



Efeito do biocarvão na área superficial específica e volume de poros em óxidos de ferro sintéticos

Effect of biochar on specific surface area and pore volume in synthetic iron oxides

Pedro Henrique Zanini¹, Igor de Souza Batista², Giovana Poggere³

RESUMO

Biocarvões são materiais provenientes da pirólise de resíduos, e a sua aplicação para mitigar o déficit de fósforo nos solos seria de grande relevância. Nesse estudo, biocarvões foram produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e madeira de pinus. A caracterização desses biocarvões incluiu a análise de umidade, compostos voláteis, teor de cinzas, carbono fixo, pH e condutividade elétrica. Além disso, três óxidos de ferro sintéticos, a goethita, hematita e a maghemita, comuns nos solos brasileiros, foram produzidos e combinados ao biocarvão para investigar a influência na área de superfície específica (ASE) e no volume de poros. Quanto as características, os biocarvões variaram no teor de cinzas, carbono orgânico e pH. Quando misturados aos óxidos de ferro sintéticos, os biocarvões não proporcionaram modificações quanto a ASE e volume de poros para goethita e maghemita. Contudo, para hematita houve diminuição da ASE e aumento no volume de poros. Esta diferença precisa ser melhor estudada para verificar se tratar de resultado efetivo ou de erro metodológico ou de análise.

PALAVRAS-CHAVE: Aproveitamento de resíduos, retenção de fósforo, minerais de solo.

ABSTRACT

Biochars are materials from the pyrolysis of waste, and their application to mitigate the phosphorus deficit in soils would be of great relevance. In this study, biochars were produced from sugarcane bagasse and pine wood. The characterization of these biochars included analysis of moisture, volatile compounds, ash content, fixed carbon, pH and electrical conductivity. Furthermore, three synthetic iron oxides, goethite, hematite and maghemite, common in Brazilian soils, were produced and combined with biochar to investigate the influence on specific surface area (SSA) and pore volume. Regarding characteristics, biochars varied in ash content, organic carbon and pH. When mixed with synthetic iron oxides, biochars did not provide changes in SSA and pore volume for goethite and maghemite. However, for hematite there was a decrease in ASE and an increase in pore volume. This difference needs to be studied further to verify whether it is an effective result or a methodological or analysis error.

KEYWORDS: Use of waste, phosphorus retention, soil minerals.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um país altamente agrícola, com grande dependência de fertilizantes, devido a estrutura e composição de seus solos, em que há um déficit de fósforo disponível para as plantas, devido a características de alta capacidade de fixação fosfórica destes.

Nesse sentido o biocarvão pode representar uma solução para este problema, tal material é proveniente da pirólise de resíduos sólidos orgânicos realizada em baixas concentrações de oxigênio (RONSSE et al., 2013). Ao ser adicionado no solo, faz com que

¹ Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: zanini@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 6474189664805022.

² Mestrando do curso de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: igor.igor.souza@gmail.com. ID Lattes: 7483374077785084.

³ Docente no Curso de Engenharia Ambiental e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: gcpoggere@utfpr.edu.br. ID Lattes: 0835638119034692.

a interação entre argila e os óxidos de ferro presentes no solo, como hematita, goethita e maghemita, e o Fósforo (P) diminua, visto que os óxidos ferrosos possuem uma alta capacidade de retenção desse nutriente, resultando em uma maior disponibilidade para as plantas (RHEINHEIMER et al., 2020).

O biocarvão pode ser produzido utilizando diversos tipos de materiais, como camas de aviários, ou até mesmo bagaço de laranja, e a depender destas suas características finais podem ser afetadas, como as quantidades de nutrientes e minerais disponíveis, pH e condutividade elétrica (SULIMAN et al., 2016).

