intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras.

#### **4.6 Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica do resíduo de maçã e biochar produzidos foram avaliadas com auxílio de um analisador termogravimétrico TA Instruments Série Discovery (modelo TGA 55). As amostras com massa aproximada de 10 mg foram colocadas em um porta amostra de platina e aquecidas de 25 até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>. A atmosfera oxidativa foi escolhida para este experimento, para se avaliar melhor a reação de pirólise do resíduo de maçã.

#### **4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Esta técnica foi utilizada para avaliar a morfologia do resíduo de maçã e biochar produzido por pirólise. As amostras foram fixadas em porta amostra contendo fita de carbono e revestidas com camada de ouro de 10 nm de espessura e, em seguida observadas com tensão de aceleração de 5 kV. A análise foi conduzida em microscópio marca TESCAN, modelo VEGA3.

#### **4.8 Análise elementar CHNO**

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio do resíduo de maçã e biochar. A análise foi conduzida em analisador elementar CHNSO Perkin Elmer 2400 empregando-se entre 1 e 2 mg de amostra.

#### **4.9 Capacidade de Retenção de Água (CRA)**

O resíduo de maçã e biochar foram testados quanto a capacidade de retenção de água, para isso 1,0 g (com precisão de 0,001 g) de amostra foi pesada em um erlenmeyer de 250 mL, ao conjunto foi adicionado 100 mL de água destilada e foi colocado sob agitação em Shaker Dupla Ação, marca Marconi (modelo MA 570) por 24 horas. Após decorrido o tempo, o sistema foi filtrado sob vácuo e a massa de material úmido foi pesada em balança analítica (WU; LIU,

2008). A análise foi realizada em triplicata e a média e o desvio padrão foram calculados. A CRA foi calculada segundo a equação 12 abaixo:

$$CRA (g/g) = \frac{M - M_o}{M_o} \quad \text{eq. (12)}$$

Onde:

M = Massa do material úmido (g).

Mo = Massa inicial (g).

#### **4.10 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)**

A determinação da CTC foi conduzida segundo o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (MAPA, 2014) e se fundamenta na ocupação dos sítios ativos do material com íons hidrogênio, deslocamento dos íons adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado. A CTC foi calculada e expressa em  $\text{mmol.c.kg}^{-1}$ . A análise foi realizada em triplicata e a média e o desvio padrão foram calculados. Esta metodologia foi adotada, porque é o método oficial desenvolvido pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) para análise de fertilizantes, corretivos e condicionadores de solo.

#### **4.11 Teste de Lixiviação**

O teste de lixiviação foi conduzido baseado na metodologia de VILELA, 2017. Para isso, foram montadas colunas de 20 cm de altura a partir de garrafas PET de 1,5 L devidamente higienizadas e cortadas. Na parte inferior da coluna foi adicionado lã de vidro e um pedaço de manta de bidim para impedir a perda de solo e servir de filtro. As colunas foram preenchidas com solo (latossolo vermelho) obtido no município de Itumbiara – Goiás, na região urbana, sob coordenadas de latitude: -18.410767 e longitude: -49.204646, o solo foi homogeneizado e seco em estufa Jeio Tech, modelo OF-02G à 105 °C por 24 horas. Em cada coluna foram adicionados solo misturado e homogeneizado ao resíduo de maçã e biochar em proporções descritas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Quadro de ensaios do teste de lixiviação.**

Teste	Tipo de condicionador	% condicionador (m/m)
Controle	-	-
1	Resíduo de maçã	0,5
2	Resíduo de maçã	1,0
3	Resíduo de maçã	1,5
4	Biochar 350 °C/85 min	0,5
5	Biochar 350 °C/85 min	1,0
6	Biochar 350 °C/85 min	1,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 9 é apresentado o sistema de colunas devidamente montado para o início do teste de lixiviação. Cada coluna possui um béquer de 100 mL para coleta do extrato aquoso lixiviado durante o experimento.

**Figura 9 - Sistema de colunas.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram adicionados a superfície do solo nas colunas (Figura 10), nutrientes que apresentam elevada mobilidade no perfil de solo, de modo a permitir a avaliação se o uso do biochar no solo melhora o potencial de retenção de nutrientes e diminui a lixiviação dos mesmos. Foram utilizados:

- Cloreto de cálcio di-hidratado:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (27% em massa de Ca);
- Cloreto de potássio:  $\text{KCl}$  (52% em massa de K);

- Sulfato de zinco hepta-hidratado:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (22% em massa de Zn).

**Figura 10** - Sais de cálcio, potássio e zinco adicionados no topo da coluna.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os nutrientes foram utilizados em proporções reais as utilizadas em cultura de feijão, sendo 172 kg/ha de  $\text{K}_2\text{O}$ , 200 kg/ha de  $\text{CaSO}_4$  e 2 kg/ha de Zn. Para obtenção do extrato lixiviado, foi simulado um processo de 500 mm de chuva durante um período de 12 semanas. Para tal, foram adicionados 70 mL de água deionizada em cada coluna diariamente.

Os extratos foram coletados diariamente e armazenados em freezer até finalização de um ciclo de 7 dias, onde foram realizadas determinações de cálcio, potássio e zinco. Após isso, iniciou-se um novo ciclo de extração e análises até a finalização de 12 semanas. A determinação de potássio (K), cálcio (Ca) e zinco (Zn) foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) em aparelho de marca Agilent Technologies modelo 5100, a análise foi realizada em quadruplicata e o desvio padrão foi calculado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização Lignocelulósica

Os dados de caracterização lignocelulósica, metais, macro e micronutrientes do resíduo de maçã encontra-se na Tabela 5 e os valores obtidos foram comparados com outros estudos feitos utilizando resíduos de maçã. O trabalho de KENNEDY, 1999 traz uma revisão de vários autores, sobre o uso e composição do bagaço de maçã, por isso os resultados foram retratos na Tabela em faixas de valor. COLLINS-MARTÍNEZ et. al., 2014 trabalhou com bagaço de maçã (tamanho de partícula: 0,15 mm) para estudo termogravimétrico da cinética de pirólise do resíduo e HIJOSA-VALSERO et. al., 2017 trabalhou com bagaço de maçã (tamanho de partícula: 0,5-1,0 mm) obtido de indústria agrícola para produção de biobutanol.

**Tabela 5** - Caracterização dos componentes do resíduo de maçã em comparação à outras literaturas.

<b>Parâmetro</b>	<b>Resíduo de Maçã</b>	<b>Kennedy, 1999</b>	<b>Collins-Martínez et al., 2014</b>	<b>Hijosa-Valsero et al., 2017</b>
Umidade (%)	5,9 ± 0,1	-	8,87	6,56
Extrativos (%)	33,4 ± 1,5	-	-	-
Cinzas (%)	2,3 ± 0,1	1,3-6,2	3,40	1,31
Lignina Klason (%)	27,1 ± 5,9	6,4-19,1	24,72	18,50
Lignina solúvel (%)	0,18 ± 0,03	-	-	-
Holocelulose (%)	50,7 ± 0,6	-	75,26	35,97
Celulose (%)	30,1 ± 0,4	12,0-23,2	47,49	21,22
Hemicelulose (%)	20,6 ± 0,3	5,0-6,0	27,77	14,75
P (mg/kg)	342 ± 3	100-1400	-	-
K (mg/kg)	5.063 ± 190	5.000-8.100	2.628,2	-
Ca (mg/kg)	41,8 ± 15	600-2600	683,4	-
Mo (mg/kg)	0,08 ± 0,01	-	-	-
Cu (mg/kg)	0,15 ± 0,1	1,8-6,0	2.890,0	-
Mn (mg/kg)	3,6 ± 0,2	0,7-2,0	3.481,6	-
Zn (mg/kg)	0,3 ± 0,1	1,3-8,0	285,6	-
Fe (mg/kg)	0,5 ± 0,1	36-67	119,0	-



Al (mg/kg)	84,96 ± 9	30,0	173,4	-
Cr (mg/kg)	1,6 ± 0,2	-	272,0	-
Pb (mg/kg)	0,03 ± 0,01	-	-	-
Ni (mg/kg)	0,07 ± 0,04	-	-	-
Cd (mg/kg)	0,012 ± 0,001	-	-	-
Ba (mg/kg)	0,29 ± 0,04	-	12.835,0	-
Mg (mg/kg)	3,2 ± 2	500-700	523,6	-
Na (mg/kg)	98,7 ± 4	25-400	78,2	-
V (mg/kg)	0,025 ± 0,004	-	190,4	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando os valores do conteúdo lignocelulósico, metais e nutrientes obtidos neste estudo em comparação aos de outras literaturas é possível notar que os valores variam significativamente entre as amostras. Isto ocorre devido a três principais fatores, são eles: a variedade ou tipo da maçã, localização geográfica da produção e condições do cultivo. Existem pelo menos 4 variedades principais de maçãs e são elas: Gala, Fuji, Verde e Argentina (*Red Delicious*), cada qual com suas características próprias nutricionais, de coloração, teor de água e conteúdo lignocelulósico.

A localização geográfica é outro parâmetro importante a se considerar, pois a quantidade de luz, regime de chuvas, altitude e temperaturas (componentes do clima) ao qual a plantação vai ser submetida vai influenciar nos parâmetros do fruto e conseqüentemente no resíduo gerado. Por último, as condições de cultivo são aquelas proporcionadas pelo agricultor para o crescimento saudável da planta e influenciaram também nas características do resíduo. Entre as condições de cultivo podemos citar a disponibilidade de nutrientes (adubação) e água (irrigação), manutenção das árvores (poda), controle de pragas e doenças (aplicação de inseticidas e fungicidas).

O conteúdo de umidade do resíduo de maçã se mostrou menor do que outras literaturas e em valor inferior à 10%, o que contribui para a reação de pirólise, visto que biomassas com altos teores de umidade gastam mais energia em etapa anterior de secagem. O conteúdo de extrativos remete a várias moléculas capazes de serem extraídas na presença de solventes polares e apolares, entre elas tem-se taninos, pigmentos, ceras, óleos, gorduras, compostos fenólicos, terpenos, compostos alifáticos, entre outros. KENNEDY, 1999 cita os extrativos

dividido em Gorduras (2,9-6,15%), Taninos (0,22-0,28%) e Compostos fenólicos (0,72-0,99%). HIJOSA-VALSERO et. al., 2017 reportou os extrativos em duas categorias, Gorduras (%) e Total de compostos fenólicos (mg/g) e obteve 1,42 % e 3,5 mg/g, respectivamente, e reportou a porcentagem de proteínas (4,87%) e carboidratos totais (55,86%) como parte da composição do resíduo estudado. Já COLLINS-MARTÍNEZ et. al., 2014 realizou a extração apenas com solvente polar (etanol) e obteve 2,89 % de extrativos, não sendo assim possível comparar os resultados com os obtidos neste estudo, visto que foi utilizado uma metodologia diferente.

A soma da composição lignocelulósica do resíduo de maçã deste estudo foi de 119,57%, para COLLINS-MARTÍNEZ et al., 2014 foi de 115,14% e de HIJOSA-VALSERO et al., 2017 foi de 124,49%. O valor da composição ultrapassar os 100% é comum, visto que as metodologias usualmente adotadas para determinação de lignina, extrativos, celulose e hemicelulose não atuam exclusivamente apenas sobre os componentes de interesse. Sendo assim, os componentes isolados não são puros e a massa das impurezas presentes acaba sendo somada no cálculo de determinação do componente.

Os parâmetros de lignina, celulose e hemicelulose são os principais a serem considerados para a reação de pirólise, porque são os precursores dos produtos da pirólise (carvão, bio-óleo e gases). A soma dos três conteúdos demonstra que o resíduo de maçã utilizado neste trabalho apresenta 77,83 % de matéria-prima para produção do biochar.

## 5.2 Resultado do Delineamento experimental e Ensaio de pirólise

Os resultados da avaliação estatística sobre os efeitos das variáveis controles e sua interação sobre a variável resposta teor de carbono (Y1) estão apresentados na Tabela 6, destacando-se em vermelho, os efeitos que são estatisticamente significantes, ou seja, quando  $p < 0,05$ .

**Tabela 6** - Efeitos e interações calculadas para a variável carbono fixo (Y1) e ANOVA para o planejamento composto central 2<sup>2</sup>.

Fator	Efeito	Erro Puro	t(7)	p	Coefficiente	Erro do Coeficiente
Média	54,3680	4,4044	12,3438	0,000005	54,3680	4,4044
(1) Temperatura (Linear)	-3,7938	6,9640	-0,5447	0,602818	-1,8969	3,4820

Temperatura (Quadrática)	-56,8430	7,4681	-7,6114	0,000125	-28,4215	3,7340
(2) Tempo (Linear)	-3,1272	6,96404	-0,4490	0,666961	-1,5636	3,4820
Tempo (Quadrático)	-8,3580	7,4681	-1,1191	0,300000	-4,1790	3,7340
1 L by 2 L	-14,7250	9,8486	-1,4951	0,178532	-7,3625	4,9243
<b>Análise de variância (ANOVA)</b>						
Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p	R <sup>2</sup>
(1) Temperatura (°C)(L)	28,7872	1	28,7872	0,2967	0,6028	0,8966
Temperatura (°C)(Q)	5619,3506	1	5619,3506	57,9339	0,000125	
(2) Tempo (min)(L)	19,5596	1	19,5596	0,2016	0,6669	
Tempo (min)(Q)	121,4889	1	121,4889	1,2525	0,3000	
1L by 2L	216,8256	1	216,8256	2,2354	0,1785	
Erro	678,9710	7	96,9958			
Total da soma quadrática	6565,0699	12				

Fonte: Elaborada pelo autor.

O valor de 0,05 para “p” está relacionado ao nível de confiança adotado no estudo de 95%, ou seja,  $\alpha = 0,05$ , o que significa que valores maiores que  $\alpha$  indicam que os efeitos na resposta relacionados aos respectivos parâmetros devem ser desprezados (sem importância estatística), enquanto para valores menores que  $\alpha$  os efeitos ou interações são significativos. O valor obtido para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,8966, indicando que 89,6% da variabilidade na resposta podem ser explicadas pelo modelo. Este valor é considerado razoável para obtenção de um modelo válido e útil para fins preditivos (BOX et. al., 2005, MAIA et. al., 2009 e SANTOS, 2011).

