



Caracterização físico-química de biocarvões em diferentes temperaturas de pirólise ⁽¹⁾.

Eduardo Guimaraes Couto ⁽²⁾; Jorge Luiz Brito de Faria ⁽³⁾; Heiriane Martins Sousa ⁽⁴⁾; Alicia B. Speratti ⁽⁵⁾; Mauricio José dos Reis ⁽⁶⁾; Mark S. Johnson ⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do Cnpq (Processo nº 473936/2012-7), University of British Columbia (Vancouver, Canadá), Universidade Federal de Mato Grosso e do Instituto Nacional de áreas Úmidas (INAU-CNPq).

⁽²⁾ Professor Titular na Faculdade de Agronomia, Medicina Veterinária e Zootecnia (FAMEVZ) da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, MT, e-mail: egcouth@gmail.com; ⁽³⁾ Professor e pesquisador no Instituto de Física (IF) – UFMT; ⁽⁴⁾ Doutoranda no programa de pós-graduação em Agricultura Tropical (PPGAT) (UFMT), Cuiabá, MT; ⁽⁵⁾ Doutoranda no programa de Pós-Graduação em Resource Management and Enviromental Studies na University of British Columbia (UBC); ⁽⁶⁾ graduando em geologia da UFMT, Cuiabá, MT ⁽⁷⁾ Professor e pesquisador no Institute for Resources, Enviroment, and Sustainability - UBC.

RESUMO: O uso do biocarvão tem se mostrado eficaz como condicionador do solo e para o sequestro de carbono estável no solo. A influência dos tipos de matéria prima e das temperaturas de pirólise tem sido estudada em diversas partes do mundo e são cruciais para o sucesso das investigações posteriores. Neste estudo foram caracterizados biocarvões provenientes de quatro tipos de matéria prima (Torta de filtro de cana-de-açúcar, resíduo de capulho de algodão, resíduo de dejetos suínos e cavaco de eucalipto) que foram pirolisados nas temperaturas de 400, 500 e 600oC. Os resultados indicaram que a CTC e o teor de fósforo total foram mais influenciados pela matéria prima do que pela temperatura de pirólise. Particularmente para o teor de fósforo, o biocarvão produzido por dejetos de suínos é fonte potencial desse nutriente e deve ser considerada na formulação de fertilizantes organominerais. A espectroscopia RAMAN, por outro lado, indicou que a temperatura de pirólise teve o efeito de incrementar a desordem, resultando no aumento da razão ID/IG, o que contribuiu com o modelo de degradação e conseqüentemente, no aumento dos defeitos de borda e maior quantidade de anéis livres, o que vai refletir na reatividade do biocarvão. .

Termos de indexação: condicionador de solo, espectroscopia RAMAN, EFX.

INTRODUÇÃO

A natureza aromática do carvão formado por queima de biomassa natural orgânico é recalcitrante e tem o potencial de retenção a longo prazo do carbono no solo (Glaser et al., 2002) e, portanto, oferece a chance de ser usado numa agricultura de baixo carbono. Um número enorme de resíduos pode ser usado para fazer biocarvão. Quando o biocarvão é adicionado ao solo, o enriquecimento geral da matéria orgânica pode melhorar a fertilidade e a qualidade do solo. O biocarvão

também acrescenta alguns macros (P, K, N, Ca, Mg) e micronutrientes (Cu, Zn, Fe, Mn) para o solo, os quais são necessários para a agricultura sustentável (Mankasingh et al., 2009).

A natureza do biocarvão depende não só da temperatura de pirólise como da natureza da matéria prima em função dos processos de condensação do carbono (Hu et al., 2010) . A estabilidade é muito dependente das condições do processo de pirólise e, mais especificamente, sobre a temperatura de pirólise (Keiluweit et al. 2010).

