

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO TOTAL EM BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO POR DIGESTÃO EM FORNO MICRO-ONDAS

Keyla Bendia Pires¹, Barbara Leticia de Freitas Mendes Braga¹, Diego Lang Burak¹,

¹Universidade Centro de Ciências Agrárias e Engenharias - Universidade Federal do Espírito Santo
Alto Universitário, s/n, CP 16 - CEP 29500-000 Alegre - ES, Brasil, keyla.pires@gmail.com,
barbslfm@gmail.com, dlburak.ufes@gmail.com.

Resumo

A utilização de recursos subutilizados de atividades humanas se alinha a princípios ambientais, como a conversão de resíduos urbanos em adubos orgânicos, mitigando efeitos nos ecossistemas. Focando no lodo de esgoto (LE), um desafio ambiental, a pesquisa adotou uma abordagem síntese térmica da biomassa, como objetivo de analisar Cálcio e Magnésio total a partir da digestão em micro-ondas do lodo de esgoto da região do sul do Espírito Santo. O método incluí a coleta, secagem e moagem da biomassa, seguido por pirólise lenta em três temperaturas. A análise química envolve a digestão por micro-ondas, além do uso de reagentes como o Ácido nítrico (HNO₃) ultrapuro, utilizado na proporção 1:1000, relação peso do biochar para volume de HNO₃. A solução resultante foi análise por absorção atômica em chama (FAAS) e feita a avaliação estatística, para correlaciona método com de base o livro "Available nutrients in biochar".

Palavras-chave: Biomassa. Digestão. FAAS.

Área de Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.

Introdução

Devido às crescentes preocupações ambientais e sociais resultantes do aumento da população, surge uma necessidade imperativa de desenvolver tecnologias aplicáveis à agricultura, a fim de assegurar a sustentabilidade da produção agrícola (BOECHAT et al., 2014).

A prática de utilizar recursos subutilizados ou desperdiçados originados de atividades humanas se encaixa de maneira significativa em um contexto fundamentado em princípios sustentáveis (FARIAS et al., 2013). Um exemplo notável disso é a produção constante e substancial de resíduos urbanos, que pode ser transformada em uma fonte alternativa de adubos orgânicos em diversas atividades, contribuindo assim para mitigar os impactos negativos da sociedade moderna nos ecossistemas (CORRÊA et al., 2010).

O lodo de esgoto (LE) representa um desafio ambiental considerável, uma vez que seu acúmulo em áreas de secagem de estações de tratamento de esgoto se tornou uma preocupação crescente globalmente. Devido à produção contínua desse resíduo, há uma necessidade premente de encontrar soluções eficazes para seu manejo apropriado, a fim de minimizar os efeitos adversos sobre o meio ambiente (RIGO et al., 2014).

A abordagem pirolítica para a conversão de biomassa, que envolve a decomposição térmica na ausência de oxigênio, tem se destacado como uma alternativa relevante para o tratamento térmico do lodo de esgoto (VIEIRA et al., 2014). Esse processo resulta na formação de biochar, um material sólido que pode ser aproveitado como adubo orgânico na agricultura, bem como na produção de biogás e bio-óleo, que também podem ser explorados como fontes alternativas de energia (ABNISA et al., 2011).

Metodologia

O procedimento metodológico adotou uma abordagem analítica quantitativa. O delineamento experimental abrangeu a análise do biocarvão proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) pertencente à Empresa BRK Ambiental, localizada em Cachoeiro de Itapemirim, na região Sul do

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

estado do Espírito Santo. Foram consideradas três temperaturas de pirólise, com dois ambientes distintos de calcinação (um com indução de argônio e outro em atmosfera oxidante).

A coleta das amostras foi concedida pela própria empresa e a biomassa coletadas em sacos de lixos pretos, para a adesão de decantação simples em uma estufa com exposição temperatura ambiente, do período de maio a julho, para reduzir o teor de água na biomassa. O material seco foi pesado e passou pela moagem e peneiramento ($< 0,5 \text{ mm}$) armazenado em potes de PET (Politereftalato de etileno, derivado do petróleo) em uma umidade de 12% a 20%, entre os períodos de julho a dezembro, que prosseguiu para o processo de pirólise lenta em três temperaturas, conforme detalhado na Tabela abaixo:

Tabela 1 - Condições do processo de pirólise

Tratamento	Projeção rampa de aquecimento (min^{-1})	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)
T1	60	350
T2	60	550
T3	60	750

Fonte: Autor, 2022

A pirólise foi conduzida em um forno Mufla, modelo compacto especialmente projetado para laboratório. Após a conclusão do processo, o biocarvão foi mantido no reator até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, o material carbonizado foi novamente quantificado e armazenado em PET para a realização das análises físicas e químicas.

