

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TASSYA THAIZA DA SILVA MATOS

"BIOCHARS" EM DIFERENTES ESCALAS DE PRODUÇÃO: ESTUDO DO EFEITO EM
SOLO E NA EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO PARA ATMOSFERA

CURITIBA

2018

TASSYA THAIZA DA SILVA MATOS

“*BIOCHARS*” EM DIFERENTES ESCALAS DE PRODUÇÃO: ESTUDO DO
EFEITO EM SOLO E NA EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO PARA ATMOSFERA

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Salvio Mangrich

Coorientadora: Prof(a). Dr(a). Luciane Pimenta Cruz Romão (DQ/UFS)

Área de concentração: Química Inorgânica

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M433b Matos, Tassy Thaiza da Silva
“*Biochars*” em diferentes escalas de produção: estudo do efeito em solo e na emissão de óxido nitroso para atmosfera / Tassy Thaiza da Silva Matos – Curitiba, 2018.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas Programa de Pós-graduação em Química, 2018.

Orientador: Antônio Salvio Mangrich
Coorientadora: Luciane Pimenta Cruz Romão

1. Biomassa. 2. Resíduos industriais. 3. Biocarvão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mangrich, Antônio Salvio. III. Romão, Luciane Pimenta Cruz. IV. Título.

CDD: 543.57

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

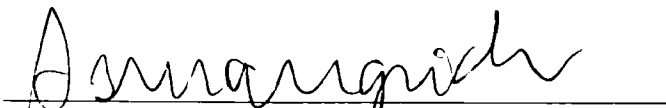
TERMO DE APROVAÇÃO

**“BIOCHARS” EM DIFERENTES ESCALAS DE PRODUÇÃO: ESTUDO
DO EFEITO EM SOLO E NA EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO PARA
ATMOSFERA**

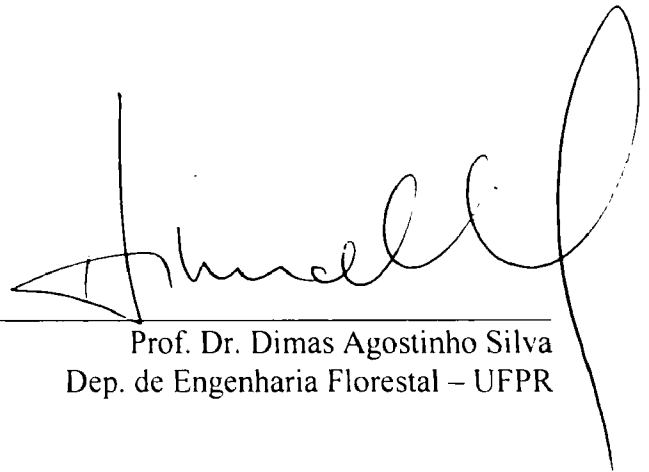
por

TASSYA THAIZA DA SILVA MATOS

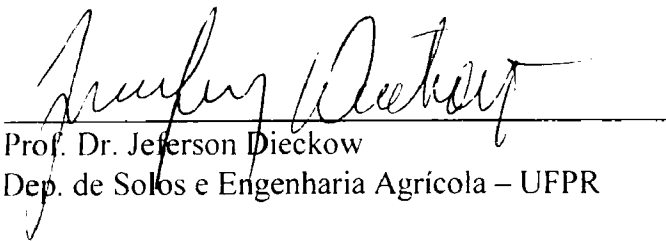
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Orientador
Dep. de Química – UFPR



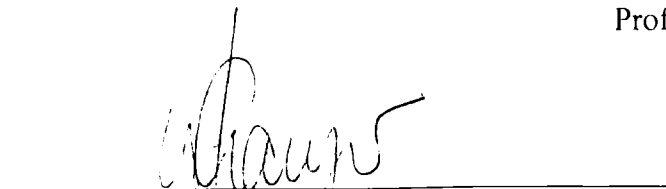
Prof. Dr. Dimas Agostinho Silva
Dep. de Engenharia Florestal – UFPR



Prof. Dr. Jeferson Dieckow
Dep. de Solos e Engenharia Agrícola – UFPR



Prof.ª Dr.ª Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de agosto de 2018.