Portanto, pesquisas que avaliem as propriedades destes biocarvão são necessárias para a utilização nas situações cabíveis, e assim trazer benefícios para o solo, evitar eutrofização de corpos d'água próximos a terras em que se utiliza fertilização e para o reaproveitamento de resíduos, e assim resultar em uma melhoria da qualidade dos solos (JESUZ; CABRAL, 2019).

O trabalho objetiva investigar a relação entre os efeitos do biocarvão na área superficial específica e volume de poros em óxidos de ferro sintéticos afim de serem utilizados para melhorar a disponibilidade de fósforo em solos brasileiros.

MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente foram produzidos biocarvões a partir dos resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e madeira de pinus. Os resíduos foram submetidos ao processo de pirólise em forno mufla com limitação de oxigênio. O material foi aquecido lentamente nos primeiros 35 min até atingir temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, a qual foi mantida por uma hora. Os biocarvões foram caracterizados quanto ao teor de material volátil, teor de cinza, carbono fixo, pH e condutividade elétrica (IBI, 2015) (Tabela 1).

Tabela 1 – Caracterização dos biocarvões

Biocarvão	Umidade	Compostos voláteis	Teor de cinzas	Carbono Fixo	pH	CE
		%				
Bagaço de cana-de-açúcar	2,7	36,9	4,5	55,9	6,9	233
Madeira de pinus	3,0	58,6	0,4	38,1	4,9	187

Fonte: Autoria própria (2023). Legenda: pH = Potencial hidrogeniônico; CE = Condutividade elétrica.

Os minerais sintéticos foram obtidos previamente e utilizados aqui em mistura com os biocarvões. De forma simplificada, a goethita foi obtida a partir da mistura de 13,9 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e posterior adição de 110 ml de NaHCO_3 1 mol L^{-1} e após 48 horas de oxidação, o material foi filtrado e lavado até eliminação do excesso de sais e o material resultante foi seco em estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e finamente moído (SCHWERTMANN, CORNELL, 2010).. A Hematita foi obtida a partir da goethita sintética submetida a uma temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. O aquecimento promoveu a retirada da água de hidratação (120 a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$) e posterior desidrolização da goethita (250 e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Gualtieri, Venturelli, 1999). A maghemita foi sintetizada por meio da mistura de Fe (II) [$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] e Fe (III) [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] com razão molar de 10:1 em água deionizada e aquecimento da solução em $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h. Em seguida, foi adicionado NaOH 0.5 mol L^{-1} até obtenção de pH 12.5 para precipitar o Fe na forma de magnetita (Mt) (TAYLOR, MAHER, SELF, 1987). O precipitado foi lavado com água deionizada para obtenção de uma condutividade

elétrica abaixo de $20 \mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ e então aquecido em temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h para oxidação da magnetita em maghemita.

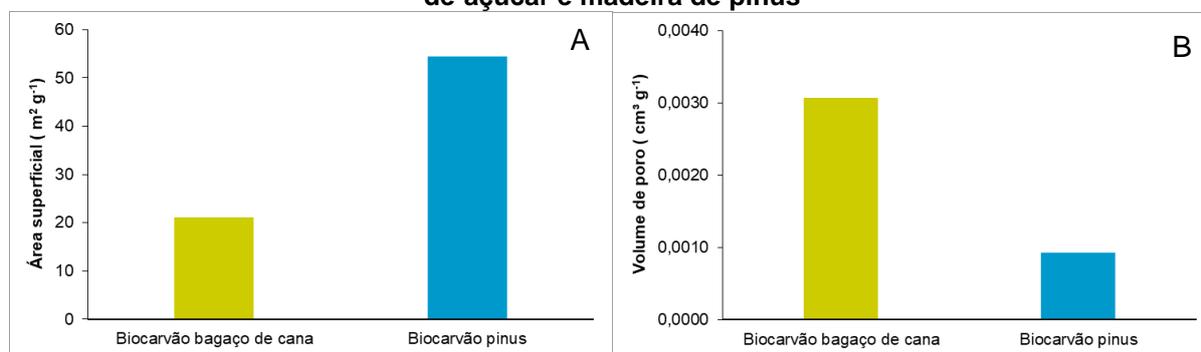
Os óxidos de ferro sintéticos foram misturados com biocarvão bagaço de cana-de-açúcar e madeira de pinus, numa dose equivalente a 10 mg ha^{-1} . Esta dose foi definida a partir de uma dose factível de ser aplicada posteriormente no solo. As misturas permaneceram úmidas e incubadas por sete dias para promover a interação entre o biocarvão e a fração mineral.