O modelo de aquecimento sob condições controladas de matéria orgânica (MO) tem sido visto como uma perspectiva bastante promissora para o estoque de carbono proveniente da atmosfera, reduzindo o impacto das atividades humanas no meio ambiente devido aos gases de efeito estufa. Entretanto, o conhecimento das técnicas que possibilitam identificar as estruturas aromáticas dos grupos de carbono, é necessário para revelar a origem desse material e para explicar a sua superioridade em termos de fertilidade e da capacidade de troca desses materiais quando adicionados ao solo (Amonette & Joseph, 2009)

A versatilidade do carbono em formar diversas estruturas, tanto cristalinas como amorfas, se deve a suas características químicas em formar ligações hibridizadas, ou seja, uma combinação entre os orbitais s e p, resultando em novos orbitais do tipo sp, sp² e sp³. As vibrações moleculares são dependentes da combinação dos orbitais entre os átomos constituintes. Uma forma de medir essas vibrações é através da espectroscopia Raman (Lobo et al., 2005).

O espectro Raman dos alotrópicos do carbono tem um perfil característico. E pode ser analisado pelas bandas notórias, chamadas de banda D e banda G. A primeira refere-se a vibração associada a presença de "defeitos" na rede cristalina do carbono e ao modo vibracional totalmente simétrico (conhecida como "respiração"). A segunda é a banda característica do grafite, referente à vibração



ordinária de primeira ordem e ao modo tangencial no plano das ligações entre carbonos. A relação entre essas duas bandas fornece o grau de cristalinidade ou amorfização das substâncias carbônicas. Assim, as razões entre as intensidades, larguras de linha e frequência das bandas fornecem subsídios necessários para afirmar se os materiais carbonizados têm, por exemplo, uma maior área de absorção de íons, ou que a ruptura das ligações em maior escala permita uma maior disponibilidade de elétrons, aumentando o efeito polar e consequentemente criando novas reações químicas (Ferrari & Robertson, 2000).

O objetivo deste trabalho foi a caracterização de biocarvões produzidos com diferente matéria prima e temperaturas de pirólise quanto a CTC, fósforo total e identificação do grau de cristalinidade/amorficidade utilizando a espectrometria Raman.

MATERIAL E MÉTODOS

Os 12 biocarvões utilizados foram produzidos comercialmente pela empresa SPPT Pesquisas Tecnológicas (Mogi Mirim-SP), produzidos a partir de quatro fontes de matéria prima, sendo eles: dejetos de suínos, capulho de algodão, cavaco de eucalipto e torta de filtro de cana-de-açúcar e sob três condições de temperatura de pirólise: 400, 500 e 600°C, por meio de um biorreator comercial, totalizando 12 diferentes materiais de biocarvão.

Inicialmente as amostras de biocarvão foram separadas de acordo com a matéria prima e agrupadas para cada temperatura de pirólise, para realização da caracterização química conforme estabelecido pela Embrapa (1997). Nessas mesmas amostras foi realizada análise elementar quantitativa por Espectrometria de raio-x por energia dispersiva (EDX - Shimadzu EDX700HS). As amostras foram pulverizadas em moinho de panela (AMEF), de modo a homogeneizar o tamanho de partícula para confecção de pastilhas para leitura.

Os espectros foram coletados em um equipamento de Microscopia Raman da marca Horiba, modelo LabRam HR-800, associado a um microscópio com objetiva 50X, por onde era disparado e coletado a luz laser produzido por uma fonte de excitação de He-Ne, com comprimento de onda de 633 nm. Para evitar mudanças químicas induzidas por temperatura de ablação do laser, o conjunto foi ajustado para potência irradiante de 10mW e filtros de intensidade fator .5, Pinhole selecionado em 150mm e grade de difração em 600 gr/mm. Para captura do sinal, o equipamento é dotado de uma CCD resfriada por sistema Peltier à -70°C.

Para a interpretação dos espectros foi utilizado o modelo de degradação proposto por Ferrari & Robertson (2000) que levou em consideração os seguintes parâmetros: desordem das ligações, grau

de aglomeração (ou seja, as ligações sp² são mais preponderantes) e como se deu a formação de cadeias lineares. A partir destes parâmetros foi possível traçar a rota de desordem do biocarvão dependente do material e temperatura de carbonização.