Dedico este trabalho a minha admirável mãe,
meu pai (*In memoriam*) e aos meus irmãos
por todo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Gratidão é a palavra que expressa esses 4 anos. A decisão de mudar de cidade e iniciar o doutorado em Curitiba trouxe muitos aprendizados não apenas no lado profissional, mas também pessoal. Não foi fácil me distanciar da família e amigos, mas tenho a certeza que essa decisão implicou numa evolução e amadurecimento que me deixa orgulhosa de mim mesma. Sou muito grata a Deus por me fazer forte e revigorar minha fé por tantas vezes que estive abalada.

Ao Prof. Dr Antonio Salvio Mangrich que foi o precursor para tal mudança. Sou grata pelo seu convite, a preocupação por eu estar mudando de cidade e me aceitar tão bem no seu grupo de pesquisa. Admiro muito o senhor e me sinto lisonjeada de ter sido sua aluna e por tanto aprendizado.

À minha coorientadora, Prof^a. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão que me acompanha desde a iniciação científica. Obrigada pelo apoio, aprendizado e incentivo dentre todos esses anos.

Aos professores membros das bancas examinadoras na qualificação e na defesa, Márcio Peres de Araújo, Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata, Márcio Fernando Bergamini, Jeferson Dieckow e Dimas Agostinho Silva. Obrigada pelo aceite em participar e avaliar o trabalho bem como pelas contribuições dadas.

Ao Prof. Dr. Cimélio Bayer, seu aluno Diego e a técnica Daiane do departamento de solos da UFRGS que colaboraram com o planejamento do experimento em solo e na realização das análises dos gases.

Ao Prof. Dr Jeferson Dieckow e suas alunas Júlia e Caroline pela ajuda, orientação, e empréstimo dos materiais para realização dos experimentos no campus das agrárias.

Aos professores e técnicas (Carla e Fabiane) do departamento de solos do campus das agrárias que disponibilizaram os laboratórios para realização das análises.

À minha mãe Mazilde por me incentivar e apoiar durante todos esses anos, o que tem sido fundamental e amenizou aqueles dias em que um certo baixo astral, saudade e tantos sentimentos prevaleciam, mas seu exemplo de força sempre me levou adiante e

sei que para ela também não foi fácil. Mãe, sinto um amor por você que não cabe em mim, transborda. Te amo tanto.

Ao meu pai Rubens que sei que lá de cima torce por mim e está contente com mais essa conquista.

À Flávia, meu cunhado Jocimar, Júnior, Monaliza e minha amada sobrinha Melissa. Flávia e Júnior vocês são irmãos exemplos por serem pessoas e profissionais incríveis os quais me orgulho e agradeço pela presença, incentivo, apoio e por ter sido guiada por vocês.

Aos meus padrinhos, tia Sônia e tio Francisco por todo carinho e apoio.

Aos amigos do LABPPAM, Juliana, Estela, Mayara Gabriela, Mayara Regina, Paulo, Patrícia, Iohanna, Andrea, Liliam, Marta, Younas, Naiana, Priscila, Carol, Rafael, vocês são o melhor grupo de pesquisa que poderia ter e que fizeram toda diferença após a mudança me recepcionando com atenção, carinho, conversas e boas risadas. Com vocês também aprendi muito. Obrigada pela parceria dentre esses anos.

Aos amigos que fiz aqui e outros até que já conhecia, mas tive o prazer de me aproximar mais, Magali, Alan, Denys, Angélica, Luzia, Yane, Vanessa, Léo, Maria, Lívia, Cristian. Obrigada por todos os bons momentos juntos.

