



Síntese e caracterização de biochars de escama de peixe: Avaliação da influência no crescimento vegetal

Synthesis and characterization of fish scale biochars: Evaluation of the influence on plant growth

Caroline Stefani Muniz¹, Gabrielle Caroline Peiter², Patrícia Dayane Carvalho Schaker³, Fabiano Bisinella Scheufele⁴, Cleverson Busso⁵

RESUMO

Biochar é um material carbonáceo e poroso produzido pela pirólise de biomassa. Quando aplicado à agricultura é capaz de melhorar as propriedades físicas e químicas do solo e servir como promotor do crescimento de plantas. Fontes de biomassa residual como, por exemplo, escamas de peixe são uma alternativa *eco-friendly* para a produção desse insumo. Este trabalho propôs a síntese de um biochar produzido com escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*), otimizando os parâmetros da pirólise por meio de um delineamento Box Behnken, tendo como resposta o índice de germinação de sementes (IG %). Os melhores biochars foram os produzidos em maiores temperaturas e tempos de carbonização (800 °C, 90 - 150 min). Os biochars foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), Espectroscopia no infravermelho (FTIR) e determinação do pH e condutividade elétrica (CE). Por fim foi testada a adição destes no cultivo in vitro de milho (*Zea mays*). Os dois melhores biochars (BC2N) e (BC8A) mostraram-se estatisticamente iguais ao biochar comercial de bambu (BCCM), e favoreceram o crescimento da parte aérea das plantas. Os resultados foram satisfatórios visto que os biochars produzidos se assemelham ao comercial e foram capazes de auxiliar no crescimento vegetal.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa; condicionador de solo; pirólise.

ABSTRACT

Biochar is a carbonaceous and porous material produced by the pyrolysis of biomass. When applied in agriculture, it can improve soil chemical and physical properties and serve as a plant growth promoter. Residual biomass sources, particularly fish scales, are an eco-friendly alternative for producing biochar. This work proposed the synthesis of biochar produced from tilapia (*Oreochromis niloticus*) scales, optimizing the pyrolysis parameters through a Box-Behnken design, taking as a response the seed germination index (GI %). The best biochars were those produced at higher temperatures and carbonization times (800 °C, 90 - 150 min). The biochars were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and pH and electrical conductivity (EC) were determined. Finally, the addition of these were tested in the in vitro cultivation of corn (*Zea mays*). The two best biochars (BC2N) and (BC8A) were statistically equal to commercial bamboo biochar (BCCM). They favored the growth of the aerial part of the plants. The results were satisfactory since the two biochars produced showed similar performances when compared commercial ones, being suitable plant growth promoters.

KEYWORDS: biomass; soil conditioner; pyrolysis.

¹ Bolsista da Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná (FA). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: ccarolinestefani@outlook.com. ID Lattes: 8610240752191565.

² Pós doutoranda da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: Peitergabrielle@gmail.com. ID Lattes: 7573248179492930.

³ Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: patriciaschaker@utfpr.edu.br. ID Lattes: 9674682418436293.

⁴ Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: fabianob@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4578180806056815.

⁵ Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: cleversonbusso@utfpr.edu.br. ID Lattes: 5986131313813011.



INTRODUÇÃO

Fertilizantes químicos e pesticidas são os produtos mais utilizados atualmente na agricultura. No entanto, o uso prolongado destes causa a deterioração da qualidade do solo, resultando na diminuição da matéria orgânica e dos nutrientes disponíveis (TAO et al. 2018). Um potencial substituto para produtos químicos é o biochar, um material carbonáceo produzido pela pirólise de matéria orgânica vegetal ou animal em baixas concentrações de oxigênio, que além de contribuir para a captação de carbono no solo e a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), também pode alterar as propriedades físico-químicas e biológicas do solo (RAWAT et al. 2019).

A matéria prima para produção do biochar pode ser advinda de resíduos industriais, alimentícios e agrícolas. Escamas de peixe tem potencial para a produção de biochar, pois além de serem um resíduo alimentar são constituídas principalmente por fibras proteicas e hidroxiapatita. Especialmente a tilápia (*Oreochromis niloticus*) que por ser um dos peixes mais consumidos no mundo gera cerca de 500.000 toneladas de resíduos por ano apenas na China (DOU et al. 2021)

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi otimizar a produção de um biochar de escamas de tilápia capaz de auxiliar no crescimento vegetal, testando diferentes condições de pirólise, atmosferas de carbonização e caracterizando os materiais produzidos a fim de determinar a melhor condição de produção e alcançar resultados comparáveis aos substratos comerciais.