As amostras de biocarvão, óxidos sintéticos, bem como as respectivas misturas foram analisadas quanto a área superficial específica e volume de poros por isotermas de fisiosorção de N_2 , que foram medidas em relação a faixa de pressão de 10^{-6} a 1, na temperatura de 77 K. a desgaseificação das amostras foram realizadas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas para as amostras de óxidos sintéticos, e de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para os biocarvões. Também foram obtidas imagens por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura nas amostras de biocarvão para melhor visualização da porosidade do material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é possível ver os resultados para área de superfície específica (ASE) e volume de poros de ambos os carvões produzidos.

Figura 1 – Área de superfície específica (A) e volume de poros (B) de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar e madeira de pinus



Fonte: Autoria própria (2023).

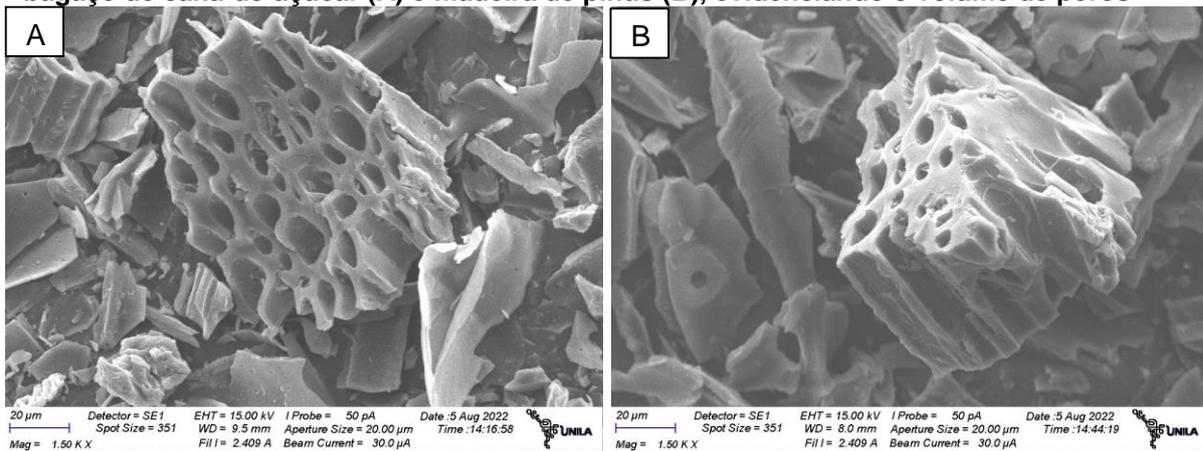
O biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar apresentou área superficial de $21,13 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,0031 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. Já o biocarvão produzido a partir de madeira de pinus apresentou área superficial de $54,49 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,0009 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. Em caracterização de biocarvões feitos com cana-de-açúcar, produzidos com metodologia semelhante, utilizando uma temperatura de $460 \text{ }^\circ\text{C}$, chegou-se a uma área superficial de $194 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ e um volume de poros de $0,088 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ (CARRIER et al., 2012). Na caracterização de biocarvões produzidos com *Pinus radiata*, utilizando uma temperatura também de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, chegou-se a uma área superficial de $164 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (ZHANG et al., 2010).

Em ambos os casos os biocarvões produzidos apresentaram resultados inferiores aos encontrados em outros trabalhos semelhantes, o que pode indicar influência da temperatura ou de outras condições experimentais, como pré ou pós tratamento, nos biocarvões produzidos.