A abordagem adotada envolveu o uso de ácido nítrico (HNO_3) de grau ultrapuro, seguindo o método EPA 3052. A proporção utilizada foi de 1:1000; 0,1g do biochar sintetizado foi combinado com 10 mL de HNO_3 . Antes da digestão realizou a pré-digestão, com um período de repouso de 15 minutos, essa etapa foi recomendada devido à necessidade de preservar a segurança e a durabilidade dos recipientes de Teflon, que foram expostos a altas temperaturas e pressão durante o processo.

Após a digestão, a solução resultante foi para um balão volumétrico de 25 mL e completada com água ultrapura até atingir o menisco, com o objetivo de padronizar o produto solubilizado e recolocadas em potes esterilizados e armazenados na gelada, essa etapa foi realizada para possibilitar a análise por absorção atômica em chama (FAAS).

Resultados

A pirólise é um importante processo industrial que envolve a decomposição térmica de materiais orgânicos, como plásticos e borrachas, para a obtenção de produtos úteis como gases, óleos e carvão (SANTOS, 2017). Durante a pirólise, garantir uma atmosfera adequada no interior do reator é fundamental para evitar reações indesejadas e melhorar a qualidade dos produtos finais (Santos, 2017).

Para quantificações espectrofotométricas de absorção atômica em chama (FAAS) foi analisado dois macros nutrientes essenciais para saúde das plantas, são eles: Cálcio Total (Ca_{tot}) e Magnésio Total (Mg_{tot}), os valores encontrados estão relacionados na tabela abaixo:

Tabela 2- Dados estatísticos para atmosfera de Argônio

ATM	TEMP	REP	Ca_{tot}	Mg_{tot}	*Test. $\text{Mg}_{\text{tot}} \times \text{Test. Ca}_{\text{tot}}$
Ar	350	1	11,2062	1,1133	a
Ar	350	2	11,7007	1,1429	a
Ar	350	3	12,9271	1,5210	a
Ar	550	1	12,6915	1,7350	a
Ar	550	2	15,6673	1,4787	a
Ar	550	3	10,7303	2,8418	b
Ar	750	1	12,8381	2,1600	b
Ar	750	2	12,6706	1,4911	a
Ar	750	3	16,4527	3,0527	c

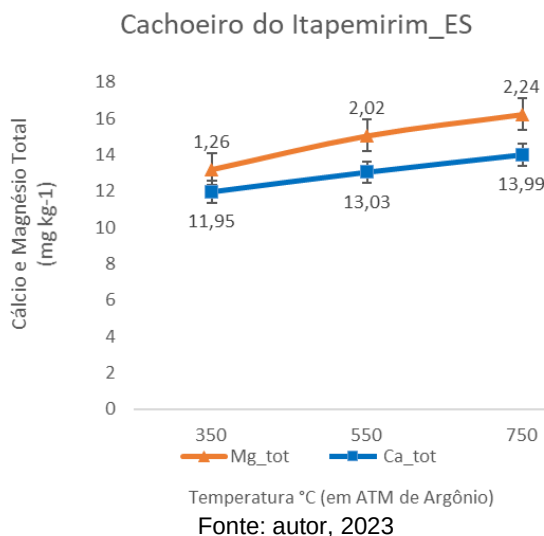
*Teste de Tukey para Ca_{tot} : Alfa 0,05; Graus de liberdade de erro 36; Quadrado médio do erro 5,43; Valor crítico: 2,87; Diferença significativa mínima 1,29; Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.