METODOLOGIA

PRODUÇÃO DOS BIOCHARS

Visando a produção de um biochar capaz de influenciar positivamente no crescimento vegetal, três variáveis independentes: X_1 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), X_2 - Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e X_3 - Tempo de carbonização (min.) foram testadas por meio de um delineamento Box Behnken, em três níveis e duas diferentes atmosferas de carbonização: (1) atmosfera sem controle e (2) atmosfera inerte sob fluxo de nitrogênio ($0,1 \text{ L min}^{-1}$). A variável dependente avaliada foi: Y_1 - índice de germinação das sementes (IG%) conforme disposto na Tabela 1.

Tabela 1 – Matriz do Planejamento Box Behnken: Efeito das condições de carbonização

Ensaio	T ($^{\circ}\text{C}$)	R ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	t (min)	Ensaio	T ($^{\circ}\text{C}$)	R ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	t (min)
1	400	5	90	8	800	15	150
2	800	5	90	9	600	5	30
3	400	25	90	10	600	25	30
4	800	25	90	11	600	5	150
5	400	15	30	12	600	25	150
6	800	15	30	13	600	15	90
7	400	15	150	14	600	15	90

Fonte: Autoria própria (2023).

Os biochars foram produzidos pela pirólise da matéria prima em forno de carbonização (FIVE PQ 10P – EDG – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Toledo). Para a pirólise em atmosfera inerte de N_2 , estabeleceu-se uma atmosfera de N_2 a uma



vazão de 0,1 L min⁻¹, para que o material fosse carbonizado. A atmosfera sem controle, dispensa esses passos.

CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCHARS

A presença de grupos funcionais nos biochars foi avaliada através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Espectrofotômetro PerkinElmer-Frontier) na faixa do infravermelho médio entre 450 e 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 1 cm⁻¹ e 16 acumulações por amostra. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi realizada em um microscópio (VEGA3 TESCAN – UTFPR – campus Toledo). Para o preparo as amostras foram secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície. A fim de avaliar a estrutura cristalina dos biochars, empregou-se a técnica de difração de Raios X, nas mesmas condições de SANTOLIN (2022). Das análises químicas, foi determinado o pH e condutividade elétrica (CE) dos biochars segundo a metodologia do EUROPEAN BIOCHAR CERTIFICATE – EBC (2023).

ENSAIOS VEGETAIS: FITOTOXICIDADE E CRESCIMENTO

A fitototoxicidade dos biochars produzidos foi avaliada segundo a metodologia adaptada de Hardy & Knight (2021). O índice de germinação das sementes (IG), foi calculado segundo a Equação 1. Em que N_{sg} , é o número de sementes germinadas, L é o comprimento médio da radícula e N_T é o número total de sementes. Uma semente foi considerada germinada quando havia desenvolvimento de raízes.

$$IG = \frac{N_{sg} L}{N_T} \times 100 \quad (1)$$

O efeito do biochar sobre o crescimento vegetal foi avaliado no cultivo *in vitro* de milho (*Zea mays*). Foram testadas cinco diferentes concentrações no cultivo: 0,5; 1; 2 e 4 g L⁻¹ em meio MS (Murashige e Skoog) e o cultivo se deu em um período de 14 dias (25 °C e fotoperíodo de 16 horas). Foram feitas cinco réplicas para cada tratamento. Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), utilizando o *software* Statistica v. 14.1.0.8 e a diferença entre os tratamentos foi aferida através do Teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