A análise de variância (ANOVA), é outra maneira de visualizar quais parâmetros e interações são estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ). A Tabela dos efeitos, juntamente com a ANOVA, mostrou que apenas o parâmetro temperatura teve seu efeito quadrático significativo, para um nível de significância de 0,05. A partir dos coeficientes, o modelo de regressão de segunda ordem relacionado ao teor de carbono fixo com as variáveis independentes  $X_1$  e  $X_2$  foi montado e pode ser visualizado na equação 13:

$$Y_1 = 54,36 - 1,90X_1 - 1,55X_2 - 28,42X_1^2 - 4,18X_2^2 - 7,36X_1X_2 \quad \text{eq. (13)}$$

Onde:

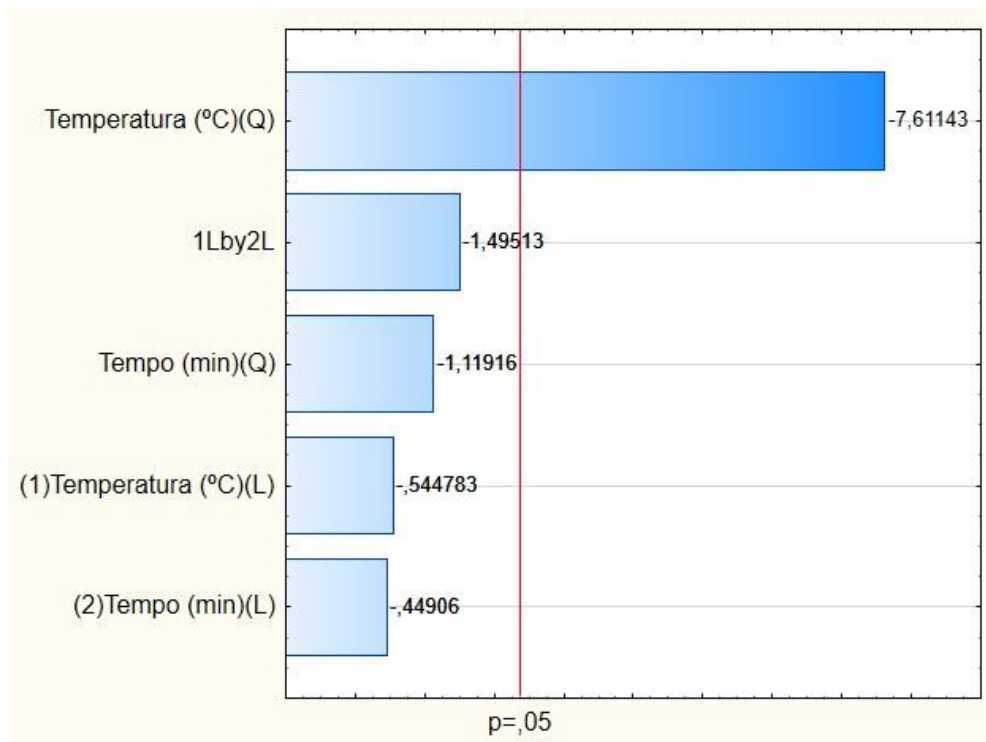
$Y_1$  = Carbono fixo (%);

$X_1$  = Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ );

$X_2$  = Tempo (minutos).

O diagrama de Pareto, Figura 11, é outra ferramenta estatística que evidencia a importância dos fatores considerados na análise estatística. Ele demonstra a influência positiva (efeito negativo observado no planejamento) da temperatura quadrática na resposta, ou seja, há fixação significativa ( $p < 0,05$ ) de carbono com o aumento da temperatura (BOX et. al., 2005, MAIA et. al., 2009 e SANTOS, 2011).

**Figura 11** - Diagrama de Pareto sobre o efeito do tempo e temperatura no teor de carbono fixo.

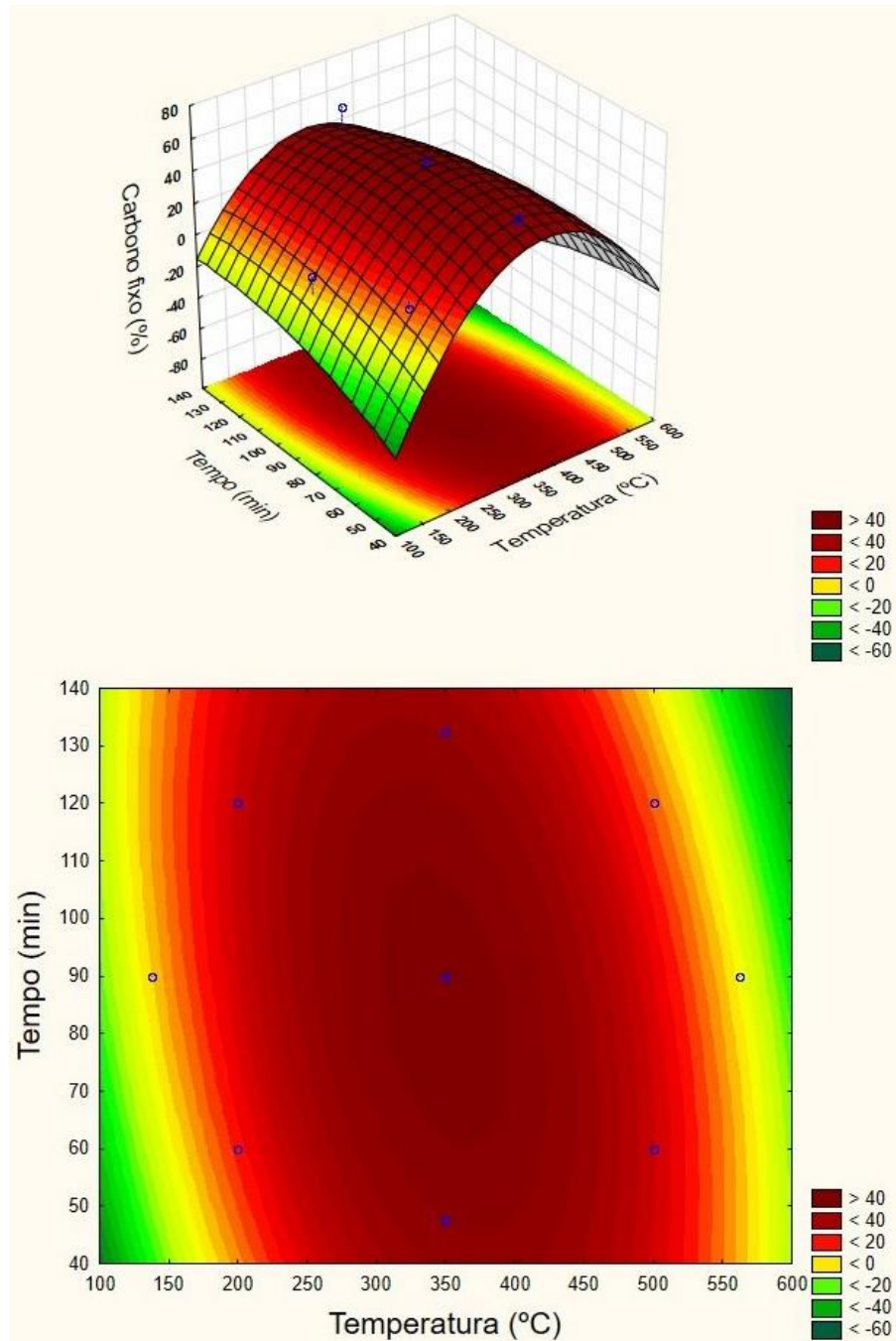


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 12 mostra o gráfico de superfície 3D da função analisada (carbono fixo) e as combinações das duas variáveis experimentais investigadas (temperatura e tempo). Observa-se que foi alcançado um ponto de máximo, representado pela região em vermelho, correspondente aos valores ótimos para carbono fixo. A fim de se visualizar melhor essa região vermelha foi feita também o gráfico 2D. O gráfico de superfície 3D e 2D (Figura 12) são descrições gráficas do modelo e são úteis na interpretação dos resultados e na otimização do processo de pirólise

em estudo. Analisando a Figura 12, percebe-se que os maiores valores de teor de carbono fixo vão ser encontrados nas faixas de temperatura entre 300 e 400 °C e tempo entre 80 e 90 minutos.

**Figura 12** - Gráfico de superfície 3D e 2D para a Temperatura vs Tempo; Carbono fixo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a finalidade de se determinar os valores de tempo e temperatura otimizados para o processo de pirólise em estudo, realizou-se a análise dos dados no software *Statistica*® 10.0 e

estipulou-se os valores críticos para as variáveis temperatura e tempo, bem como o teor de carbono fixo previsto em tal condição. O valor crítico é o valor numérico calculado pelo software, onde o modelo matemático atinge o máximo para a variável resposta (carbono fixo) e pode ser visto na Tabela 7.

**Tabela 7** - Valores críticos observados para o delineamento e teor de carbono previsto.

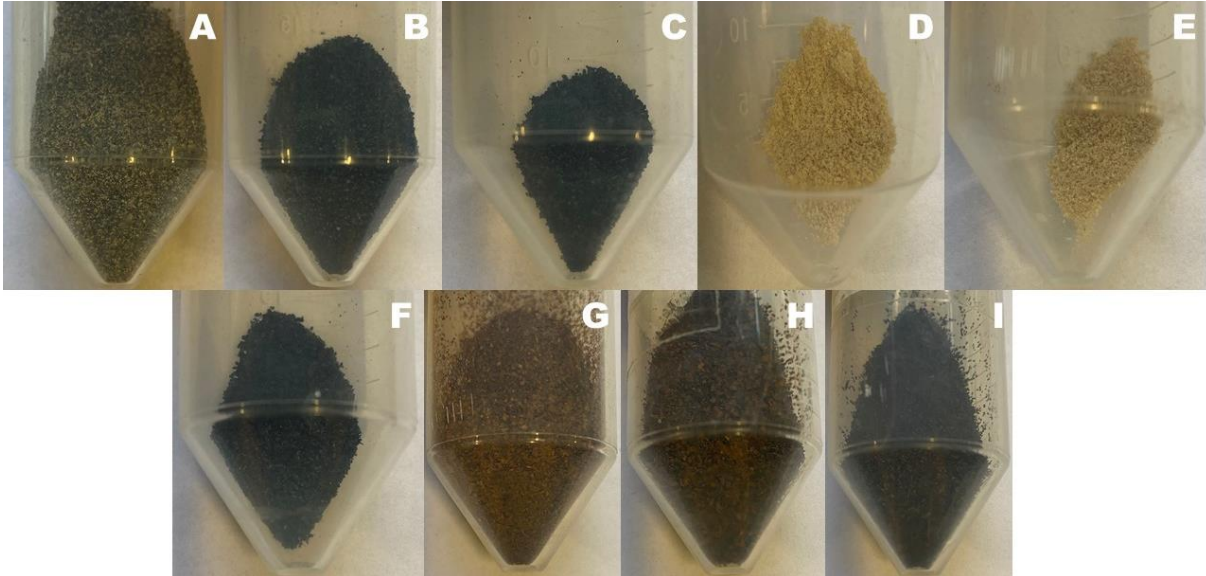
Fator	Valor observado Mínimo	Valor Crítico	Valor observado Máximo
Temperatura (°C)	137,86	348,45	562,13
Tempo (min)	47,57	84,66	132,42
Carbono fixo previsto (%)	-	54,52	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores críticos para a temperatura e tempo são respectivamente 348,45 °C e 84,66 minutos e corroboram com a faixa de valores observadas na região vermelha da Figura 12. O valor previsto pelo modelo para o teor de carbono fixo do biochar obtido em condições de tempo e temperatura críticas é de 54,52%. Devido as condições operacionais do forno de pirólise, os valores de temperatura e tempo otimizados foram aproximados para  $350 \pm 3$  °C e 85 minutos, respectivamente.

A Figura 13 mostra o aspecto visual de cada biochar produzido durante o ensaio de pirólise. É possível notar que biochares produzidos em temperaturas inferiores a 200 °C são visualmente mais parecidos com a matéria-prima (resíduo de maçã), enquanto em temperaturas superiores a 500 °C, nota-se um aspecto branco acinzentado nas amostras típico das cinzas. Por último, em temperatura de 350 °C, o biochar apresentou coloração escura típica de carvão.

**Figura 13** - Biochares obtidos no ensaio de pirólise em diferentes temperaturas e tempos: (A) 500°C por 60 min, (B) 350 °C por 90 min, (C) 350 °C por 48 min, (D) 562 °C por 90 min, (E) 500 °C por 120 min, (F) 350 °C por 132 min, (G) 138 °C por 90 min, (H) 200 °C por 60 min e (I) 200 °C por 120 min.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 8, encontram-se os valores de matéria volátil, cinzas, da variável resposta (carbono fixo) e do rendimento para todos os ensaios realizados durante a otimização da reação de pirólise. Ao analisar os dados, é possível notar uma tendência, onde altos valores de tempo e temperatura produzem biochares com alto teor de cinzas. As cinzas são produto final da decomposição térmica de materiais lignocelulósicos e, portanto, quanto maior a temperatura e tempo do processo, mais concentrado em cinzas se torna o biochar.

Os materiais voláteis são substâncias que se desprendem do material lignocelulósico como gases durante o processo de decomposição térmica. Quando analisamos o material volátil, percebe-se que este apresenta-se em maior quantidade em biochares produzidos em menores temperaturas, como observado nas corridas 9, 11 e 13, em menores quantidade em altas temperaturas (corrida 4 e 5) e valores médios nas temperaturas de 350 °C (demais corridas).

O rendimento, como explicado no item 4.3, foi definido como a porcentagem de material restante após a reação de pirólise. Quanto maior a temperatura, maior a degradação térmica sofrida pelo resíduo de maçã e somado ao tempo de permanência no forno, menor é o rendimento em biochar. Isso pode ser bem observado nas corridas 1, 4 e 5, onde as temperaturas foram iguais ou superiores a 500 °C. Em menores temperaturas, como observado nas corridas

9, 11 e 13, observa-se maiores rendimentos em biochar visto que as temperaturas de trabalho (138 e 200 °C) não foram suficientes para degradar a amostra.

Olhando para a variável resposta do planejamento experimental, teor de carbono fixo (Y1), é possível notar que foi fixado mais carbono no biochar em temperatura e tempo médio (350 °C e 90 minutos). Como demonstrado no item 5.2, a temperatura tem maior contribuição para a fixação de carbono no biochar, por isso ao olharmos para os ensaios 2, 3, 6, 7, 8, 10 e 12 que ocorreram em 350 °C, mesmo variando o tempo entre 48 à 132 minutos, não houve grandes alterações no valor de teor de carbono. Para as outras temperaturas de trabalho, percebeu-se o mesmo padrão que o rendimento, onde maiores temperaturas geraram biochar com baixo teor de carbono devido à alta degradação do material e em menores temperaturas não houve calor o suficiente para fixar o carbono no biochar.

Como observado anteriormente, o cálculo do teor de carbono fixo está ligado a determinação dos teores de material volátil e cinzas. Logo, como forma de observar como essas duas variáveis se comportam, foi realizado o estudo estatístico no software *Statistica*® 10.0 selecionando o material volátil e cinzas como variáveis dependentes. O material volátil é mais abundante nos ensaios em baixas temperaturas e tempos, portanto é de se esperar que as otimizações dos parâmetros de pirólise gerarão valores abaixo de 200 °C e 60 min. Por outro lado, as cinzas apresentaram maiores teores em altas temperaturas e tempos de reação, demonstrando que os parâmetros otimizados estarão em valores acima de 500 °C e 90 min.

Uma vez verificado que utilizar as três variáveis (material volátil, cinzas e carbono fixo) juntas como variáveis dependentes da temperatura e tempo não gerarão resultados satisfatórios, visto que a mudança de temperatura (principalmente) beneficia uma variável e prejudica a outra. E como o foco desse estudo é a produção de um biochar com alto teor de carbono fixo, optou-se por apresentar os resultados estatísticos relacionados ao material volátil e cinzas em um anexo ao final deste trabalho. Sendo assim, os efeitos das variáveis independentes (temperatura e tempo), análise de variância (ANOVA), diagrama de Pareto e gráficos de superfície 2D e 3D para o material volátil e cinzas encontrados no Anexo A.