Fonte: Autor, 2023

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Usando a Mufla para simular este processo de pirólise industrial, com uma atmosfera mista. Uma forma de controlar a atmosfera dentro do reator é usando gases inertes como Nitrogênio ou Argônio (FERREIRA, 2019). Esses gases ajudam a reduzir a chance de reações secundárias e garantem condições ideais de pirólise. Porém, é importante observar que, com o tempo, uma mufla mais antiga pode não conseguir manter a saturação desses gases, resultando em uma atmosfera menos inerte (OLIVEIRA, 2016).

Gráfico 1- Médias da tendência de Macro nutriente Ca_{total} e Mg_{total} após a síntese das temperaturas pré-atmosfera de Argônio:



Em uma atmosfera mista é aquela que a composição da atmosfera o nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) que, o gás carbônico (CO_2), 0,03% e outros gases (0,93%), e com novos conceitos de “air pollutants”: metano (CH_4), hidrogênio (H_2), óxido nitroso (NO_2) e ozônio (O_3), descrito por SMITH, J., SMITH, JD, et al. 2020. Submeter essa condição, é previsto já que as propriedades do material desconhecido pela literatura, a possível mudança de atmosfera pode interferir na síntese final, visto que muito deles tem propriedade oxidativa, portanto nomeamos o novo ensaio de “atmosfera oxidante”, que foi quantificada por análise espectrofotométrica de absorção atômica em chama (FAAS), nas mesmas condições descrita anteriormente, os valores encontrados estão relacionados a tabela abaixo:

Tabela 4- Dados estatísticos para atmosfera de Oxigênio

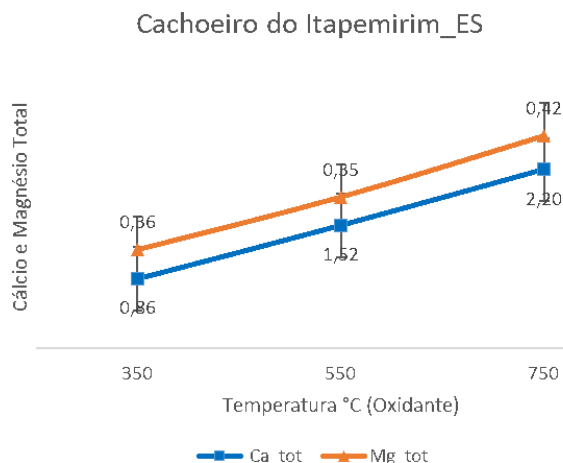
AT M	TEMP	REP	Ca_{tot}	Mg_{tot}	*Test. Ca_{tot}	Mg_{tot}	Test.
OX	350	1	0,343	0,318	a		
OX	350	2	1,943	0,369	b		
OX	350	3	0,289	0,390	a		
OX	550	1	2,480	0,425	a		
OX	550	2	0,582	0,268	a		
OX	550	3	1,483	0,363	a		
OX	750	1	2,386	0,358	c		
OX	750	2	2,569	0,487	c		
OX	750	3	1,658	0,412	b		

*Teste de Tukey para Ca_{tot} : Alfa 0,05; Graus de liberdade de erro 36; Quadrado médio do erro 5,43; Valor crítico: 2,87; Diferença significativa mínima 1,29; Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes.

Fonte: Autor, 2023

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Gráfico 2- As médias da tendência de Macro nutriente Total, após a síntese das temperaturas pré-estabelecida em razão a submissão da atmosfera Oxidante:



Discussão

Nesta ETE o lodo de esgoto e pré tratado antes de destinado ao aterro sanitário, a empresa de saneamento ambiental faz o emprego de polímero natural para o flocular. O processo de digestão, recomendou-se geralmente a utilização de reagentes de grau ultrapuro. Isso incluiu o uso de HCl (ácido clorídrico), HNO_3 (ácido nítrico), H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), com concentrações respectivas de 30% a 40%, 68% a 70%, 95% a 98 % e 30% a 32%.

O método EPA 3051A, que utiliza micro-ondas, requer o emprego de HNO_3 ou de uma mistura contendo HNO_3 e HCl (USEPA, 2007), que foi descartada ao primeiro momento.

Assim digestão foi feita com ácida de HNO_3 ultrapuro seguindo o princípio dos sistemas reações simples do que as associadas. A presença de emissão de ácido nitroso formada no sistema $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Chlistunoff et al., 1999) pode estimular a produção de ácido peróxido nitroso.