Devido a diferenças estruturais dos materiais utilizados na produção dos biocarvões, a diferença entre o volume de poros de $0,0031 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ e de $0,0009 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ para o biocarvão

de bagaço de cana-de-açúcar e madeira de pinus, respectivamente, se explica pela cana ser um material mais fibroso e menos denso e a madeira de pinus de uma maior densidade. Os resultados acima corroboram com o aspecto visual das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em que a cana apresenta muito mais espaço, enquanto o pinus é mais concentrado, fica evidente a diferença entre esses materiais. Na Figura 2 são apresentadas as imagens obtidas pela MEV.

Figura 2 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar (A) e madeira de pinus (B), evidenciando o volume de poros

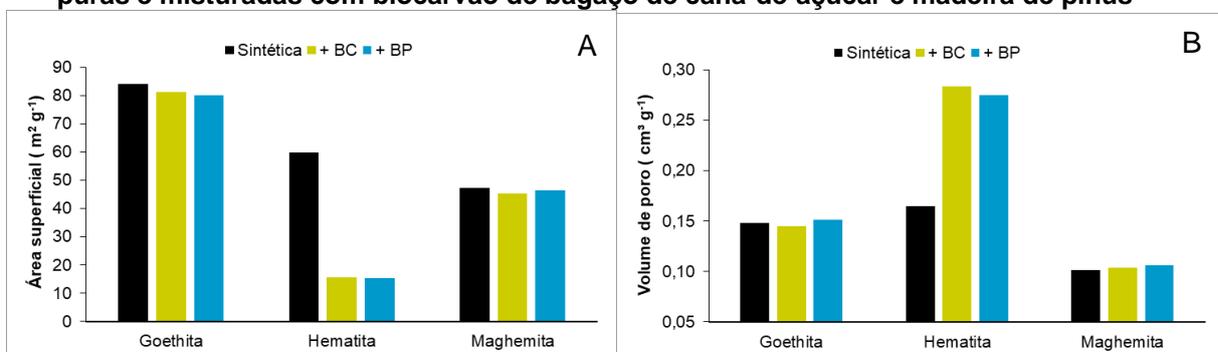


Fonte: Autoria própria (2023).

Como o biocarvão é utilizado em solos e sua estrutura é propícia para que minerais se interajam formando, formando complexos orgânico-metálicos, é de interesse estudar suas as possíveis relações na área superficial e em volume de poros, ainda também poderiam auxiliar na redução da decomposição e envelhecimento desse material. No entanto, pouco se sabe sobre a relação que esses materiais poderiam ter com os minerais, podendo até mesmo causar redução de poros e área superficial (DU et al., 2023).

Na Figura 3 é possível observar os resultados obtidos pela mistura de ambos os biocarvões com os minerais sintético.

Figura 3 – Área de superfície específica (A) e volume de poros (B) de goethita, hematita e maghemita puras e misturadas com biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar e madeira de pinus



Fonte: Autoria própria (2023).



Apesar da goethita e da maghemita não terem apresentado resultados significativos em relação a parte sintética, indicando que suas interações não foram suficientes, a hematita apresentou um comportamento diferente.

Em outro trabalho, que relacionou o biocarvão com uma hematita modificada, chegou-se a uma diferença significativa, com uma maior área superficial ($61,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a mistura e de $18,43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o biocarvão) e um maior volume de poros ($19,51 \text{ mg g}^{-1}$ para a mistura e de $3,36 \text{ mg g}^{-1}$ para o biocarvão) (ZHU et al., 2020), sendo este último em concordância com os resultados obtidos neste experimento.