**Tabela 8** - Caracterização de material volátil, cinzas, teor de carbono e rendimento para as diferentes corridas.

Corrida	X <sub>1</sub> (Temperatura °C)	X <sub>2</sub> (Tempo min)	Material Volátil (%)	Cinzas (%)	Y <sub>1</sub> (Teor de carbono fixo %)	Rendimento (%)
1	500	60	32,02	44,36	23,62	4,40
2 (C)	350	90	39,08	6,27	54,65	25,66
3	350	48	40,37	5,45	54,18	32,45
4	562	90	18,35	80,27	1,38	2,16
5	500	120	22,48	75,82	1,70	2,71
6 (C)	350	90	38,57	6,82	54,61	24,38
7	350	132	35,15	9,34	55,51	21,32
8 (C)	350	90	39,04	6,78	54,18	25,29
9	138	90	86,93	1,73	11,34	93,34
10 (C)	350	90	39,17	6,83	54,00	25,51
11	200	60	88,75	1,80	9,44	83,34
12 (C)	350	90	38,97	6,68	54,35	27,16
13	200	120	80,81	2,22	16,97	81,59

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3 Análise imediata

Com os valores de tempo e temperatura otimizados pelo delineamento experimental, foi realizado a pirólise do resíduo de maçã nas condições de 350 °C por 85 minutos. O biochar obtido e o resíduo de maçã foram então analisados para efeito de comparação quanto ao teor de material volátil, cinzas, carbono e rendimento, como pode ser visto na Tabela 9.

**Tabela 9** - Análise imediata do resíduo de maçã e biochar.

Amostra	Material Volátil (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	Rendimento (%)
Resíduo de maçã	90,3 ± 2,2	2,22 ± 0,23	7,5 ± 2	-
Biochar 350°C/85 min	31,6 ± 0,7	6,7 ± 0,2	61,8 ± 0,6	28,9 ± 1,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Examinando os valores da Tabela 9, observa-se uma diminuição na quantidade de matéria volátil comparando o biochar com o resíduo de maçã, o que pode ser explicado pela perda de compostos químicos com baixo ponto de ebulição e gases durante a reação de pirólise, houve um pequeno aumento na quantidade de cinzas devido a concentração dos minerais no biochar e principalmente um aumento considerável no valor do teor de carbono fixo, atingindo 61,8%.

Segundo o modelo estatístico (item 5.2), foi previsto para a condição de 350 °C e 85 minutos, um valor de 54,62% de teor de carbono fixo, mas obteve-se um valor superior (61,8%), o que é normal visto que o modelo é capaz de explicar 89,6% ( $R^2$ ) dos valores da variável resposta e existe um erro associado no modelo matemático. No entanto, o valor de teor de carbono fixo obtido experimentalmente para o biochar foi satisfatório, visto que utilizando temperaturas razoáveis (abaixo de 400 °C) foi possível obter um produto 8 vezes mais concentrado em carbono que a matéria-prima. O valor do rendimento gravimétrico para o biochar foi de 28,91%, este valor também se mostrou satisfatório, visto que, para reações de pirólise lenta, esperam-se rendimentos iguais ou menores à 30 % (CHA et. al., 2016).

Comparando os resultados à outras literaturas, na produção de biochar a partir de palha de cana-de-açúcar, PIRES, 2018, sob condições de temperatura de 400 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de 3 horas obteve 64,77 ± 1,17 % de carbono fixo e 25,12 ± 0,41 % de rendimento. LAZZARI, 2018, utilizou aparas de madeira (*Eucalyptus*) como matéria-prima e

condições de 800 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min, tempo de 1 hora e fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) de 150 mL/min e obteve 13,7% de carbono fixo e 43,26% de rendimento. ZHANG et. al., 2014, utilizou palha de trigo sob condições de 400 °C e tempo de 2 horas (não foi citado taxa de aquecimento) e obteve 42,66% de carbono fixo e 35,91% de rendimento. Por último, LEE et. al., 2013, utilizou palha de arroz (*Oryza sativa*) sob condições de 500 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, tempo de 1 hora e fluxo de nitrogênio de 1,5 L/min e obteve 39,10% de carbono fixo e 49,6% de rendimento.

O uso da atmosfera inerte na reação de pirólise traz benefícios, como o aumento do rendimento da reação para valores superiores a 40%, o fluxo de atmosfera inerte impede a presença do gás oxigênio (O<sub>2</sub>), o que por consequência limita as reações de oxidação da matéria orgânica. Na atmosfera inerte, o bio-óleo está presente ao final da reação, sendo mais um produto produzido na pirólise, o que não ocorre em atmosfera oxidativa, uma vez que o bio-óleo é oxidado e transformado em gases. Entretanto a atmosfera inerte traz também desvantagens, como o encarecimento do processo por conta dos custos com o gás inerte e equipamentos para ligar seu fluxo até o reator de pirólise (linha de gás) (CHEN et al., 2019).

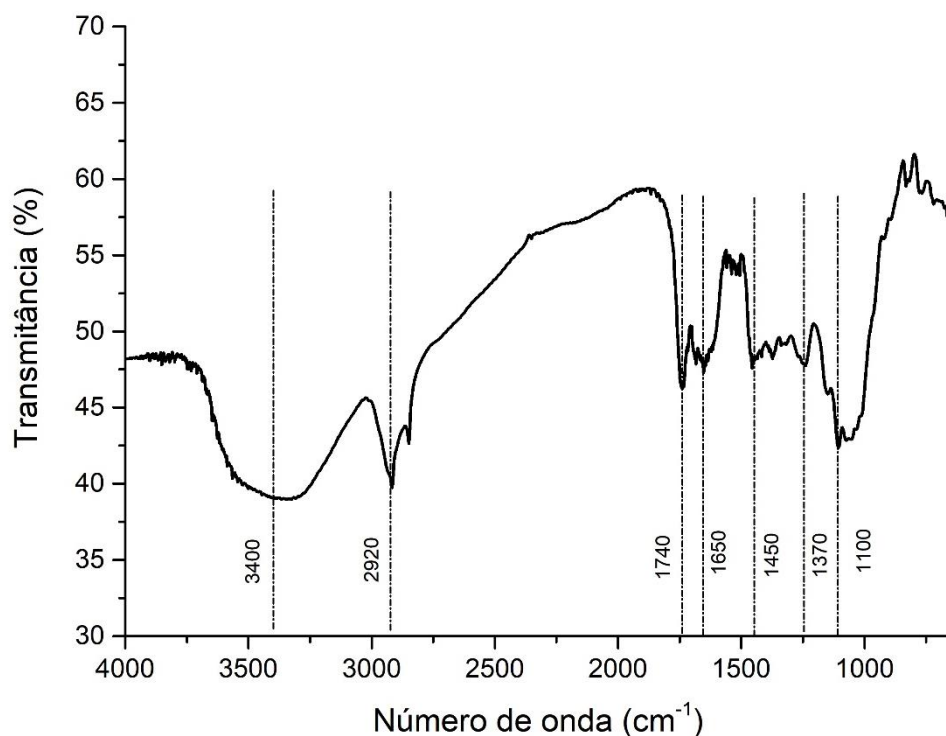
As reações térmicas em atmosfera inerte costumam acontecer em faixas de temperaturas superiores às em atmosfera oxidativa (efeito da presença do oxigênio), o que também aumenta o custo com aquecimento (CHEN et al., 2019). Por isso, cabe ao pesquisador avaliar a necessidade ou não de atmosfera para seu processo, levando em conta os custos, produto desejado e a influência da atmosfera nos parâmetros do produto final. Como neste estudo o produto de desejo da reação de pirólise é o biochar (sólido) e para que seja aplicado no solo, são necessárias grandes quantidades, logo não se viu vantagem em utilizar a atmosfera inerte, portanto optou-se pela atmosfera oxidativa.

Quanto ao teor de carbono fixo (%) e rendimento (%), os valores apresentados neste estudo se mostram satisfatórios comparados a outras literaturas e demonstram que é possível produzir o biochar com alto teor de carbono a partir do resíduo de maçã.

#### **5.4 Análise de infravermelho (FTIR)**

A caracterização dos grupos funcionais e compostos principais presentes no resíduo de maçã foi realizada a partir da análise do espectro contido na Figura 14.

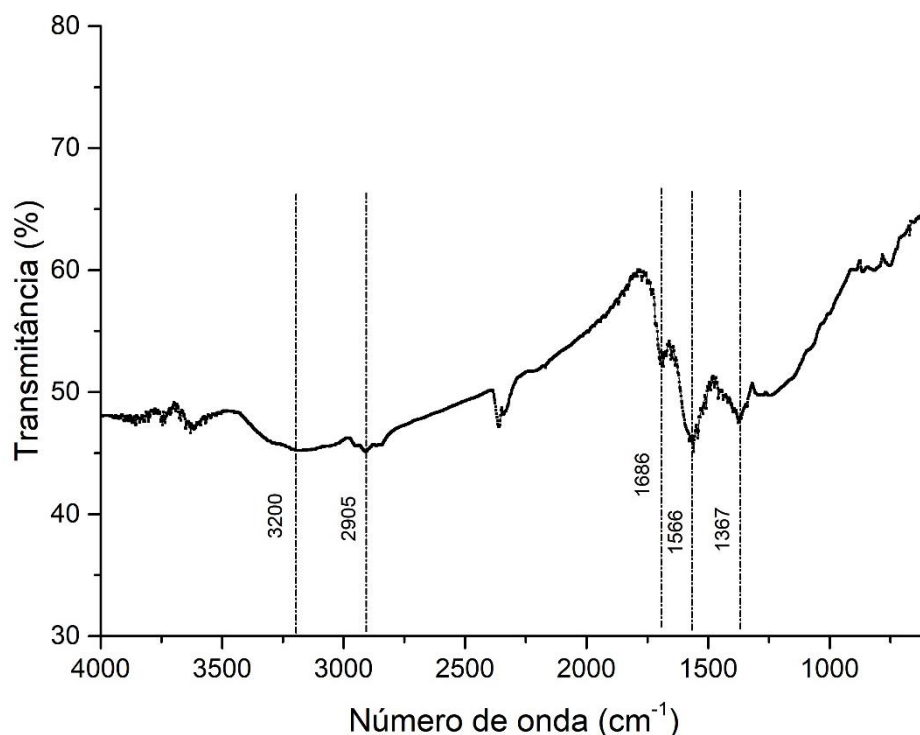
**Figura 14** - Espectro de infravermelho do resíduo de maçã.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando primeiramente o espectro do resíduo de maçã, pode-se observar uma banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  associado ao estiramento da ligação O-H presente na lignina, celulose e hemicelulose. Em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$  apresenta-se banda associada ao estiramento da ligação C-H. Em  $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1680\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  há estiramento da ligação C=O respectivamente de grupos éster de hemicelulose, grupos cetona e aldeído de hemicelulose e lignina. Entre  $1590$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  é possível notar bandas que correspondem a vibração de anéis aromáticos pertencentes a lignina. Nos valores de  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  temos respectivamente a deformação da ligação C-H e dobramento da ligação C-H. Por último, em  $1150\text{ cm}^{-1}$  temos o estiramento assimétrico da ligação C-O-C de celulose e hemicelulose, em  $1100\text{ cm}^{-1}$  estiramento das ligações C-O, C=C e C-C-O de celulose, hemicelulose e lignina (XU et. al., 2013).

**Figura 15** - Espectro de infravermelho do biochar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 15 apresenta o espectro de infravermelho do biochar produzido em condições otimizadas (350°C e 85 minutos) e apresentou banda em 3200  $\text{cm}^{-1}$  associado ao estiramento da ligação O-H. Em 2360  $\text{cm}^{-1}$ , é possível observar estiramento e dobramento da ligação C-H. O estiramento C=O no biochar ocorre apenas em 1685  $\text{cm}^{-1}$  e 1653  $\text{cm}^{-1}$ . Entre 1590 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  é possível notar bandas que correspondem a vibração de anéis aromáticos, esta banda é mais intensa no biochar visto que ele concentra esses esqueletos aromáticos (XU et. al., 2013).

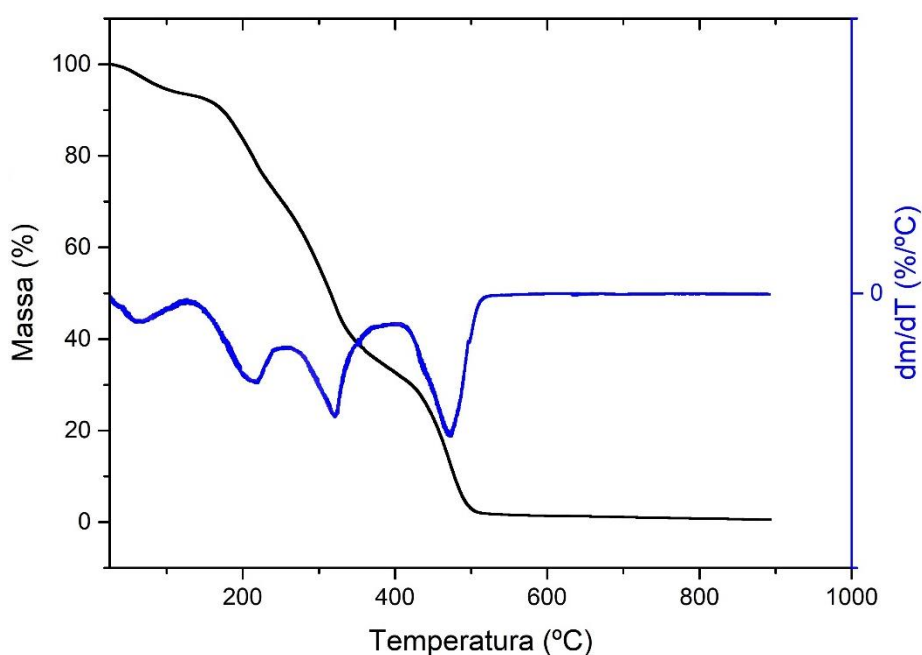
Conforme discutido no item 2.2, os principais componentes que influenciam nas propriedades finais do biochar após pirólise são os componentes lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose). Ao observar o espectro é possível notar a diminuição de bandas e suas intensidades ao compararmos o espectro do resíduo de maçã (Figura 14) ao do biochar (Figura 15). Isso se deve as suscetíveis reações de desidratação, descarboxilação, desidrogenação e condensação que ocorrem durante a pirólise transformando o biochar em um esqueleto carbônico com alguns grupos reativos, diferente do resíduo de maçã que é uma junção majoritária de carboidratos poliméricos (celulose e hemicelulose), macromoléculas (lignina) e extrativos.

## 5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica (TG) e derivada da massa em função da temperatura (DTG) para o resíduo de maçã podem ser vistas na Figura 16. Para o resíduo de maçã, quatro zonas de perda de massa podem ser observadas. O primeiro evento térmico de perda de massa é verificado entre as temperaturas de 30 à 125 °C, com pico em 66,63 °C, o segundo evento entre as temperaturas de 125 à 248 °C com pico em 215,25 °C, o terceiro de 248 à 390 °C com pico em 322,66 °C e por último de 390 à 530 °C com pico em 472,95 °C.

De acordo com HAMEED et. al., 2020, a pirólise de biomassa é geralmente dividida em três grandes etapas, na primeira em temperaturas inferiores a 200 °C, observa-se a perda de umidade do material. Na segunda etapa, em temperaturas entre 200-600 °C a principal perda de massa se dá por conta de reações de devolatização (perda de H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>) e oxidação. Geralmente esta segunda etapa é subdividida em duas faixas de temperatura, na primeira faixa (200-450 °C) há decomposição predominante da hemicelulose e celulose e na segunda faixa (455-1000 °C) há degradação térmica predominante da lignina. Por último, na terceira etapa, em temperaturas acima de 600 °C a redução das reações de decomposição ocorre devido a oxidação do carvão e outras substâncias remanescentes. O material final após queima é chamado de cinzas, e são compostas de várias substâncias metálicas que atuam como catalisadores durante o processo de pirólise.