O peróxido nitroso demonstra uma habilidade de criar radicais nitro altamente reativos que interagem de forma eficaz com estruturas arenosas ou fulerenos. Por outro lado, a presença do ácido introduz radicais de oxigênio no ambiente, enriquecendo o processo de digestão. Além disso, o ácido pode promover a formação de oxigênio atômico e geração de cátions hidroxila (OH^+), que têm a capacidade de atacar ligações duplas carbono-carbono (Zhang e outros, 2003).

Conclusão

O desenvolvimento de métodos de digestão específicos ainda carece de informações abrangentes, destacando a importância de uma consideração aprofundada nesse aspecto. Notavelmente, observou-se que na atmosfera de argônio, as concentrações localizadas foram mais elevadas, e um padrão linear emergiu quando as concentrações concentradas de acordo com a temperatura. Além disso, nas duas atmosferas, as concentrações de magnésio superaram as de cálcio. Esse estudo norteia a necessidade contínua de investigação mais aprofundada para aprimorar a compreensão das complexas envolvendo a digestão e a formação de produtos em sistemas de biochar de Lodo de esgoto.

Referências

ABNISA, Faisal; DAUD, W. M. A. Wan; HUSIN, W. N. W.; SAHU, J. N. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. **Biomass & bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1863–1872, 2011. DOI 10.1016/j.biombioe.2011.01.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.033>.

AWASTHI, Mukesh Kumar. Engineered biochar: A multifunctional material for energy and environment. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 298, n. 118831, p. 118831, 2022. DOI

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

10.1016/j.envpol.2022.118831. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749122000458>.

BOECHAT, C. L. Lodos de esgoto doméstico e industrial no crescimento inicial e qualidade de mudas de pinhão-manso. **Bioscience Journal**, v. 30, p. 782–791, 2014. .

CAO, Ting; CHEN, Fu Wen; MENG, Jun. Influence of pyrolysis temperature and residence time on available nutrients for biochars derived from various biomass. **Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects**, v. 40, n. 4, p. 413–419, 2018. DOI 10.1080/15567036.2016.1225137. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2016.1225137>.

CORRÊA, Rodrigo S.; SILVA, Lucas C. R.; BAPTISTA, Gustavo M. M.; SANTOS, Perseu F. dos. Fertilidade química de um substrato tratado com lodo de esgoto e composto de resíduos domésticos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental/Brazilian Journal of Agricultural and Environmental Engineering**, v. 14, n. 5, p. 538–544, 2010. DOI 10.1590/s1415-43662010000500012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-43662010000500012>.

DE WATHUDURA, P. D.; PEIRIS, C.; NAVARATHNA, C. M. **Microwave and open vessel digestion methods for biochar**. [S. l.: s. n.], 2020.

FARIAS, W. M.; ET AL. FARIAS, W. M. Propriedades físicas e químicas de substratos produzidos utilizando macrófitas aquáticas. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 2013, p. 3257–3270, 2013. .

FERREIRA, A. Importância da manutenção da mufla em reatores de pirólise. **Jornal de Engenharia Industrial**, v. 15, n. 3, p. 70–76, 2019. .

HOBBS, P. V. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. [S. l.]: Cambridge University Press, 2000.

KOMKIENE, J.; BALTRENAITE, E. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium(II), Copper(II), Lead(II), Zinc(II)] from aqueous phase. **International journal of environmental science and technology: IJEST**, v. 13, n. 2, p. 471–482, 2016. DOI 10.1007/s13762-015-0873-3. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-015-0873-3>.

KRASKA, P.; OLESZCZUK, P.; ANDRUSZCZAK, S.; KWIECIŃSKA-POPPE, E.; RÓŻYŁO, K.; PAŁYS, E.; GIERASIMIUK, P.; MICHAŁOJC, Z. Effect of various biochar rates on winter rye yield and the concentration of available nutrients in the soil. **Plant, soil and environment**, v. 62, n. 11, p. 483–489, 2016. DOI 10.17221/94/2016-pse. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.17221/94/2016-pse>.

LEPRI, Fábio G.; BORGES, Daniel L. G.; ARAUJO, Rennan G. O.; WELZ, Bernhard; WENDLER, Frank; KRIEG, Marcus; BECKER-ROSS, Helmut. Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black for Lyocell fiber production using direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 980–987, 2010. DOI 10.1016/j.talanta.2010.01.050. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.050>.