À Caroline e Mateus pela convivência e tantos momentos de parceria: filmes, séries, baladas, conversas, troca de preocupações e alegrias. Tantas coisas boas que passamos morando juntas né Carol, obrigada pelo carinho e amizade.

Aos meus amigos de Sergipe: Ruyanne, Chico, Larissa, Paulina, Thiga, Ivanna, Juliana, Valéria, Sandrinha, Bruno, Fabrício e Charlene. Minhas queridas tias de coração: Ivone, Acácia, Telma, Naciete, Betânia e Augusta. Já vou me desculpando se esqueci de mencionar alguém aqui. Todos vocês sabem que fizeram parte dessa trajetória, muito obrigada por me apoiarem, pelas trocas de mensagem para saber um do outro como está, contar algo engraçado e mandar boas vibrações. Qualquer palavrinha rápida trocada pode crer que fez e faz muita diferença. Amo vocês.

Ao meu namorado Rodrigo que sempre me apoia, faz rir e me sentir tão querida e amada de uma forma que para mim era desconhecida, amo você. E sua mãe Dona Mara e todos da família que sempre me receberam com carinho e atenção. Compartilhamos bons momentos juntos.

Aos professores, técnicos e amigos de outros laboratórios do departamento que contribuíram para o meu aprendizado agradeço a ajuda, disponibilidade, compromisso, dedicação e até mesmo a simpatia quando as vezes simplesmente nos esbarramos e nos cumprimentamos pelos corredores.

À concessão de bolsa de estudo, uma vez que o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

RESUMO

No Brasil, a vasta produção e processamento de vários produtos agrícolas geram quantidades significativas de resíduos de biomassa que se tornam potenciais poluidores ambientais. Essa biomassa pode ter um maior valor agregado quando utilizada como fonte alternativa de matéria-prima para processos industriais. Ultimamente, tem-se empregado biomassas provenientes de rejeitos em processos de pirólise para produzir biocarvão, bio-óleo e biogás, que são conhecidas como excelentes fontes de energia. O biocarvão se destaca devido às suas propriedades como superfície funcionalizada e considerável porosidade, dentre outras características. Numa série de possíveis aplicações, destaca-se sua utilização no condicionamento de solos para a agricultura, na mitigação de gases do efeito estufa e como material adsorvente de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Neste trabalho, sugere-se a produção e caracterização de biocarvões a partir de resíduos e fontes de matéria-prima abundantes verificando a capacidade de adsorver contaminantes e formar complexos. Além disso, um estudo prévio do efeito quando aplicado a solo, nas emissões de óxido nitroso (N_2O), um gás de efeito estufa. Os biocarvões foram produzidos a partir da pirólise de três biomassas precursoras: bagaço de cana-de-açúcar (CA), casca esgotada da acácia-negra (AC) e capim elefante (CE). Conduziu-se o processo a baixa temperatura ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) e utilizando três fornos de diferentes capacidades e modos de pirólise: tubular (escala laboratorial) (1), rotativo (escala industrial) (2) e mufla (escala industrial) (3). Os biocarvões foram caracterizados e foram testadas suas capacidades de adsorver contaminantes e complexar íons. Também foi realizado um experimento em campo para avaliar as emissões de N_2O durante o cultivo de aveia preta, onde utilizou-se um solo franco-argilo-arenoso e dosagens de $1,5\text{ t/ha}$ dos biocarvões BAC3 e BCE3. Notou-se que apesar de produzidos a uma mesma temperatura, os biocarvões do processo de pirólise do forno tipo mufla (3) apresentaram maior grau de degradação dos constituintes da biomassa com relação aos demais, conseqüentemente produzindo compostos de considerável aromaticidade em virtude de características do processo. O uso de biomassas para produção de biocarvão, principalmente a de capim elefante, pode ser vista como uma estratégia de adaptação potencialmente eficaz como adsorvente de espécies contaminantes bem como materiais com capacidade de quelar íons. Além disso, o biocarvão de capim elefante pode ser uma solução promissora para mitigar emissões de N_2O , que possivelmente ocorrem devido à tendência em reduzir espécies como nitrato, envolvidas na produção desse gás, dentre outros prováveis mecanismos discutidos na literatura. Entretanto, estatisticamente não houve diferença significativa entre os tratamentos nas análises de emissão e espécies químicas do solo. Fatores como o reduzido número de unidades experimentais, a quantidade dos biocarvões aplicada ao solo ou a necessidade de avaliação a longos períodos podem ter contribuído para tal.