**Figura 16** - Curva de TG/DTG para o resíduo de maçã.



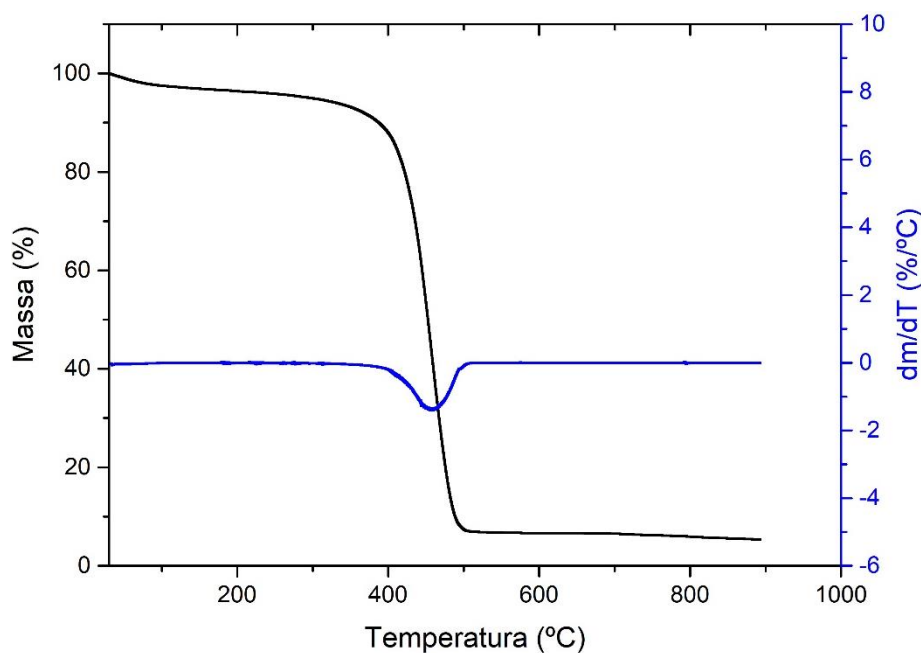
Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a curva termogravimétrica do resíduo de maçã, observa-se que as quatro zonas de perda de massa adequam-se ao explicado por (HAMEED et. al., 2020), onde no primeiro evento térmico há perda de água e alguns compostos voláteis (extrativos), no segundo há decomposição da hemicelulose e celulose, no terceiro a decomposição de lignina e no quarto decomposição do carvão formado nas etapas anteriores. Ao final da análise restou-se cerca de 0,45 % do material, que são referentes as cinzas e isso se deve a condição de atmosfera (ar sintético) e faixa de temperatura utilizada na análise que foram favoráveis a decomposição térmica de grande parte do material.

A Figura 17 mostra a curva termogravimétrica (TG) e a derivada (DTG) para o biochar obtido em tratamento prévio à 350 °C por 85 minutos. Para o biochar, duas zonas de perda de massa podem ser observadas, uma leve perda de massa é verificada entre as temperaturas de 30 à 110 °C e o evento entre as temperaturas de 365 à 520 °C com pico em 458,67 °C. Os eventos térmicos antes observados no resíduo de maçã não são mais observados no biochar, isto ocorre devido ao tratamento térmico realizado que degrada parte do resíduo e o converte em biochar, o primeiro evento remete a perda de água que pode ter ficado adsorvida no biochar devido ao contato com a umidade atmosférica no local de armazenamento. E o segundo, remete a degradação de hemicelulose e celulose que possam ter restado no material, mas principalmente da lignina.

Ao final da análise restou-se cerca de 5,31 % do material, que também são referentes as cinzas. Como o biochar já passou por etapa anterior de pirólise, é natural que apresente maior teor de cinzas, logo ao final da análise termogravimétrica, é esperado que mais material reste na balança. De forma geral o biochar se mostrou termicamente mais estável que o resíduo de maçã, o que o torna vantajoso em aplicações que envolvam aumento de temperatura, como por exemplo em reações de catálise heterogênea ou reações de incorporação do biochar em outros materiais.

**Figura 17** - Curva de TG/DTG para o biochar.



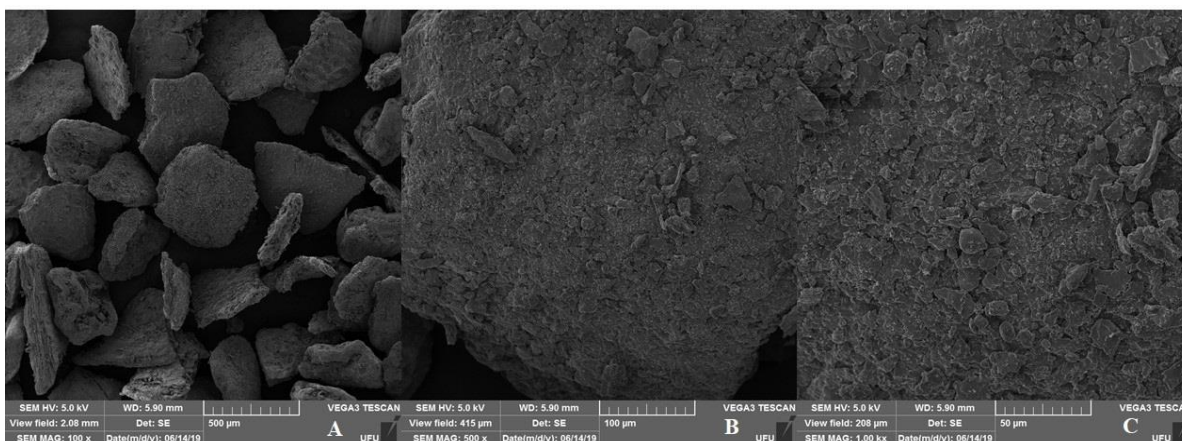
Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.6 Análise morfológica (MEV)

A superfície do resíduo de maçã e biochar foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a micrografia do resíduo de maçã (Figura 18) mostrou morfologia típica de biomassas provindas de cascas de frutas, sendo um material constituído de lamelas, ou seja, estruturas finas e compactas que proporcionam à casca do fruto proteção contra a desidratação. A micrografia do resíduo com magnificação de 100 vezes (Figura 18A) mostra que as partículas apresentam tamanhos similares devido a seleção granulométrica (entre 32 e 60 mesh), porém possuem formatos distintos, tratando-se de uma amostra heterogênea. A etapa de secagem do resíduo que acontece na indústria de processamento de maçã também auxilia na formação da estrutura final das partículas do resíduo, ou seja, com a perda de água do material, há aproximação das cadeias e a estrutura torna-se mais compactada.



**Figura 18** - Micrografia do resíduo de maçã com magnificação de: (A) 100x, (B) 500x e (C) 1000x.

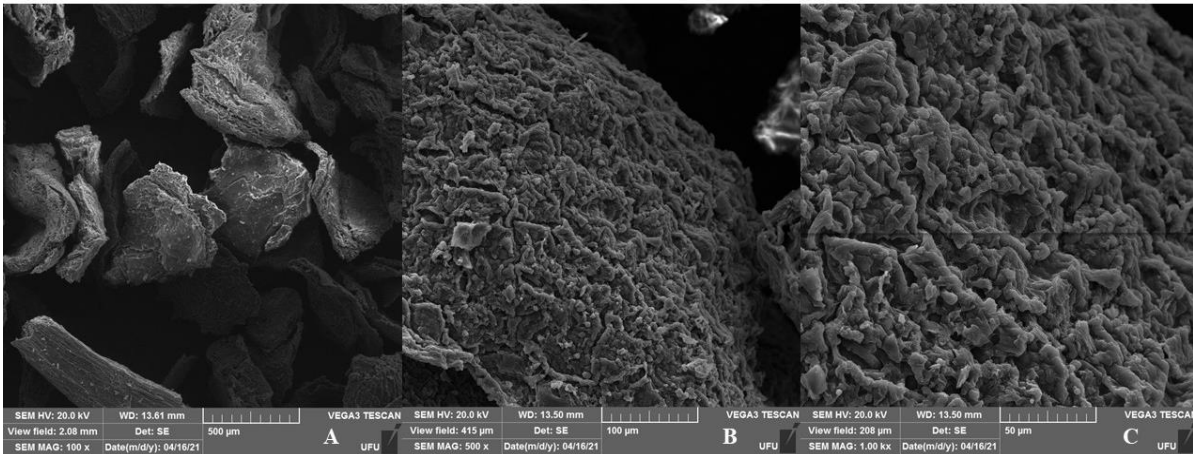


Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme há o aumento da magnificação (Figura 18C), é possível notar que a superfície das partículas apresentam-se altamente rugosas e com presença de interstícios. A existência de rugosidades, poros e interstícios é importante em materiais lignocelulósicos que servirão de matéria-prima para produção de biochar, porque é nessas regiões em que se concentram os sítios adsorventes e catalíticos. Durante a degradação térmica promovida pela reação de pirólise, os interstícios e poros contidos na matéria-prima sofrem alterações de tamanho e forma, fazendo com que aumentem de tamanho e fiquem mais acessíveis.

A Figura 19 mostra a micrografia do biochar, é possível notar que após a reação de pirólise as partículas se tornaram ainda mais heterogêneas, com formas e estruturas de superfície distintas. O efeito da temperatura sob o resíduo de maçã é a degradação térmica das mais diversas substâncias que compõe o material. Essa degradação acontece inicialmente na superfície da partícula e conforme o tempo, atinge camadas mais profundas. Logo é notável que a superfície apresentará maiores modificações do que o interior.

**Figura 19** - Micrografia do biochar com magnificação de: (A) 100x, (B) 500x e (C) 1000x.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando a micrografia do biochar com magnificação de 500 e 1000 vezes (Figura 19B e 19C) nota-se o grande aumento nas rugosidades da superfície e aparecimento de poros em relação ao resíduo de maçã (Figura 18B e 18C). Isso é um sinal positivo para a estrutura morfológica do biochar, visto que a formação de mais interstícios significa a presença de mais sítios ativos.

## 5.7 Análise elementar CHNO

A composição elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (obtido por diferença) do resíduo de maçã e biochar está demonstrada na Tabela 10. O primeiro valor notado é o aumento significativo no teor de carbono no biochar em relação ao resíduo e a diminuição do teor de oxigênio. O aumento do teor de carbono pode ser explicado pela quebra e recombinação das cadeias de carbono e consequente fixação do mesmo no biochar, enquanto a perda de oxigênio pode ser resultado da degradação térmica de moléculas oxigenadas e perda de água. Houve uma pequena diminuição no teor de hidrogênio (H) que pode ser explicado pela perda de metano e gás hidrogênio durante a reação de pirólise e aumento do nitrogênio (N) mostrando que também foi fixado no biochar.

**Tabela 10** - Resultado da composição elementar e razões atômicas O/C, H/C e C/N para o resíduo de maçã e biochar.

Amostra	Elementos (%)				Razões Atômica		
	C	H	N	O	O/C	H/C	C/N
Resíduo de maçã	35,71	4,76	0,68	58,85	1,65	0,13	52,51
Biochar 350 °C/ 85 min	73,62	4,39	1,86	20,13	0,27	0,06	39,58

Fonte: Elaborada pelo autor.

A relação C/N é um parâmetro importante para a aplicação dos materiais no solo, porque com ele é possível prever a disponibilidade de nitrogênio (N) no solo durante a decomposição de materiais orgânicos. Uma relação C/N menor que 30 corresponde a mineralização de N e uma relação C/N maior que 30 corresponde a imobilização líquida inicial de N. A mineralização de N no solo significa a transformação do nitrogênio orgânico por microrganismos decompositores (processo enzimático) em nitrogênio inorgânico (nitratos, nitritos e amônio) e sua disponibilidade no solo para absorção pelos vegetais. Já a imobilização líquida do N é quando os microrganismos requerem absorver mais N do que fornecem ao solo pelos processos de decomposição da matéria orgânica e isso faz com que os vegetais tenham menos N disponível (VIEIRA, 2017).

Ambas as amostras analisadas apresentaram relação C/N superior a 30, sendo o valor do resíduo de maçã (52,51) superior ao valor do biochar (39,58). Isso significa que o resíduo de maçã possui menores taxas de decomposição e seus resíduos permanecem por mais tempo no solo do que no caso do biochar, no entanto o biochar ainda que se decomponha mais rápido que o resíduo ainda possui relação C/N superior a 30 demonstrando que a taxa de imobilização líquida de N é superior à taxa de mineralização de nutrientes.

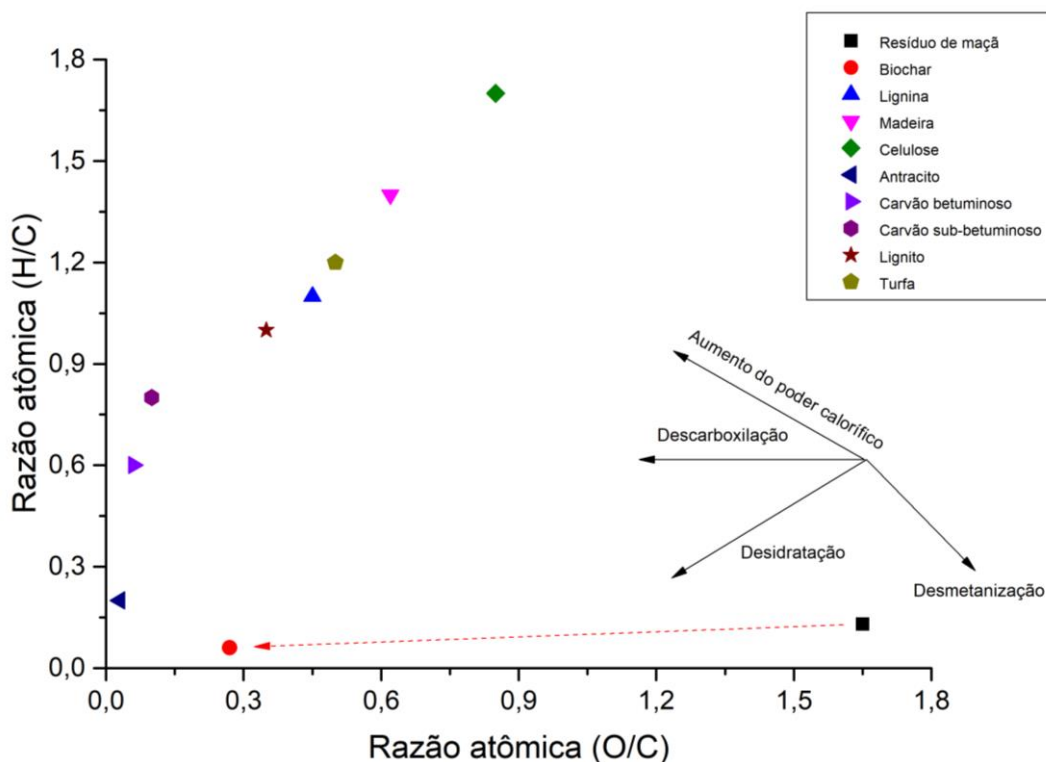
O biochar aplicado no solo em um primeiro momento promoverá a imobilização líquida do N pelos microrganismos, à medida que é metabolizado a relação C/N diminui e por consequência a taxa de mineralização de N aumenta, disponibilizando N mineral no solo. O mesmo ocorre se aplicarmos o resíduo de maçã no solo, porém o tempo de metabolização e redução da relação C/N são maiores. É necessário ressaltar também que alguns compostos possuem relação C/N menor que 30, mas ainda assim se degradam lentamente (VIEIRA, 2017).