Os espectros obtidos foram analisados estatisticamente para obter os parâmetros de intensidade, largura de linha à meia altura e número de onda (ou deslocamento Raman). Para isso foi feita a deconvolução dos espectros em funções lorentzianas. A linha de tendência de base dessas funções foi subtraída sem comprometer os parâmetros de intensidade e largura de linha, uma vez que esses valores foram posteriormente normalizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados indicaram que as matérias primas foram muito distintas e que a temperatura de pirólise teve influência na capacidade de troca do material (**Figura 1**) e nos valores de P total (**Figura 2**).

Os valores da CTC dos biocarvões variaram de 4,0 (Eucalipto, 400°C) até 56,8 cmol_c dm⁻³ (Algodão, 600°C), compatíveis com os resultados encontrados em outros estudos com biocarvão (Mukherjee et al., 2011).

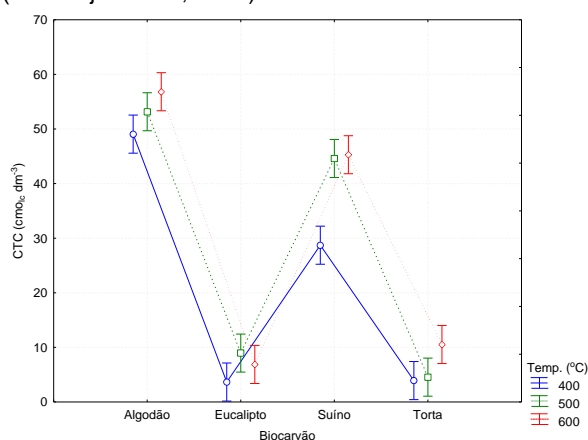


Figura 1 – Capacidade de Troca Catiônica dos biocarvões em diferentes temperaturas de pirólise. .

As possíveis razões para estas variações estão relacionadas tanto com a matéria prima quanto com a temperatura de pirólise. Os resultados de P indicaram que o biocarvão de suíno é uma excelente fonte de P. Os valores médios, independentes da temperatura de pirólise, foram cinco vezes maiores do que os biocarvões de algodão e a torta, e 15 vezes maior do que o biocarvão de eucalipto.

A **figura 3** apresenta os espectros Raman das amostras de biocarvão carbonizados à 400, 500 e 600°C. Os picos característicos (bandas D e G) para cada medida possuem suaves mudanças em seus perfis, observável na amplitude relativa quanto na largura de linha.

Esses espectros foram analisados através da deconvolução e subtração da linha de base utilizando o modelo de degradação proposto por Ferrari & Robertson (2000) e Robertson (2002) para interpretar os espectros Raman de materiais de carbono amorfos e que leva em consideração os seguintes critérios: a desordem das ligações, grau de aglomeração (ou seja, as ligações sp^2 são mais preponderantes) e como se dá a formação de cadeias lineares. Com isso, pode-se traçar a rota de desordem do biocarvão dependente do material e da temperatura de carbonização.

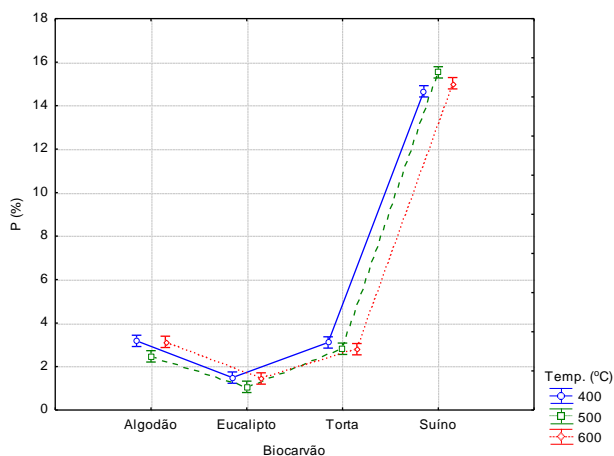


Figura 2 – Teores de fósforo total dos biocarvões em diferentes temperaturas de pirólise. .

O modelo descreve um caminho de amorfização em função do número de onda da banda G e da razão entre as intensidades normalizadas dos picos das bandas D e G (**Figura 4**).