Palavras-chave: Biomassas. Biocarvão. Adsorção. Mitigação. Óxido nitroso.

ABSTRACT

In Brazil, the extensive production and processing of several agricultural products generate significant amounts of biomass residues that become potential environmental pollutants. This biomass may have a higher added value when used as an alternative source of raw material for industrial processes. Recently, biomass from waste has been used in the pyrolysis process to produce biochar, bio-oil, and biogas, known as excellent energy sources. Biochar stands out due to its properties as functionalized surface and considerable porosity, among other characteristics. Among a series of possible applications, it is important to emphasize its use as conditioner of soils for agriculture production; as a means for mitigation of greenhouse gases; and as adsorbent material of organic and inorganic contaminants. In this work we suggest the production and characterization of biochars from abundant residues and sources of raw material, checking the ability to adsorb contaminants and form complexes. In addition, a previous study of the effects of the biochar application for soil conditioning, the emissions of nitrous oxide (N₂O) - a greenhouse gas. Biochars were produced from the pyrolysis of three precursor biomasses: sugarcane bagasse (AC), exhausted husk of black acacia (AC), and elephant grass (CE). The process was conducted at low temperatures (350 °C) and using three furnaces of different capacities and pyrolysis modes: tube (laboratory scale) (1), rotary (industrial scale) (2) and muffle (industrial scale) (3). Biochars were characterized and their ability to adsorb contaminants and to complex ions was investigated. A field experiment was also carried out to evaluate the N₂O emissions during the cultivation of black oats, using a clay-sandy-loam soil and dosages of 1.5 t / ha of biochars BAC3 and BCE3. It was observed that, although produced at the same temperature, the pyrolysis process in the muffle furnace (3) presented more degradation of the biomass constituents in relation to the others, consequently producing compounds of considerable aromaticity due to the process characteristics. The use of biomass or its residues to produce biochar, especially elephant grass, they can be seen as a potentially effective strategy not only as adsorbents of contaminating species, but also as chelating agents. In addition, elephant grass biochar may be a promising solution to mitigate N₂O emissions, possibly due to the tendency to reduce species such as nitrate, involved in the production of that gas, among other probable mechanisms discussed in the literature. However, it was not possible to observe a statistically significant difference between the treatments in the analyses of emission and chemical species on soil. Factors such as the reduced number of experimental units, the amount of biochar applied to soil or the need for evaluation over long periods may have contributed to this.