As razões atômicas O/C e H/C diminuíram de 1,65 e 0,13 no resíduo de maçã para 0,27 e 0,06 no biochar. Para melhor visualização dos valores, foi montado o diagrama de Van Krevelen (Figura 20), o diagrama é utilizado para obter informações gerais sobre a qualidade e

a natureza de um combustível sólido (KREVELEN, 1950; ANTERO et al.,2019). Para efeitos comparativos, as razões atômicas de carvões combustíveis, incluindo antracito, betuminoso, sub-betuminoso, lignito e turfa, além de um tipo de biomassa, madeira, e 2 componentes lignocelulósicos, lignina e celulose foram apresentadas no diagrama (MCKENDRY, 2002; ZANELLA, 2018; ANTERO et al., 2019).

**Figura 20** - Diagrama de Van Krevelen para o resíduo de maçã e biochar desenvolvido.

Cinco tipos de carvões fósseis (antracito, betuminoso, sub-betuminoso, lignito e turfa), um tipo de biomassa (madeira) e 2 componentes lignocelulósicos (lignina e celulose) são exibidos para comparação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao observarmos a Figura 19, é notável que o progresso das razões atômicas H/C e O/C do resíduo de maçã para o biochar seguiram o caminho da descarboxilação e desidratação, enquanto a via de desmetanização foi insignificante. Logo a degradação térmica sofrida pelo resíduo durante a reação de pirólise promoveu reações de perda de grupos carboxílicos e grupos hidroxilas na forma de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) respectivamente. O mesmo comportamento foi relatado por ZANELLA, 2018 e ANTERO et al., 2019.

O resíduo de maçã não se aproximou de nenhum outro tipo de material no diagrama, isso é normal visto que as biomassas apresentam uma grande quantidade de moléculas

diferentes e em proporções diferentes, alterando assim, as razões H/C e O/C. O biochar, por outro lado, se aproximou do antracito, demonstrando que a conversão térmica pode produzir um biochar com características similares a de um carvão fóssil. SCHIMMELPFENNIG & GLASER, 2012 defendem ainda que para aplicações no solo é desejável que o biochar possua razão atômica H/C menor ou igual a 0,6 e O/C menor ou igual a 0,4, nesse sentido o biochar produzido adequa-se a essa demanda.

## 5.8 Análise de Metais, Macro e micronutrientes

O teor de metais, macro e micronutrientes presentes no biochar é de grande valia para aplicações no solo, visto que esses componentes servirão como nutrientes para a flora, microfauna e microrganismos presentes. Esses valores encontram-se na Tabela 11.

**Tabela 11-** Metais, Macro e micronutrientes presentes no biochar.

Parâmetro	Biochar
Cd (mg/kg)	0,0062 ± 0,0018
Pb (mg/kg)	0,0549 ± 0,0282
Cr (mg/kg)	2,65 ± 0,03
Ni (mg/kg)	0,0985 ± 0,0229
P (mg/kg)	794,06 ± 7,74
K (mg/kg)	11.149,21 ± 164,02
Ca (mg/kg)	40,24 ± 4,08
Mo (mg/kg)	0,1508 ± 0,0089
Cu (mg/kg)	0,1035 ± 0,0088
Mn (mg/kg)	7,34 ± 0,13
Zn (mg/kg)	0,0486 ± 0,0088
Fe (mg/kg)	0,4113 ± 0,0492
Al (mg/kg)	93,64 ± 0,27
Ba (mg/kg)	0,1234 ± 0,0300
Mg (mg/kg)	0,8389 ± 0,1712
Na (mg/kg)	178,50 ± 7,54
V (mg/kg)	0,0623 ± 0,0035

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores que mais chamam atenção na Tabela são para o potássio (K), fósforo (P), cálcio (Ca), sódio (Na) e alumínio (Al). O potássio e o fósforo são macronutrientes essenciais para os vegetais e participam de diversas funções metabólicas, o cálcio é um micronutriente também importante para os vegetais, mas necessário em menor quantidade. O sódio atua no equilíbrio iônico das plantas, mas por ser um átomo pequeno, é facilmente lixiviado para porções mais profundas do solo e muitas vezes quem assume seu papel nas plantas é o potássio (SANTOS, 2018).

Ao contrário dos nutrientes mencionados anteriormente, o alumínio não traz benefícios para os vegetais, ele é considerado um metal fitotóxico, ou seja, produz um efeito tóxico nos vegetais. O principal efeito que o íon alumínio ( $Al^{3+}$ ) traz para os vegetais é a redução do crescimento de raízes, com isso o sistema radicular não consegue absorver nutrientes e água de forma adequada, levando ao estresse nutricional e hídrico do vegetal. Mas a sua presença no solo pode ser controlada através do controle do pH. Em pH próximo a neutralidade (pH=7) o alumínio encontra-se no solo como um sólido na forma de hidróxido de alumínio ( $Al(OH)_3$ ), e essa forma não traz prejuízos aos vegetais. Em pH alcalino (>7), o alumínio se apresenta na forma de íons aluminato ( $[Al(OH)_4]^-$ ) e também não causa prejuízos. Mas quando o pH se torna ácido (<7), principalmente pH<5, os íons  $H^+$  reagem com o hidróxido de alumínio formando os íons  $Al^{3+}$  que são tóxicos para os vegetais (ECHART, 2001).

Uma medida de controle da presença de íons  $Al^{3+}$  é o controle do pH do solo, que pode ser facilmente corrigido através da calagem (adição de cal), caso esteja em situação de pH<5. Ou a adição de sais que formem precipitados de alumínio, como é o caso do sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), que junto ao alumínio forma o sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), que torna esse elemento indisponível para as plantas devido sua precipitação. A instrução normativa nº 7 do MAPA, traz os limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo. A instrução não menciona sobre o alumínio, sendo de responsabilidade do consumidor escolher a alternativa que lhe é mais favorável para tratar do alumínio (MAPA, 2016).

A instrução normativa nº 7, traz como contaminantes os metais cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr) e níquel (Ni), além da presença de coliformes termotolerantes e salmonella sp., ovos viáveis de helmintos (vermes parasitas) e materiais inertes (vidros, plásticos, pedras e metais). Para os metais os valores admitidos são  $Cd < 3,00 \text{ mg/kg}$ ,  $Pb < 150,00 \text{ mg/kg}$ ,  $Cr < 2,00 \text{ mg/kg}$  e  $Ni < 70,00 \text{ mg/kg}$ . Para o biochar, todos os valores estão de acordo com a norma com exceção do cromo que foi de  $2,65 \text{ mg/kg}$ . Uma forma de se ajustar o valor dos metais

pesados é a mistura do biochar com outros materiais que contenham baixos teores de elementos contaminantes de forma a diluir a quantidade de metal por massa de mistura.

Quanto a presença de microrganismos (coliformes e salmonela) e ovos de helmintos, o tratamento térmico de pirólise à 350 °C por 85 minutos garante a eliminação desses seres e garante a segurança biológica do material. A indústria processadora de maçã e resíduo de maçã contém procedimentos de acordo com as normas de alimentos que não permitem a contaminação do produto com materiais inertes que venham do campo ou chão de fábrica. E a metodologia adotada neste estudo para produção de biochar não faz uso de nenhum material inerte citado pela norma (vidros, plásticos, pedras e metais). Portanto o biochar é seguro para aplicações no solo.

O conteúdo de micronutrientes (Mo, Cu, Mn, Zn, Fe, Ba, Mg e V) é pequeno no biochar (< 0,5 mg/kg), mas demonstra que o material é completo em termos de oferta de nutrientes. E como as plantas apresentam pouca necessidade de micronutrientes, a quantidade presente no biochar pode ser suficiente para a nutrição dos vegetais.

## 5.9 Teste de CRA e CTC

Os resultados da capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de troca catiônica (CTC) para o resíduo de maçã e biochar em comparação com as exigências da instrução normativa (IN) número 35 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) encontram-se na Tabela 12. A CRA mede a quantidade de massa de água (g) que pode ser retida por massa de material (g) e a CTC a quantidade de cargas trocáveis (mmol) por massa de material (kg).

**Tabela 12** - Resultado teste de Capacidade de retenção de água (CRA) e Capacidade de troca catiônica (CTC) para o resíduo de maçã e biochar.

Amostra	CRA (g/g)	CTC (mmol/kg)
Resíduo de maçã	1,5 ± 0,1	490,3 ± 8,7
Biochar 350 °C/ 85 min	1,3 ± 0,1	208,4 ± 2,3
IN 35 (MAPA, 2006)	0,6	200

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de CRA e CTC foram de 1,5 g/g e 490,3 mmol/kg para o resíduo de maçã e de 1,3 g/g e 208,4 mmol/kg para o biochar. Houve uma diminuição de ambos valores no biochar, e isso era esperado, visto que a degradação térmica faz com que o biochar perca grupos funcionais capazes de realizar troca de cargas e interagir quimicamente com a água. No item 5.7, discutiu-se que o biochar perde grupos carboxílicos e hidroxilas durante a reação de pirólise e esses grupos possuem interação tanto com a água quanto com cátions disponíveis no meio.

A diminuição do valor numérico da CTC foi maior e está diretamente relacionada a perda dos grupos funcionais mencionados acima, no entanto a diminuição da CRA não foi tão expressiva, sendo de 0,18 g/g a diferença. Isso pode ser explicado pelo maior número de interstícios, rugosidades e poros observados na micrografia do biochar no item 5.6. A água presente no meio em contato com o biochar, preenche esses espaços vazios de forma que mesmo com a perda de grupos funcionais, o biochar ainda consegue reter fisicamente a água.

A instrução normativa (IN) SDA nº 35 de 4 de julho de 2006 do MAPA define condicionador do solo como o produto que promove a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo, podendo recuperar solos degradados ou desequilibrados nutricionalmente. A instrução ainda classifica em classes “A” à “F” o condicionador quanto as matérias-primas utilizadas na sua produção. Quando o produto for destinado à melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas do solo deve apresentar CRA mínima de 0,6 g/g e CTC mínimo de 200 mmol/kg.

Tanto o resíduo de maçã quanto o biochar apresentaram valores de CRA e CTC mínimos exigidos pela norma para atuarem como condicionadores de solo comerciais e ambos podem ser classificados na Classe “A”, como “produto que em sua fabricação utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, onde não sejam utilizados no processo o sódio ( $\text{Na}^+$ ), metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos” (MAPA, 2006).

Apesar do resíduo de maçã ter apresentado valores maiores de CRA e CTC, portanto mais atrativos ao uso como condicionador de solo, vale ressaltar que o mesmo apresenta relação C/N muito alta, diminuindo a disponibilidade de N ao solo e razão atômica O/C maior que 0,4 que podem tornar sua aplicação para o solo menos interessante. Já o biochar apresenta alto teor de carbono, promovendo o sequestro de carbono para o solo e influenciando as emissões de gases do efeito estufa (GEEs) vindos da pedosfera. Possui maior teor de cinzas disponibilizando mais nutrientes para o solo, razões O/C e H/C compatíveis com a aplicação no solo e uma



estrutura morfológica altamente rugosa que traz benefícios para a interação com a água, nutrientes e outras substâncias do solo.

### **5.10 Teste de Lixiviação**

O teste de lixiviação de nutrientes foi pensado como uma forma de avaliar a habilidade do resíduo de maçã (RM) e biochar (B) em interagir com os nutrientes presentes no solo e disponibilizá-los. Os nutrientes escolhidos foram o potássio, cálcio e zinco, porque primeiramente tanto o resíduo quanto o biochar apresentaram teores significativos desses nutrientes, principalmente o potássio. Em segundo, esses nutrientes possuem importância relevante na nutrição mineral de vegetais, portanto são essenciais para um crescimento vegetal de qualidade.

O potássio (K) é um dos nutrientes exigidos em maior quantidade pelos vegetais junto do nitrogênio (N) e fósforo (P), portanto classificados como macronutrientes. Não apresenta papel estrutural nos vegetais, mas atua principalmente em atividades enzimáticas, como fotossíntese, respiração, síntese de proteínas, balanço iônico, entre outros. O cálcio (Ca) forma substâncias que compõe a parede celular dos vegetais, tornando-o essencial para o crescimento do vegetal. Participa também de várias atividades metabólicas, como síntese de proteínas, ativação de enzimas e transporte de moléculas. O zinco (Zn) tem ação importante na ativação de enzimas e formação de cloroplastos (organela que atua no processo de fotossíntese). O cálcio e zinco são nutrientes importantes para as plantas, porém exigidos em menor quantidade, por isso são classificados como micronutrientes (SILVA, 2018).

Outro fator importante a se considerar nessa análise é o tipo de solo utilizado. O solo utilizado neste estudo foi o latossolo vermelho, que é um solo comum em regiões tropicais, equatoriais e subtropicais. Possui alto grau de intemperização (desgaste por fatores climáticos), baixa CTC ( $< 170 \text{ mmol/kg}$ ) com baixa fração de argila, variam de fortemente a bem drenados, possuem elevada acidez, normalmente são profundos e a coloração avermelhada se dá por conta da presença de óxidos e/ou hidróxidos de ferro e alumínio (SANTOS, 2018). O latossolo vermelho é comum em muitas regiões e biomas, portanto foi selecionado para o ensaio de lixiviação.

Na Tabela 13, estão os valores obtidos das quantidades de potássio e cálcio em miligramas (mg) e zinco em micrograma ( $\mu\text{g}$ ) lixiviadas para o extrato aquoso extraído e

analisado em cada semana do experimento. A Tabela contém também a soma total de nutriente (potássio, cálcio ou zinco) lixiviado ao longo das 12 semanas de ensaio.