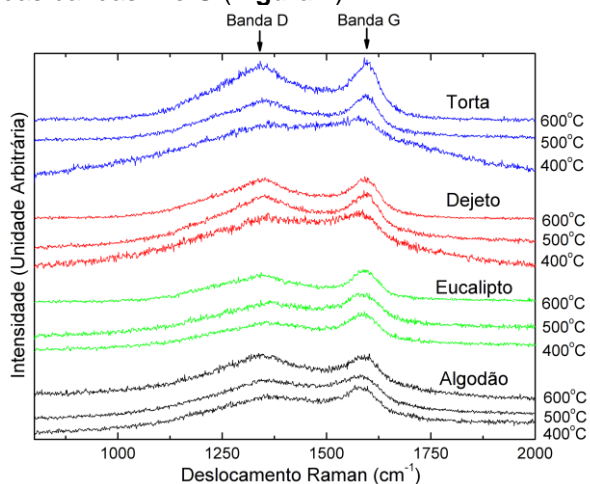


Figura 3 – Espectros RAMAN das amostras de biocarvão para as temperaturas de carbonização 400, 500 e 600°C. A banda D está mais a esquerda, em relação a banda G.

Para verificar o processo de indução de desordem, foi analisada a razão entre o deslocamento Raman das bandas D e G (ID/IG) em relação a temperatura de carbonização das amostras de biocarvão (**Figura 4**). A temperatura tem o efeito de incrementar a desordem, resultando no aumento da razão ID/IG, o que contribui com o modelo de degradação.

Deste modo, quanto maior a largura de linha, maior será a amorfização do carbono e conseqüentemente, maior os defeitos de borda e maior a quantidade de anéis livres, o que vai refletir na reatividade. Todos esses fatores contribuem com uma maior reatividade do material devido ao maior número de ligações químicas disponíveis.

Trabalhos anteriores (Legeros et al., 1967) mostraram que a largura da linha está relacionada com o inverso do tamanho do cristalito, e para fins práticos, as figuras estão em função do inverso da largura de linha na ordem decrescente. Assim os pontos mais a direita nos gráficos são mais amorfos.

Segundo o modelo de degradação (Ferrari & Robertson 2000), a rota de amorfização apresenta uma relação ID/IG e deslocamento da banda G crescente para o processo de transformação do grafite cristalino para o grafite nano cristalino. Isso pode observado nas **figuras 6 e 7**. Também se nota uma sutil agregação das amostras, mesmo em temperaturas diferentes.

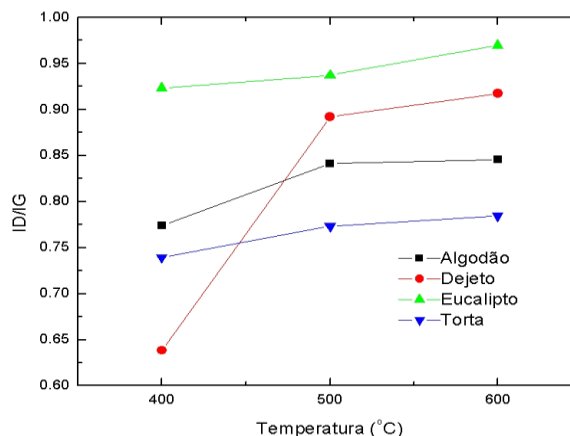


Figura 4 – Razão entre o deslocamento Raman da bandas D e G (ID/IG) G em relação a temperatura de carbonização das amostras de biocarvão.

CONCLUSÕES

Os resultados indicam que o tipo de material e a temperatura de pirólise têm efeito sobre as características químicas e a reatividade dos compostos de carbono, com destaque para o biocarvão de algodão (CTC), e para o biocarvão de dejeito de suíno (fósforo total). A espectroscopia Raman deu suporte às observações "in-situ" da aplicação do biocarvão. Os resultados obtidos por esta técnica apresentam o Algodão como sendo o

candidato com a menor disponibilidade de captura de íons, por ser menor amorfo que as demais. Por outro lado, a torta e o dejetos, de suíno são materiais com maior potencialidade de associação com íons, uma característica positiva para manter o solo com sais minerais e outros elementos essenciais para a nutrição vegetal.