Keywords: Biomasses. Biochar. Adsorption. Mitigation. Nitrous oxide.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-BENEFÍCIOS DA PIRÓLISE DE BIOMASSAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO.....	13
FIGURA 2-BAGAÇO DE CANA.....	23
FIGURA 3-CASCA ESGOTADA DA ACÁCIA.....	25
FIGURA 4-CAPIM ELEFANTE.....	26
FIGURA 5-PRODUTOS DA PIRÓLISE DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA BIOMASSA	28
FIGURA 6-REPRESENTAÇÃO DE UMA MACROMOLÉCULA DE CELULOSE.....	29
FIGURA 7-REPRESENTAÇÃO DE UMA MACROMOLÉCULA DE LIGNINA.....	30
FIGURA 8-CONTRASTES ENTRE AS TERRAS PRETAS DE ÍNDIOS E SOLOS ADJACENTES NA REGIÃO AMAZÔNICA	33
FIGURA 9-MECANISMOS PROPOSTOS PARA ADSORÇÃO DE (A) METAIS TRAÇOS E (B) CONTAMINANTES ORGÂNICOS	34
FIGURA 10-PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES DAS EMISSÕES DE GASES DO EFEITO ESTUFA.....	40
FIGURA 11-PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO.....	41
FIGURA 12- FORNO TUBULAR (FT-HI / 40, EDG EQUIPAMENTOS) UTILIZADO PARA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS DE BIOMASSAS ESTUDADOS (PROCESSO EM BATELADA).....	46
FIGURA 13-FORNO ROTATIVO FORTELAB UTILIZADO PARA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS (PROCESSO EM FLUXO CONTÍNUO).....	47
FIGURA 14-FORNO MUFLA INDUSTRIAL UTILIZADO PARA A PIRÓLISE DAS BIOMASSAS EM ESTUDO.....	47
FIGURA 15-ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE CATIONICO AZUL DE METILENO (AM).....	51
FIGURA 16-REPRESENTAÇÃO DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL COM RESPECTIVOS TRATAMENTOS E REPETIÇÕES	53
FIGURA 17-ESQUEMA DE COLETA DO GÁS N ₂ O EMITIDO APÓS APLICAÇÃO DOS BIOCARVÕES NO SOLO	54

FIGURA 18-ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DAS BIOMASSAS E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS	59
FIGURA 19-TG (LINHA SÓLIDA) E DTG (LINHA PONTILHADA) DAS AMOSTRAS DOS BIOCARVÕES E SUAS RESPECTIVAS BIOMASSAS IN NATURA OBTIDAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO	62
FIGURA 20-TG (LINHA SÓLIDA) E DTG (LINHA PONTILHADA) DAS AMOSTRAS DOS BIOCARVÕES E SUAS RESPECTIVAS BIOMASSAS IN NATURA OBTIDAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO	63
FIGURA 21-DIAGRAMA DE VAN-KREVELEN DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DAS BIOMASSAS E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS	66
FIGURA 22-ESPECTROS RAMAN DOS BIOCARVÕES PRODUZIDAS PELOS DIFERENTES PROCESSOS	68
FIGURA 23-EXEMPLO DO PROCEDIMENTO DE AJUSTE DAS CURVAS LORENTZIANAS DAS BANDAS D E G FEITOS PARA TODOS AS AMOSTRAS DE BIOCARVÕES	69
FIGURA 24-RELAÇÃO ENTRE AS INTENSIDADES DAS ÁREAS DAS BANDAS D E G (ID/IG) COM A LARGURA À MEIA ALTURA DA BANDA G (WG) DOS BIOCARVÕESDUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS	71
FIGURA 25-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO RESÍDUO DA BIOMASSA DA ACÁCIA NEGRA (AC) E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL.....	73
FIGURA 26-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO RESÍDUO DO BAGAÇO DE CANA (CA) E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL.....	74
FIGURA 27-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAPIM ELEFANTE (CE) E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL.....	75

FIGURA 28-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR (CA) E DOS BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO.....	77
FIGURA 29-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAPIM ELEFANTE (CE) E DOS BIOCÁRVÕES DE CANA PRODUZIDOS PELO PROCESSO (3) MUFLA INDUSTRIAL (BCA3), CAPIM ELEFANTE PELO PROCESSO (1) FORNO TUBULAR (BCE1).....	78
FIGURA 30-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA CASCA ESGOTADA DA ACÁCIA (AC) E DOS BIOCÁRVÕES DE CAPIM ELEFANTE PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL DO (BCE2 E BCE3).....	79
FIGURA 31-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DOS BIOCÁRVÕES DE CASCA ESGOTADA DA ACÁCIA PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL (BAC1, BAC2 E BAC3).....	80
FIGURA 32-PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS BIOMASSAS E DOS BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS.....	82
FIGURA 33-ESPECTROS DE EPR DAS BIOMASSAS E DOS BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS	86
FIGURA 34-ESPECTROS DE EPR DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA E BIOCÁRVÕES DE CAPIM ELEFANTE NA FAIXA DO CAMPO MAGNÉTICO DE 300 A 400 mT.....	87
FIGURA 35-PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 0,4 g DOS BIOCÁRVÕES COM 25 ML DE SOLUÇÃO DO CORANTE AM (120 mg L ⁻¹) A 25°C POR 30 min A 150 RPM.....	91
FIGURA 36-ESPECTROS DE EPR EXPERIMENTAIS (LINHA SÓLIDA PRETA) E SIMULADOS (LINHA TRACEJADA VERMELHA) DAS AMOSTRAS DE BIOCÁRVÕES COMPLEXADAS COM ÍONS Cu ²⁺	94