**Tabela 13** - Quantidade de potássio, cálcio e zinco lixiviados durante teste.

<b>Potássio (mg)</b>							
Semana/Amostra	Controle	1	2	3	4	5	6
1	4,76	7,94	36,47	11,10	28,30	68,39	72,92
2	4,46	5,54	12,45	13,92	17,00	28,88	29,31
3	6,18	5,73	14,09	17,33	14,95	22,66	27,04
4	4,13	5,49	15,09	15,83	11,66	18,02	22,50
5	3,65	5,62	13,43	13,27	9,68	16,54	19,01
6	2,21	4,79	11,96	12,56	7,99	13,24	16,34
7	1,90	4,57	9,35	10,85	6,79	10,53	13,68
8	2,02	4,48	8,03	8,68	6,24	8,63	11,70
9	4,69	6,74	7,49	8,04	8,88	12,48	13,65
10	3,12	5,16	6,71	7,96	8,29	11,65	14,69
11	2,79	4,93	5,99	7,71	6,63	8,67	12,10
12	2,46	4,23	4,85	6,72	5,68	7,08	10,02
Soma (mg)	42,35	65,23	145,93	133,98	132,08	226,77	262,96
<b>Cálcio (mg)</b>							
Semana/Amostra	Controle	1	2	3	4	5	6
1	38,00	37,42	45,24	45,25	44,09	40,56	51,59
2	15,98	18,69	21,40	26,92	13,79	8,62	14,62
3	4,78	8,09	18,38	25,63	8,49	8,06	13,64
4	6,99	10,06	21,37	22,67	7,11	6,55	9,14
5	6,32	9,20	22,02	20,50	6,23	6,79	7,69
6	5,08	7,37	21,52	19,69	3,80	4,08	3,80
7	4,61	6,40	17,67	18,00	2,72	3,06	2,46
8	4,92	6,03	19,29	16,63	2,68	2,71	2,33
9	4,48	8,80	17,17	16,16	4,42	6,01	4,72
10	5,28	7,18	19,15	17,23	4,67	5,57	4,24
11	5,40	7,33	18,57	17,15	3,87	3,88	3,68
12	5,02	6,12	16,95	16,34	3,18	2,97	2,77

Soma (mg)	106,86	132,69	258,74	262,18	105,04	98,88	120,69
<b>Zinco (µg)</b>							
Semana/Amostra	Controle	1	2	3	4	5	6
1	7,070	15,052	7,995	10,109	7,275	4,080	11,480
2	19,505	7,960	11,218	5,110	24,569	7,426	7,150
3	0,205	0,320	0,240	0,079	0,320	0,240	0,080
4	0,040	0,080	0,240	0,040	0,280	0,240	0,280
5	0,540	0,208	0,328	0,356	0,474	0,510	0,623
6	0,512	0,611	0,372	0,182	0,611	0,564	0,611
7	0,470	0,235	0,141	0,384	0,611	0,705	0,658
8	0,665	0,470	0,423	0,368	0,564	0,605	0,368
9	0,259	0,110	0,185	0,000	0,222	0,219	0,073
10	0,138	0,092	0,319	0,044	0,186	0,140	0,273
11	0,372	0,047	*	0,047	0,322	0,322	0,186
12	0,368	0,046	0,276	0,092	0,368	0,322	0,184
Soma (µg)	30,143	25,230	21,737	16,809	35,802	15,372	21,965

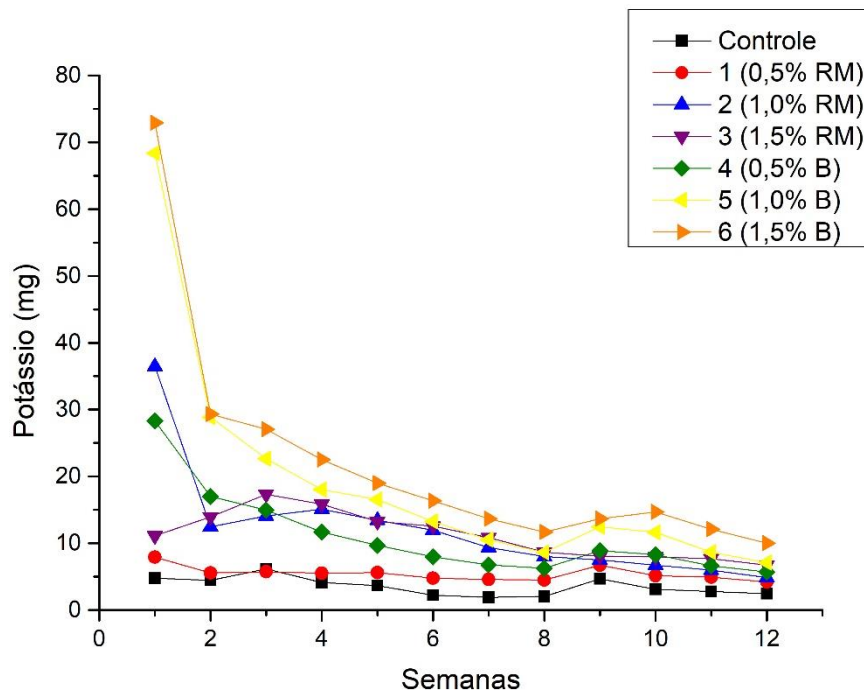
Fonte: Elaborada pelo autor; \* valor abaixo do limite de detecção.

Analisando os valores para o potássio, percebemos que a coluna 6 que continha 1,5% (m/m) de biochar teve a maior quantidade de potássio lixiviado ao longo de 12 semanas de experimento. Para melhor visualização dos dados, o gráfico (Figura 21) Potássio (mg) vs Semanas foi montado. É possível notar que nas primeiras duas semanas de ensaio, em ambas colunas, houve uma significativa eliminação de potássio no extrato aquoso. E isso pode ser explicado pela lixiviação do potássio livre no solo, que na presença de água foi facilmente extraído.

A partir da terceira semana houve uma diminuição gradativa da quantidade de K lixiviado nas colunas até a oitava semana. Nas colunas 1, 2 e 3 (contendo resíduo de maçã) notou-se a partir da segunda semana o aparecimento de fungos (Figura 22) semelhantes a mofo. E a presença desses fungos persistiu por todo o experimento até a finalização de 12 semanas. Não foi observada presença de fungos (mofo) nas colunas 4, 5 e 6 (contendo biochar) e na coluna controle. Acredita-se que o resíduo de maçã por ter origem de um fruto, contém quantidades significativas de moléculas simples, como frutose e glicose, que são facilmente metabolizadas por microrganismos presentes no solo. Logo, mesmo que a relação C/N do resíduo seja maior que a do biochar, na prática ele se decompôs primeiro que o biochar. VIEIRA,

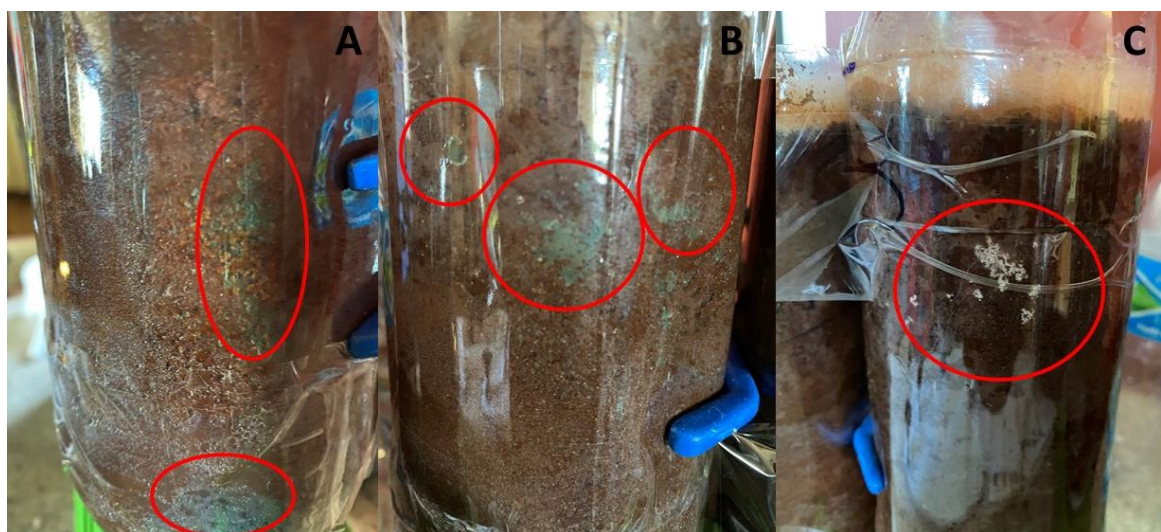
2017 afirma que mesmo que um material possua relação C/N menor que 30, sua estrutura recalcitrante pode impedir ou retardar a ação de microrganismos sobre o mesmo, logo o material e seus subprodutos persistiram por mais tempo no solo, e é o que foi observado nas colunas contendo biochar.

**Figura 21** - Gráfico Potássio (mg) vs Semanas de experimento de lixiviação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 22** - Presença de fungos identificados com 2 semanas de ensaio nas colunas contendo resíduo de maçã: (A) coluna 1 (0,5% RM), (B) coluna 2 (1,0% RM) e (C) coluna 3 (1,5% RM).



Fonte: Elaborada pelo autor.

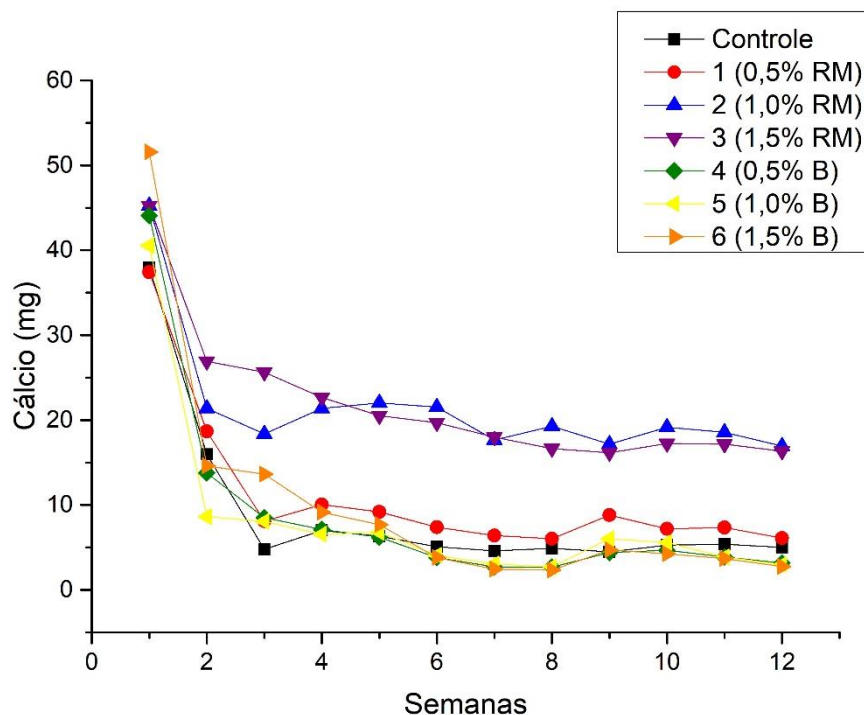
A partir da oitava semana de ensaio houve um aumento na quantidade de K lixiviado que pode ser atribuído à decomposição do resíduo e do biochar no solo e consequente liberação do nutriente. Nas colunas contendo biochar (4, 5 e 6) esse incremento atingiu o ápice na décima semana e voltou a decrescer, enquanto nas colunas contendo resíduo (1, 2 e 3) e controle o ápice foi atingido na nona semana e seguiu decrescendo nas semanas seguintes. Ao final do experimento nota-se que a soma da quantidade de potássio total lixiviada nas colunas contendo biochar foram superiores as colunas contendo resíduo de maçã e controle.

Em destaque para a coluna 6, que teve como soma total o valor de 262,96 mg de K extraídos em todo o ensaio. É de se esperar que o biochar leve vantagem sobre o resíduo na questão da quantidade de potássio liberado, uma vez que é do conhecimento desse estudo que o biochar contém maior teor de potássio (11.149,21 mg/kg) do que o resíduo (5.063,39 mg/kg) como demonstrado nos itens 5.1 e 5.8. De forma geral o biochar, mostrou bom desempenho em fornecer quantidades de potássio para o solo ao longo do período de experimento, sendo assim capaz de atuar como fertilizante orgânico.

A Figura 23 mostra o gráfico da quantidade de cálcio lixiviado vs período de tempo do experimento. Novamente nas primeiras duas semanas de ensaio, em ambas colunas, houve uma significativa eliminação de cálcio no extrato aquoso. Para o elemento cálcio, nota-se que as colunas 2 e 3 (contendo respectivamente 1,0% e 1,5% m/m de RM) desempenharam melhor interação com o mesmo. As colunas 2 e 3 tiveram valores bem próximos de quantidade total de cálcio lixiviado, sendo respectivamente 258,74 e 262,18 mg. A maior quantidade de cálcio liberada nas colunas contendo RM pode ser justificada pela presença de fungos e outros microrganismos que atuam na decomposição do material, como mencionado anteriormente. Assim houve liberação do cálcio para o solo e sua sequente lixiviação para o extrato.

As colunas contendo biochar tiveram uma quantidade (mg) de cálcio extraída muito similar a coluna controle (que continha apenas terra), portanto o biochar não apresentou grande influência sobre a gestão do cálcio no solo.

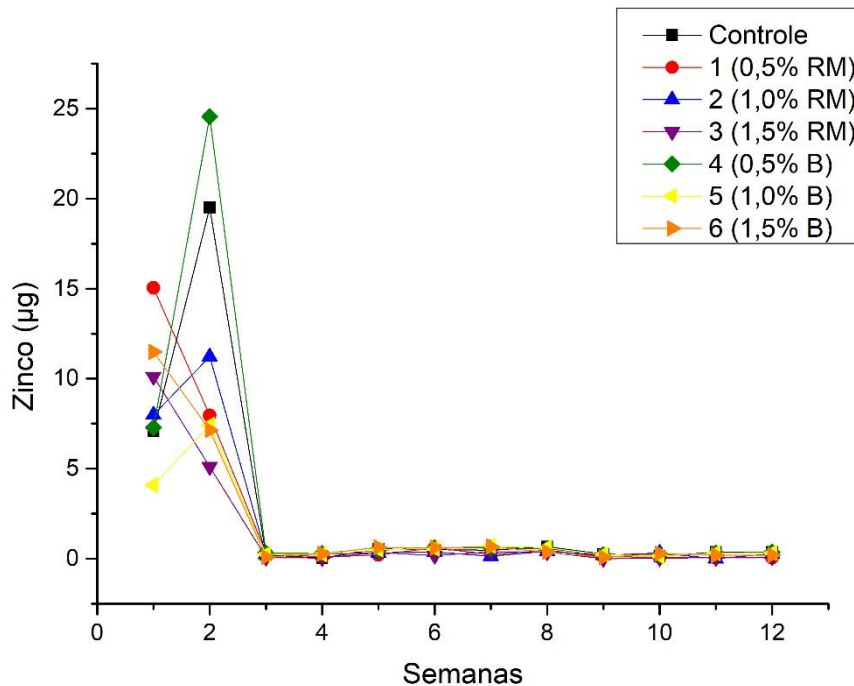
**Figura 23** - Gráfico Cálcio (mg) vs Semanas de experimento de lixiviação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 24 mostra o gráfico da quantidade de zinco lixiviado vs período de tempo do experimento. O zinco, assim como os elementos estudados anteriormente, seguiu o padrão de alta lixiviação nas primeiras duas semanas de ensaio em ambas colunas. Como a necessidade dos vegetais por zinco é menor (2 kg/ha) comparada aos outros elementos. Esse foi adicionado ao topo da coluna na quantidade de microgramas ( $\mu\text{g}$ ). É possível notar que após duas semanas de ensaio, quase todo o zinco foi lixiviado para o extrato e da terceira semana até a décima segunda semana apenas pequenos traços de zinco ( $<0,35 \mu\text{g}$ ) foram detectados. Acredita-se que a pouca quantidade de zinco no sistema somado a ocupação dos sítios negativos por outros elementos em maiores quantidades (como o K) presentes no solo fizeram com que o zinco fosse facilmente lixiviado para o extrato.

**Figura 24** - Gráfico Zinco (mg) vs Semanas de experimento de lixiviação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Outros fatores têm influência sobre a dinâmica dos nutrientes no solo, como por exemplo o pH do meio e a presença de outros elementos. O pH tem influência sobre a CTC do solo, como explicado anteriormente a CTC mede a capacidade do solo ou material em trocar íons positivos, logo em meio ácido ( $\text{pH} < 7$ ) os sítios negativos presentes no material são ocupados por íons  $\text{H}^+$ , assim há diminuição dos sítios disponíveis para interagir com os íons positivos e por consequência diminuição do valor da CTC. O inverso também é válido em meio básico ( $\text{pH} > 7$ ), os íons  $\text{OH}^-$  reagem com os íons  $\text{H}^+$  desocupando os sítios negativos dos materiais presentes no solo e isso faz com que a CTC aumente.

A presença de outros elementos, principalmente alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) no solo também atua sobre as interações dos nutrientes com os materiais trocadores de carga. Esses íons podem encontrar os sítios negativos primeiro e ocupá-los, não deixando assim que os elementos de estudo (K, Ca e Zn) interajam corretamente com esses sítios. No contexto geral do experimento, é possível afirmar que tanto o resíduo de maçã quanto o biochar influenciaram a dinâmica de lixiviação dos nutrientes estudados. Entretanto o biochar possui maior teor de macro e micronutrientes que o resíduo, fazendo com que sua aplicação no solo seja mais vantajosa. A maior permanência do biochar e seus subprodutos de decomposição no solo torna vantajosa a sua aplicação na agricultura, pois garante que o material atuará por longos períodos, sendo necessário menor frequência de reaplicações.