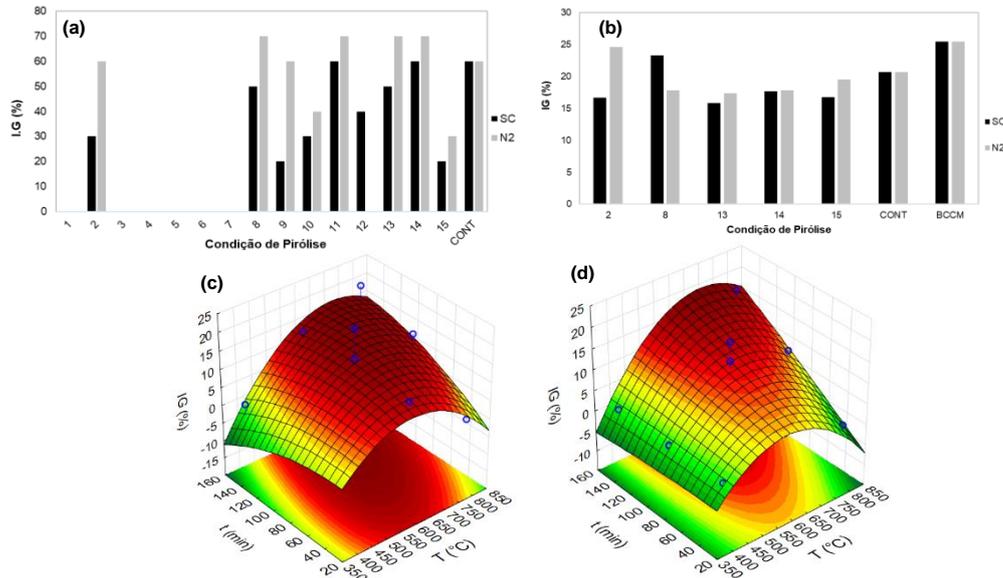
FITOTOXICIDADE DOS BIOCHARS

A Figura 1 contém os resultados dos testes de fitotoxicidade realizados inicialmente para todos os biochars produzidos segundo o planejamento (Fig. 1-a), com a repetição do ensaio para as melhores condições (Fig 1-b) e as superfícies respostas do planejamento para as duas atmosferas de pirólise.

É possível observar no segundo teste (Fig 1-b) que duas das condições do planejamento se equipararam ao biochar comercial de bambu (BCCM), e se sobressaíram em relação ao tratamento controle. Dessa forma foram consideradas as melhores biochars a amostras 2 do planejamento em atmosfera inerte (BC2N) e a amostra 8 do planejamento em atmosfera sem controle (BC8A). Nota-se que as condições do Ponto Central (13-15) apresentaram uma elevada variabilidade (Fig. 1-a), no entanto, na repetição destas condições (Fig. 1-b), valores mais próximos.



Figura 1 – (a) IG de sementes tratadas com o extrato dos biochars, (b) melhores condições; e superfícies de resposta IG em função da T (°C) e t (min) para: (c) atmosfera inerte (N₂) e (d) atmosfera sem controle.D



Em que, SC: pirólise em atmosfera sem controle. N2: pirólise em atmosfera inerte de N₂. CONT: tratamento controle com água. BCCM: tratamento utilizando biochar comercial de bambu. Fonte: Autoria Própria (2023).

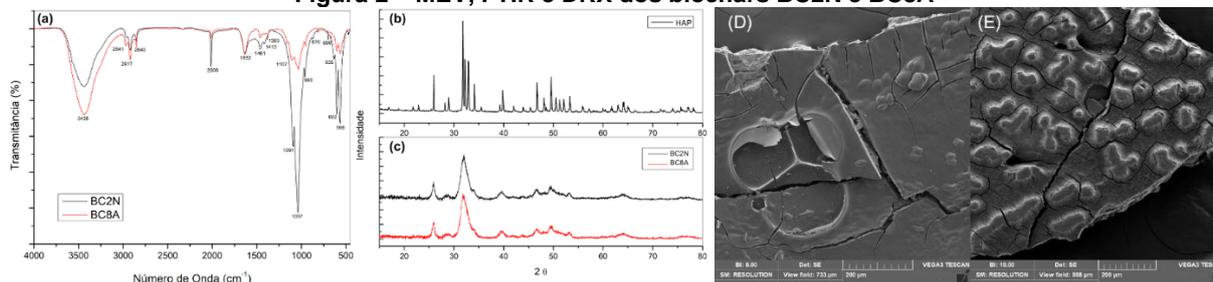
Os biochars a 400 °C inibiram a germinação das sementes, enquanto tratamentos em temperaturas mais elevadas e maior tempo de pirólise beneficiaram a germinação sem toxicidade. De acordo com INTANI (2018), compostos como metais tóxicos, HAPs, resíduos orgânicos e radicais livres da pirólise prejudicam o solo e as plantas, inibindo a germinação e o crescimento das sementes.

Ainda que haja pontos de extrapolação, as superfícies de resposta para as duas atmosferas de carbonização, considerando apenas para as variáveis mais influentes sobre o IG: Temperatura e Tempo (Fig. 1-c e 1-d), mostram que para ambas as atmosferas de pirólise, quanto mais rigoroso o tratamento térmico melhor a resposta germinativa. A taxa de aquecimento não teve influência significativa sobre as amostras (dados não mostrados).

CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCHARS

A vista longa dos materiais é muito similar, sendo que ambos os tratamentos apresentaram rachaduras na superfície causadas pelo processo de pirólise em alta temperatura. Porém observa-se que BC2N (Fig. 2-d) apresenta uma superfície mais uniforme, e com menos fendas, diferente de BC8A (Fig. 2-e) que apresenta mais irregularidades em sua superfície, essa diferença se dá principalmente pelas interações que ocorrem com o oxigênio e os compostos da hidroxiapatita para o biochar produzido em atmosfera sem controle.