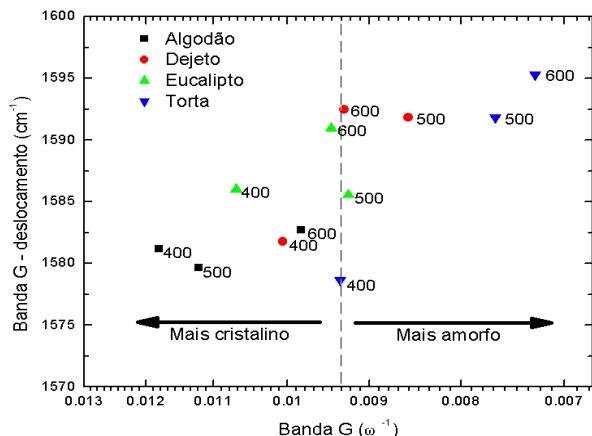


Figura 6 - Comportamento da razão entre o deslocamento Raman da banda G em relação ao inverso da largura de linha da banda G.

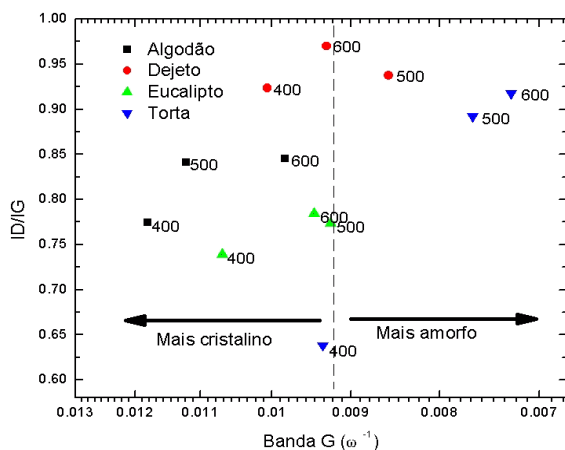


Figura 7 - Comportamento da razão entre a intensidade da banda D e intensidade da banda G (ID/IG) em relação ao inverso da largura de linha da banda G. As setas à direita indicam amostras mais amorfas e a esquerda mais cristalina.

AGRADECIMENTOS

Ao Grupo Bom Futuro pela disponibilidade da matéria prima.

REFERÊNCIAS

AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. In: LEHMANN, J. e

JOSEPH, S., ed. Biochar for environmental management: Science and Technology. London: earthscan: 2009.p. 33-52.

CHENG, C.H. & LEHMANN, J. Ageing of black carbon along a temperature gradient. *Chemosphere*, 75: 1021-1027, 2009.

DOHCEVIC-MITROVIC, Z., POPOVIC, Z.V.; SCEPANOVIC M. Anharmonicity Effects in Nanocrystals Studied by Raman Scattering Spectroscopy. *Proceedings of the Symposium A of the European Materials Research, Warsaw*, 116:36-41, 2008.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solos. 2. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos EMBRAPA, 1997. 212p.

FERRARI, A. C. & ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61:14095-14107, 2000.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biology and Fertility of Soils*, v. 35, n. 4, p. 219-230, 2002

HU B, WANG K, WU L, YU S-H, ANTONIETTI M, TITIRICI MM. Engineering carbon materials from hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials* 22, 813-828, 2010

KEILUWEIT M, NICO PS, JOHNSON MG, KLEBER M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology* 44, 1247-1253, 2010

LEGEROS, R.Z.; TRAUTZ, O.R.; LEGEROS, J.P.; KLEIN, E.; SHIRRA, W.P. Apatite Crystallites: Effects of Carbonate on Morphology. *Science*, 155:1409-1411, 1967.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J.O.; THIES, J.; LUIZÃO, F.J.; PETERSEN, J.; E. G. NEVES, E.G. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70:1719-1730, 2006.

LOBO, A.O. ; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia RAMAN. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24:98-103, 2005.

MANKASINGH, U.; CHOI, P.-C.; RAGNARSDOTTIR, V. Biochar application in Tamil Nadu and the global food crisis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. A828-2009.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, v. 163, n. 3-4, p. 247-255, 2011.