Após finalização das doze semanas de ensaio uma amostra de solo das colunas 3 (1,5% m/m RM) e 6 (1,5% m/m B) foram colhidas (Figura 25). Essas colunas foram selecionadas, porque continham desde o início do experimento de lixiviação maiores quantidades (g) dos materiais estudados e desejou-se observar o estado desses materiais no solo após o período de teste. É possível notar que a coluna 6 apresenta quantidades visíveis de biochar misturado ao solo (manchas pretas no solo), enquanto na coluna 3 pouco resíduo de maçã foi visualizado. Isso reforça a ideia de que a estrutura do biochar é mais recalcitrante (difícil de degradação/desconstrução) do que a do resíduo. Fazendo com que o biochar e seus produtos de decomposição atuem por mais tempo no solo.

**Figura 25** – Solo úmido das colunas 3 (direita) e 6 (esquerda) após 12 semanas de ensaio.



Fonte: Elaborada pelo autor.



## 6 CONCLUSÕES

A partir do planejamento composto central (PCC) foi possível otimizar a temperatura (°C) e o tempo (minutos) da reação de pirólise para conversão do resíduo de maçã em biochar tendo como variável resposta o teor de carbono fixo (%). O modelo planejado forneceu os parâmetros otimizados de 350 °C e 85 minutos e  $R^2$  de 0,896, sendo capaz de prever a variável resposta em 89,6%, um valor satisfatório. A reação de pirólise conduzida na temperatura e tempo otimizados produziu um biochar com 61,75 % de carbono fixo, um valor 8 vezes maior que o teor de carbono do resíduo de maçã.

A análise térmica das amostras mostrou que o biochar é termicamente mais estável que o resíduo de maçã, visto que passou em etapa anterior por tratamento térmico (pirólise). A análise morfológica mostrou que o biochar possui uma superfície altamente rugosa em comparação com o resíduo *in natura*, o que beneficia as interações do mesmo com a água, nutrientes, microrganismos e outras substâncias presentes no solo. O teor de macro e micronutrientes mostrou também que o biochar apresenta quantidades significativas de potássio (11.149 mg/kg) e fosforo (794,06 mg/kg) potencializando ainda mais sua aplicação no solo.

Os testes de CTC e CRA realizados demonstraram que ambos materiais possuem as exigências mínimas para serem utilizados como condicionador de solo comercial e são classificados como Classe “A”. Entretanto o biochar possui vantagens em relação ao resíduo por causa dos valores da relação C/N, razões atômicas O/C e H/C, teor de carbono e nutrientes, possuindo assim elevado potencial para ser utilizado na melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

O teste de lixiviação evidenciou que tanto o resíduo quanto o biochar influenciaram a dinâmica de lixiviação do potássio e cálcio na amostra de solo (latossolo vermelho). Ao final do experimento notou-se que mesmo o biochar apresentando relação C/N menor que a do resíduo, portanto na teoria se decompõe mais rápido. O biochar se apresentou em quantidades significativas junto ao solo das colunas após o período de doze semanas, diferente do resíduo de maçã que a partir da segunda semana de experimento deu sinais de decomposição através do aparecimento de fungos.

O biochar é um material de menor custo se comparado com outros produtos similares no mercado, com matéria-prima (resíduos lignocelulósicos) abundante, biodegradável (sem formar subprodutos tóxicos) e estável para ser aplicado. A conversão do resíduo de maçã em biochar é uma vantagem para a valorização dos resíduos lignocelulósicos e abre a possibilidade de novos estudos na área com novas aplicações, novas metodologias de produção e implementação da diversificação de resíduos utilizados como matéria-prima.

## 7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos a serem realizados futuramente pode-se citar:

- Avaliação do uso da atmosfera inerte ( $N_2$  ou outro gás inerte) na reação de pirólise e influências sobre os parâmetros de teor de carbono fixo, rendimento gravimétrico e textura do material;
- Avaliação de metodologia de ativação química (sulfonação) do biochar, acrescentando grupos funcionais  $-SO_3^-$  que aumentam a reatividade e áreas de sítios ativos do material, tornando o seu uso ainda mais vantajoso;
- Avaliação de possíveis outras aplicações para o biochar de resíduo de maçã, como por exemplo na catálise heterogênea da reação de transesterificação ou esterificação óleos vegetais e gorduras animais à biodiesel.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABPM. **Anuários da maçã 2019**. Disponível em: <<http://www.abpm.org.br/anuarios-da-maca>> Acesso em 26/03/2020.
- ALARCON-ROJO, A. D.; LUCERO, V.; CARRILLO-LOPEZ, L.; JANACUA, H. **Use of apple pomace in animal feed as an antioxidant of meat**. South African Journal of Animal Science, v. 49, no. 1, 2019. <https://doi.org/10.4314/sajas.v49i1.15>
- ANTERO, R. V. P.; RIBEIRO, M. E. G.; SUZUKI, L. L., et al. **Obtenção de hydrochar a partir de carbonização hidrotérmica de cascas do fruto de Magonia pubescens A. St. Hil. Sapiendaceae: Caracterização e avaliação em processo de adsorção**. Revista Matéria, v.24, n. 2, 2019.<https://doi.org/10.1590/s1517-707620190002.0693>
- ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) números 7 e 8**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#/>> Acesso em: 09/04/2020.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation and Discovery**. 2ª edição, editora Wiley-Interscience, 2005.
- BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading**. Biomass and Bioenergy, v. 38, p. 68-94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience Publishers, v.2. p. 561-587, 1967.
- CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; RYU, C.; JEON, J. K.; SHIN, M. C.; PARK, Y. K. **Production and Utilization of Biochar: A Review**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- CHEN, R.; LI, Q.; XU, X.; ZHANG, D. **Comparative pyrolysis characteristics of representative commercial thermosetting plastic waste in inert and oxygenous atmosphere**. Fuel, vol. 246, p. 212-221, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.129>
- COLLINS-MARTÍNEZ, V.; GUERRERO, M. R. B.; PAULA, M. M. S.; ZARAGOZA, M. M.; GUTIÉRREZ, J. S. VELDERRAIN, V. G.; ORTIZ, A. L. **Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass**. International Journal of Hydrogen Energy, 39, p. 16619-16627, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.012>

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campina, SP: Editora UNICAMP, 2008.

EBC. **European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar**. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Suíça, Versão 8.3E de 01 de setembro de 2019. Disponível em: <<http://www.europeanbiochar.org/en/download>> Acesso em: 02/05/2020.

ECHART, C. L.; CAVALLI-MOLINA, S. **Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético**. *Ciência Rural*, v. 31, n. 3, p. 531-541, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000300030>

ELKHALIFA, S.; AL-ANSARIA, T.; MACKAY, H. R.; MACKAY, G. **Food waste to biochar through pyrolysis: A review**. *Resources, Conservation & Recycling*, 144, p. 310-320, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.01.024>

FIARAVANÇO, J. C.; DOS SANTOS, R. S. S. **Maçã: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília, DR: Embrapa, p. 239, 2013.

FERNANDES, P. A. R. et al. **Apple pomace extract as a sustainable food ingredient**. *Antioxidants*, 8, 189, 2019. <https://doi.org/10.3390/antiox8060189>

GUILHEN, S. N.; COLETI, J. TENORIO, J. A. S.; FUNGARO, D. A. **Influence of pyrolytic temperature on uranium adsorption capability by biochar derived from macauba coconut residue**. INAC, 2017.

HAMEED, Z.; NAQVI, S. R.; NAQVI, M. et al. **A comprehensive review on thermal coconversion of biomass, sludge, coal, and their blends using thermogravimetric analysis**. *Journal of Chemistry*, Vol. 2020, p. 23, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/5024369>

HIJOSA-VALSERO, M.; PANIAGUA-GARCÍA, A. I.; DÍEZ-ANTOLÍNEZ, R. **Biobutanol production from apple pomace: the importance of pretreatment methods on the fermentability of lignocellulosic agro-food wastes**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101, p. 8041-8052, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8522-z>

IBI. **Biochar for Environmental Management**. Disponível em: <<https://biochar-international.org/book/>> Acesso em: 10/04/2020.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA) e Pesquisa Agrícola Municipal (PAM) 2018**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>> Acesso em: 26/03/2020.

JINDO, K.; MIZUMOTO, H.; SAWADA, Y.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; SONOKI, T. **Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues**. Biogeosciences, 11, p. 6613-6621, 2014. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6613-2014>

KIM, S; LEE, Y.; LIN, K. A.; HONG, E.; KWON, E. E.; LEE, J. **The valorization of food waste via pyrolysis: A review**. Journal of Cleaner Production, v. 259, 120816, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120816>

KIST, B. B. et al. **Anuário Brasileiro da maçã 2019**. Ed. Gazeta Santa Cruz, p. 56, 2019.

KENNEDY, M.; LIST, D.; LU, Y.; FOO, L. Y. **Apple pomace and products derived from apple pomace: use composition and analysis**. Modern methods of plant analyses: analysis of plant waste materials. Berlin: Springer Verlag, p. 75-119, 1999. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-03887-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-03887-1_4)

KOLNIAK-OSTEK, J.; OSZMIANSKI, J.; RUTKOWSKI, K.P.; WOJDYŁO, A. **Effect of 1-methylcyclopropene postharvest treatment apple and storage on the cloudy juices properties**. LWT - Food Science and Technology, England, v. 59, n. 2, part. 1, p. 1166-1174, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.050>

KREVELEN, V., W., D. **Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal**. Fuel, v. 29, pp. 269-284, 1950.

KUZNIA, M.; MAGIERA, A.; JERZAK, W.; PIELICHOWSKA, K; SIKORA, J. **Biogas production from agricultural and municipal waste**. E3S Web Conf., v. 108, Energy and Fuels, 02010, 2019. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910802010>

LAIRD, D. A.; BROWM, R. C.; AMONETTE, J. E. LEHMANN, J. **Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar**. Biofuels, Bioproducts & Biorefining, 2009. <https://doi.org/10.1002/bbb.169>

LAZZARI, L. K.; SILVA, M. P.; ZIMMERMANN, M.; PERONDI, D.; RESTELATTO, D.; ZATERRA, A. J.; SANTANA, R. M. C. **Aerogéis de carbono a partir de biomassa para utilização como isolante térmico**. Anais do 23 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMAT), Foz do Iguaçu, 2018.

LAZZAROTTO, J. J.; GIRARDI, C. L.; ZANDONA, G. P. **Parâmetros para investimentos na produção de suco integral de maçã com alto padrão tecnológico**. Bento Gonçalves, RS, Embrapa Uva e Vinho, 2016.

- LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K. S.; YANG, W.; PARK, Y. K.; JUNG, J.; HYUN, S. **Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C.** *Bioresource Technology*, v. 148, p. 196-201, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135>
- LENARDAO, E. J.; FREITANG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. **"Green chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa.** *Química Nova*, vol. 26, no. 1, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>
- LUO, J.; XU, Y.; FAN, Y. **Upgrading Pectin Production from Apple Pomace by Acetic Acid Extraction.** *Appl Biochem Biotechnol* 187, p. 1300-1311, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12010-018-2893-1>
- LYU, F. et al. **Apple pomace as a functional and healthy ingredient in food products: A review.** *Processes*, 8(3), 319, 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8030319>
- MAIA, C. M. B. F. **Biochar: Uma nova ferramenta no manejo de solos.** II Seminário de Atualização Florestal e XI Semana de Estudos Florestais, 2010.
- MAIA, J. V.; BOM, R. P. **Análise do planejamento fatorial aplicado ao processo de moldagem por injeção do poliestireno.** Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 2009.
- MAPA. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos.** MAPA/SDA/CGAL, p. 220, 2014.
- MAPA. **Instrução Normativa SDA Nº 35,** de 4 de julho de 2006. Dispõe sobre as especificações de condicionadores de solo, destinados à agricultura, 2006.
- MAPA. **Instrução Normativa SDA Nº 7,** de 12 de abril de 2016. Dispõe sobre os limites máximos de contaminantes em substrato para plantas, fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo, destinados à agricultura, 2016.
- MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass.** *Bioresource Technology*, 83, 37-46, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- MILIOTTI, E.; CHIARAMONTI, D.; CASINI, D. **Biochar: materie prime, processi e caratteristiche del prodotto.** CampusLab, 2018.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Documento 236 p. 54, Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

NBR 8290 (MB1892). **Carvão mineral - Determinação do teor de matérias voláteis - Método de ensaio**. ABNT, 1983.

ONU Brasil. **A agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>> Acesso em: 08/04/2020.

PIRES, I. C. S. A.; NAKASHIMA, G. T.; PADILLA, E. R. D.; SANTOS, L. R. O.; VARANDA, L. D.; ALESI, L. S.; YAMAJI, F. M. **Biochar de palha de cana-de-açúcar: Caracterização e estudo do processo**. Revista Virtual de Química, vol. 10, no. 4, 2018.

QING, J. et al. **Acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation of soluble and hydrolyzed sugars in apple pomace by Clostridium beijerinckii P260**. Fuel, v. 244, p. 536-544, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.177>

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

SANTOS, S. R. **Estudo da determinação da razão Ca/P em hidroxiapatita por métodos espectrométricos**. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, 2011.

SCHIMMELPFENNIG, S., GLASER, B. **One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars**. Journal of Environmental Quality, v. 41, n. 4, pp. 1001-1013, 2012. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0146>

SILVA, D. J. **Capítulo 6: Nutrição Mineral**. Uva: do plantio à colheita. Viçosa, MG, Editora UFV, p. 84-103, 2018.

TAPPI T 211 om-93. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius**. Tappi Standards, 1993.

TAPPI T222 om-98. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. Tappi Standards, 1998.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. **Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 55, p. 467-481, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>



VIEIRA, R. F. **Ciclo do Nitrogênio em sistemas agrícolas**. Embrapa Meio Ambiente, Brasília DF, 2017.

VILELA, F. **Desenvolvimento de um Condicionador de Solos a partir da biomassa de Magonia pubescens e avaliação de eficiência em diferentes tipos de solo**. Tese de Doutorado, UnB, Brasília, 2017.

WAPA. **Southern Hemisphere and consolidated Northern Hemisphere crop forecast: Industry cautiously optimistic about 2018 campaign**. Disponível em: <[http://www.wapa-association.org/asp/article\\_2.asp?doc\\_id=630](http://www.wapa-association.org/asp/article_2.asp?doc_id=630)> Acesso em: 27/03/2020.