Uma das possíveis explicações seria a dosagem de biocarvões adicionado à mistura, sendo que a utilizada pode ter sido insuficiente devido a ASE dos materiais sintéticos já ser mais alta que a dos biocarvões, então uma quantidade pequena pode não chegar aos efeitos desejados. Contudo, mesmo não apresentando modificações quanto a área superficial específica e volume de poros, é possível que a interação entre a mistura de minerais e biocarvão possa diminuir a retenção de P no solo. Em trabalho realizado na análise da disponibilidade de P e para melhorar a sua regulação no solo, PENG et al. (2023) demonstrou que óxidos de metal e biocarvões possuem uma relação “win-win”, pois tendem a aumentar o crescimento das plantas em diferentes tipos de solos.

CONCLUSÃO

Quanto as características, o biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar apresentou área superficial de $21,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,0031 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Já o biocarvão produzido a partir de madeira de pinus apresentou área superficial de $54,49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,0009 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Quando misturados aos óxidos de ferro sintéticos, os biocarvões não proporcionaram modificações quanto a área superficial específica e volume de poros para goethita e maghemita, visto que não houve grande diferença nos valores. Contudo, para hematita houve diminuição da área superficial específica e aumento no volume de poros. Esta diferença precisa ser melhor estudada para verificar se tratar de resultado efetivo ou de erro metodológico ou de análise.

Agradecimentos

Agradeço a professora Dra. Giovana Clarice Poggere pela oportunidade, a Capes, CNPq e especialmente a Fundação Araucária pela concessão de bolsa e assim garantir que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CARRIER, M.; HARDIE, A. G.; URAS, Ü.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, África do Sul, Julho 2012.



DU, C.; YANG, S.; DING, D.; CAI, T.; CHEN, R. Origin of synergistic effect between Fe/Mn minerals and biochar for peroxymonosulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, China, 1 fev. 2023.

GUALTIERI, A. F., & VENTURELLI, P. (1999). **In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction**. *American Mineralogist*, 84(5-6), 895-904.

IBI – INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. **Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil**. 2015.

JESUZ, C. R.; DE; CABRAL, I. L. L. Análise da erosão laminar em áreas com uso agrícola e pastagem: bacia hidrográfica do rio Tenente Amaral – MT. **Geosul**, v. 34, n. 72, p. 254–279, 2019.

ONSSE, F.; HECKE, S.; DICKISON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **Gcb Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104-115, 2013.

PENG, Y.; CHEN, Q.; GUAN, C.; YANG, X.; JIANG, X.; WEI, M.; TAN, J.; LI, X. Metal oxide modified biochars for fertile soil management: Effects on soil phosphorus transformation, enzyme activity, microbe community, and plant growth. **Environmental Research**, China, v. 231, 15 ago. 2023.

RHEINHEIMER, D. S.; SOMAVILLA, A.; OLIVEIRA, L. B.; TIECHER, T. **Ciclo biogeoquímico do fósforo, diagnóstico de disponibilidade e adubação fosfatada**. Porto Alegre: Ed. Autores. p. 71, 2020.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron oxides in laboratory New York**: Cambridge, VCH, 1991. 137p.

SULIMAN, W.; HARSH, J. B.; ABU-LAIL, N. I.; FORTUNA, A.; DALLMEYER, I.; GARCIA-PEREZ, M. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 37-48, 2016.

TAYLOR, R.M; MAHER, B.A; SELF, P.G. (1987) **Magnetite in soils: I. The synthesis of single domain and superparamagnetic magnetite**. *Clay Minerals* 22, 411–422. doi:10.1180/claymin.1987.022.4.05

ZHANG, H.; LIN, K.; WANG, H.; GAN, J. Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene. **Environmental Pollution**, China, Setembro 2010.

ZHU, S.; WANG, S.; YANG, X.; TUFAIL, S.; CHEN, C.; WANG, X.; SHANG, J. Green sustainable and highly efficient hematite nanoparticles modified biochar-clay granular composite for Cr(VI) removal and related mechanism. **Journal of Cleaner Production**, China, v. 276, 10 dez. 2020.