Figura 2 – MEV, FTIR e DRX dos biochars BC2N e BC8A



Fonte: Autoria Própria (2023). (a) Espectro de Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR; Difração de raios X – DRX: (b) Padrão de HAp e (c) Biochars; e Microscopia eletrônica de varredura – MEV: (d) BC2N e (e) BC8A

O espectro de infravermelho dos biochars BC2N e BC8A (Fig. 2-a) mostra que as bandas de absorção são comuns para as duas amostras. Em 3435 cm^{-1} observa-se uma banda alargada que está associada à O-H, proveniente água e de estruturas da hidroxiapatita que suportaram o processo da pirólise. As bandas 1037 cm^{-1} , 602 cm^{-1} e 566 cm^{-1} estão associadas a vibrações de grupamentos PO_4^{3-} , enquanto os estreitamentos referentes aos grupos CO_3^{2-} se dão em 1461 cm^{-1} and 699 cm^{-1} , ambos pertencentes a estrutura da hidroxiapatita presente na escama (RIBEIRO, 2015).

Através da difração de raios X (Fig. 2-c) é possível observar alguns picos característicos da estrutura da hidroxiapatita, (Fig. 2-b), porém com bandas mais alargadas, o que indica a formação de regiões amorfas devido ao tratamento térmico.

BC8A apresentou um valor de pH de $9,24 \pm 0,04$ e CE de $194 \pm 43,3\ \mu\text{s cm}^{-1}$, enquanto BC2N tem um pH de $7,05 \pm 0,18$ e CE de $184,6 \pm 30,1\ \mu\text{s cm}^{-1}$. De acordo com WEBER (2018), o valor do pH do biochar é uma propriedade importante na correção de solos acidificados e o aumento do pH pode estar associado a formação de carbonatos e sais inorgânicos, teor de cinzas e grupos funcionais de oxigênio formados durante a pirólise em altas temperaturas (TOMCZYK, 2020). Dessa forma, o biochar produzido em atmosfera inerte possui um pH menos básico visto que a ausência de O_2 no ambiente reduz a formação dos grupos oxigenados e formação de cinzas.

INFLUÊNCIA DO BIOCHAR NO CRESCIMENTO VEGETAL *IN VITRO*

Verificou-se que os biochars produzidos não se diferiram estatisticamente do biochar comercial e, no geral, favoreceram o crescimento da parte aérea enquanto o tratamento controle favoreceu o crescimento da raiz. Quanto às concentrações utilizadas, em nenhum dos tratamentos o houve indícios de toxicidade, no entanto as menores concentrações ($0,5\text{ g L}^{-1}$) incidiram em resultados melhores.

CONCLUSÃO

Foram produzidos dois biochars em condições otimizadas de pirólise ($800\text{ }^\circ\text{C}$, 90 e 150 min) com potencial para a aplicação agrícola utilizando escamas de peixe, um material residual e de baixo custo. Em geral, os resultados são promissores, visto que se chegou a condições muito similares ao biochar comercial. Sobretudo, se faz necessário a avaliação da aplicação em menores concentrações e de testes *in vivo* para melhor avaliar os efeitos sobre o crescimento vegetal, bem como avaliar a interação do biochars com o microbioma do solo.



Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Fundação Araucária(FA), pelo fomento fornecido para a elaboração deste projeto e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE pelo espaço cedido em seus laboratórios

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

DOU, S et al. Fish scale-based biochar with defined pore size and ultrahigh specific surface area for highly efficient adsorption of ciprofloxacin. **Chemosphere**, v. 287, 2022.

EUROPEAN BIOCHAR CERTIFICATE – EBC. **Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.** Carbon Standards International (CSI), Frick, Switzerland, 2023. Disponível em: <http://european-biochar.org>. Acesso em: 05 set. 2023.

HARDY, K.; KNIGHT, J. D. Evaluation of Biochars as Carriers for Rhizobium leguminosarum. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 67, n.1, 2021.

INTANI, K.; LATIF, S.; ISLAM, M.S.; MÜLLER, J. Phytotoxicity of Corn cob Biochar before and after Heat Treatment and Washing. **Sustainability**, 11, 30, 2019.

RAWAT J, SAXENA, SANWAI P. Biochar: A Sustainable Approach for Improving Plant Growth and Soil Properties. Biochar - An Imperative Amendment for Soil and the Environment. **IntechOpen**. 2019. DOI: 10.5772/intechopen.82151.

RIBEIRO, C et al. Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693-701, 2015.

SANTOLIN, C. **Síntese e caracterização de carvões mesoporosos utilizando templates de sílica para tratamento de poluentes emergentes.** 2022. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Biotecnológicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2022.

TAO, S et al. Characterization of Biochar Prepared from Cotton Stalks as Efficient Inoculum Carriers for Bacillus subtilis SL-13. **Bioresources**, China, v. 13, p. 1773-1786, 2018.

TOMCZYK, A; SOKOŁOWSKA, Z; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Rev Environ Sci Biotechnol** v.19, p. 191–215, 2020.

WEBER, K; QUICKER, P. Properties of biochar, **Fuel**, v 217, p. 240-261, 2018