MAVROEIDIS, George P. Discussion on “Displacement damping modification factors for pulse-like and ordinary records” by F. Mollaioli, L. Liberatore, and A. Lucchini [Eng. Struct. 78 (2014) 17–27 doi: 10.1016/j.engstruct.2014.07.046]. **Engineering structures**, v. 100, p. 249–252, 2015. DOI 10.1016/j.engstruct.2015.04.047. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engstruct.2015.04.047>.

METHOD 3050B: ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS, REVISION 2. US EPA, ENVIRONMENTAL MONITORING SYSTEMS LABORATORY. Washington DC: [s. n.], 1996.

METHOD 3051A: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS. Washington DC: US EPA Office of Solid Waste, 2007.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

METHOD 3052: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES. USEPA, Washington DC: [s. n.], 1996.

OLIVEIRA, C. Atmosfera mista e suas aplicações em testes de reatores de pirólise. **Revista de Química Experimental**, v. 48, n. 1, p. 54–61, 2016. .

RIGO, M. M.; AL, Et (Orgs.). **Destinação e reuso na agricultura do lodo de esgoto derivado do tratamento de águas residuárias domésticas no Brasil**. [S. l.]: Gaia Scientia, 2014. v. 8, .

ROEB, M.; THOMEY, D.; DE OLIVEIRA, L.; SATTTLER, C.; FLEURY, G.; PRA, F.; TOCHON, P.; BREVET, A.; ROUX, G.; GRUET, N.; MANSILLA, C.; LENAOUR, F.; POITOU, S.; ALLEN, R. W. K.; ELDER, R.; KARAGIANNAKIS, G.; AGRAFIOTIS, C.; ZYGOGIANNI, A.; PAGKOURA, C.; ... FERRATO, M. Corrigendum to "Sulphur based thermochemical cycles: Development and assessment of key components of the process" [Int J Hydrogen Energy 38 (2013) 6197–6204]. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 20, p. 8478, 2013. DOI 10.1016/j.ijhydene.2013.04.133. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.133>.

SANTOS, M. O papel dos gases inertes na atmosfera de reatores de pirólise. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 52, n. 1, p. 32–39, 2017. .

SMITH, J. (Org.). **Composição Atmosférica: Nitrogênio e Outros Gases**. Na **Enciclopédia de Ciências Atmosféricas**. [S. l.]: Elsevier, 2020.

VIEIRA, G. E. G.; ALEXANDRE, G. P. (Orgs.). **Tratamento, caracterização e obtenção de bioóleo combustível a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico – uma revisão**. . [S. l.]: Revista Liberato, 2014. v. 15, .

WAMSLEY, Max; PENG, Weiyu; TAN, Weinan; WATHUDURA, Pathum; CUI, Xin; ZOU, Shengli; ZHANG, Dongmao. Total luminescence spectroscopy for quantification of temperature effects on photophysical properties of photoluminescent materials. **ACS measurement science Au**, v. 3, n. 1, p. 10–20, 2023. DOI 10.1021/acsmeasuresciau.2c00047. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00047>.

ZHANG, Hui-Qi; QIN, Yan; LI, Zi-Zhong; SONG, Zeng-Zhen. Mixed application of biochar, maize straw, and nitrogen can improve organic carbon fractions and available nutrients of a sandy soil. **Arid Land Research Management**, v. 37, n. 1, p. 115–133, 2023. DOI 10.1080/15324982.2022.2104183. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/15324982.2022.2104183>.

ZHANG, J., ZOU, H., QING, Q., YANG, Y., LI, Q., LIU, Z., GUO, X., DU, Z. (Org.). **Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes**. [S. l.]: J. Phys. Chem, 2003. v. B 107,

Agradecimentos

Agradecemos o apoio das instituições de fomento e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e FAPES e aos laboratórios pelo apoio técnico LaQUAM - Área Experimental da Agronomia e do Laboratório Física do Solo – do departamento da Agronomia da UFES de Alegre-ES. Ao parceiro BRK – Ambiental de Cachoeiro de Itapemirim_ ES.