WU, L.; LIU, M. **Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention**. Carbohydrate Polymers, v. 72, n. 2, p. 240-247, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.020>

XU, F.; YU, J.; TESSO, T.; DOWELL, F.; WANG, D. **Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review**. Applied Energy, v. 104, p. 801-809, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>

ZANELLA, K. **Produção de briquetes de carvão vegetal por meio do beneficiamento do bagaço da laranja (Citrus sinensis)**. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, 2018.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. **Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate**. Bioresource Technology, v. 176, p. 288-291, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.011>

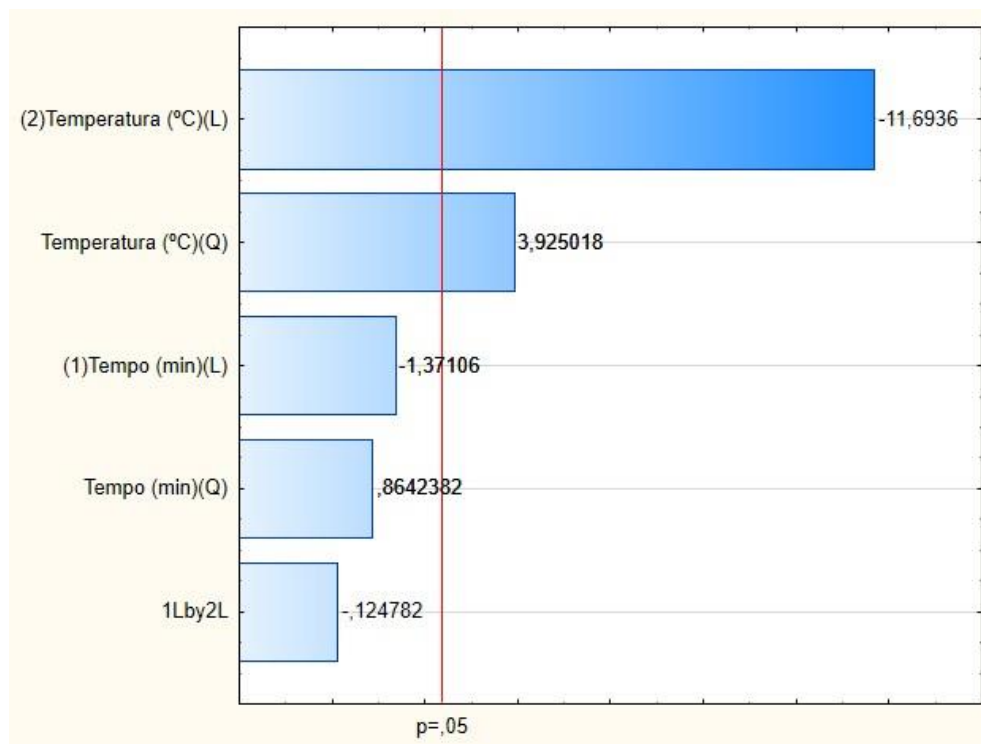
ZHANG, S.; JI, Y.; DANG, J.; ZHAO, J. CHEN, S. **Magnetic apple pomace biochar: Simple preparation, characterization and application for enriching Ag(I) in effluents**. Science of the Total Environment, v. 668, p. 115-123, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.318>

## ANEXO A

**Tabela 14** - Efeitos e interações calculadas para a variável Material Volátil (%) e ANOVA para o planejamento composto central 2<sup>2</sup>.

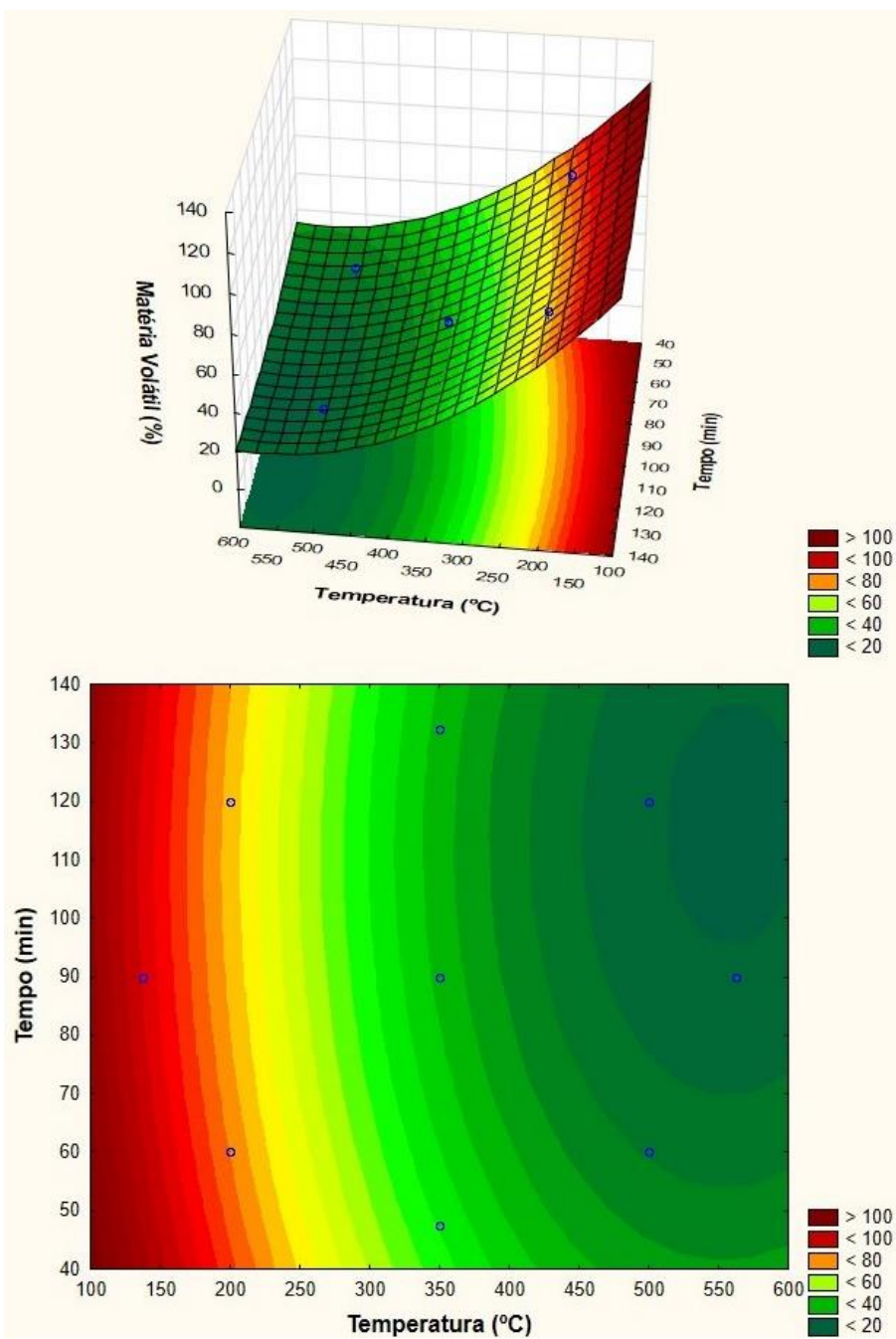
Fator	Efeito	Erro Puro	t(7)	p	Coefficiente	Erro do Coeficiente
Média	38,9660	2,867160	13,5905	0,000003	38,9660	2,867160
(1) Temperatura (Linear)	-53,0117	4,533379	-11,6936	0,000008	-26,5058	2,266689
Temperatura (Quadrática)	19,0815	4,861507	3,9250	0,005712	9,5407	2,430753
(2) Tempo (Linear)	-6,2155	4,533379	-1,3711	0,212693	-3,1078	2,266689
Tempo (Quadrático)	4,2015	4,861507	0,8642	0,416087	2,1007	2,430753
1 L by 2 L	-0,8000	6,411166	-0,1248	0,904204	-0,4000	3,205583
<b>Análise de variância (ANOVA)</b>						
Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p	R <sup>2</sup>
(1) Temperatura (°C)(L)	5620,479	1	5620,479	136,7412	0,000008	0,9566
Temperatura (°C)(Q)	633,224	1	633,224	15,4058	0,005712	
(2) Tempo (min)(L)	77,266	1	77,266	1,8798	0,212693	
Tempo (min)(Q)	30,700	1	30,700	0,7469	0,416087	
1L by 2L	0,640	1	0,640	0,0156	0,904204	
Erro	287,721	7	41,103			
Total da soma quadrática	6624,519	12				

**Figura 26** - Diagrama de Pareto sobre o efeito do tempo e temperatura no teor de material volátil.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27 - Gráfico de superfície 3D e 2D para a Temperatura vs Tempo; Material Volátil.



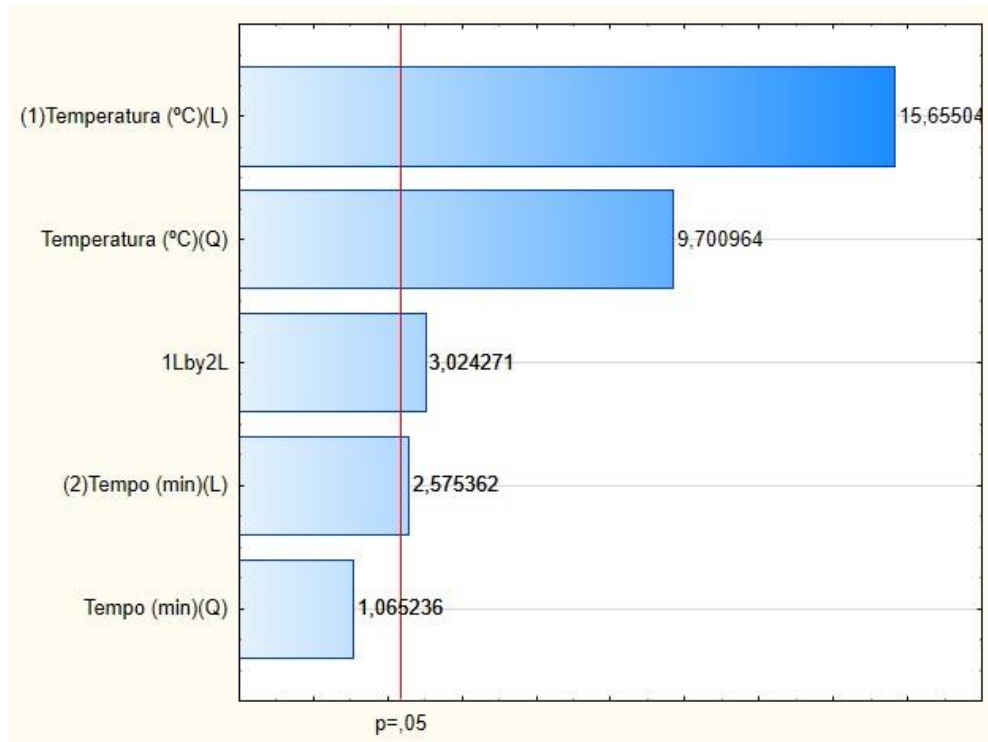
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 15** - Efeitos e interações calculadas para a variável Cinzas (%) e ANOVA para o planejamento composto central 2<sup>2</sup>.

Fator	Efeito	Erro Puro	t(7)	p	Coefficiente	Erro do Coeficiente
Média	6,67600	2,295018	2,90891	0,022696	6,67600	2,295018
(1) Temperatura (Linear)	56,80808	3,628742	15,65504	0,000001	28,40404	1,814371
Temperatura (Quadrática)	37,75025	3,891392	9,70096	0,000026	18,87512	1,945696
(2) Tempo (Linear)	9,34532	3,628742	2,57536	0,036720	4,67266	1,814371
Tempo (Quadrático)	4,14525	3,891392	1,06524	0,322127	2,07262	1,945696
1 L by 2 L	15,52000	5,131816	3,02427	0,019270	7,76000	2,565908
<b>Análise de variância (ANOVA)</b>						
Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p	R <sup>2</sup>
(1) Temperatura (°C)(L)	6454,317	1	6454,317	245,0802	0,000001	0,9807
Temperatura (°C)(Q)	2478,402	1	2478,402	94,1087	0,000026	
(2) Tempo (min)(L)	174,670	1	174,670	6,6325	0,036720	
Tempo (min)(Q)	29,884	1	29,884	1,1347	0,322127	
1L by 2L	240,870	1	240,870	9,1462	0,019270	
Erro	184,349	7	26,336			
Total da soma quadrática	9533,681	12				

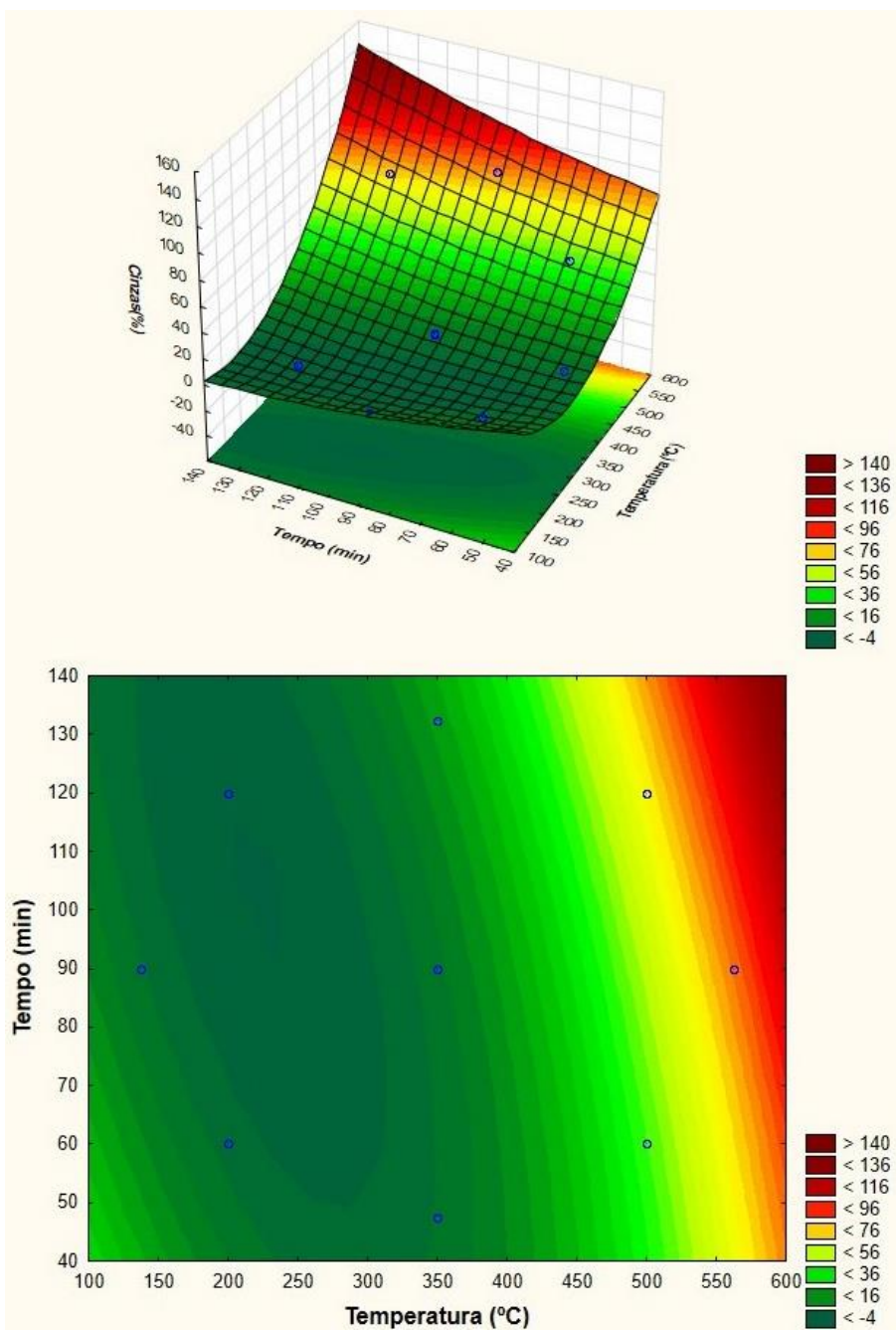
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 28** - Diagrama de Pareto sobre o efeito do tempo e temperatura no teor de cinzas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 - Gráfico de superfície 3D e 2D para a Temperatura vs Tempo; Cinzas.



Fonte: Elaborada pelo autor.