FIGURA 37-ESPECTROS DE EPR EXPERIMENTAIS (LINHA SÓLIDA) E SIMULADOS (LINHA TRACEJADA) DAS AMOSTRAS DE BIOCÁRVÕES COMPLEXADAS COM ÍONS VO ²⁺	97
FIGURA 38-CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE AISO E GISO E O AMBIENTE LIGANTE DO VANÁDIO (IV). LINHA MAIS INCLINADA E A ESQUERDA, COMPLEXOS TD OU OH, LINHA MENOS INCLINADA E MAIS A DIREITA, COMPLEXOS C _{4v}	99
FIGURA 39-UMA DAS POSSÍVEIS ESTRUTURA PROPOSTA PARA OS COMPLEXOS COM O ÍON VANADÍLO FORMADOS	100
FIGURA 40-PRINCIPAIS UNIDADES AROMÁTICAS PRESENTES NA MOLÉCULA DE LIGNINA.....	100
FIGURA 41-ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DOS BIOCÁRVÕES E SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS COM OS ÍONS Cu ²⁺	101
FIGURA 42-- ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DOS BIOCÁRVÕES E SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS COM OS ÍONS VO ²⁺	102
FIGURA 43-FLUXO DE ÓXIDO NITROSO (N ₂ O) APÓS APLICAÇÃO DA ADUBAÇÃO NITROGENADA DE COBERTURA NO PLANTIO DA AVEIA PRETA. BARRAS VERTICAIS REPRESENTAM A DIFERENÇA MÍNIMA SIGNIFICATIVA	107

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-TEORES PERCENTUAIS DE C, H, O, N, CINZAS E RELAÇÃO H/C E O/C DOS RESÍDUOS DAS BIOMASSAS E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL.....	65
TABELA 2-RELAÇÃO H/C E RESULTADOS EXPERIMENTAIS RAMAN DAS AMOSTRAS DE BIOCARVÃO.....	70
TABELA 3-VALORES DE PH DOS BIOCARVÕES OBTIDOS EM ÁGUA E EM SOLUÇÃO DE KCL (0,1 MOL L ⁻¹).....	84
TABELA 4-PARÂMETROS DE EPR DAS BIOMASSAS E BIOCARVÕES.....	89
TABELA 5-CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (Q) UTILIZANDO 0,4 g DOS BIOCARVÕES COM 25 mL DE SOLUÇÃO DO CORANTE AM (120 mg L ⁻¹) A 25°C POR 30 min A 150 RPM.....	92
TABELA 6-PARÂMETROS DE EPR PARA OS COMPLEXOS OBTIDOS USANDO O ÍON CU ²⁺ COM OS BIOCARVÕES.....	95
TABELA 7-PARÂMETROS DE EPR PARA OS COMPLEXOS OBTIDOS USANDO O ÍON VO ²⁺ COM OS BIOCARVÕES.....	98
TABELA 8-CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS INICIAIS DO SOLO, DA CAMADA 0-5 cm. CURITIBA-PR. 2017.....	103
TABELA 9 - ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DOS TRATAMENTOS NO SOLOS APÓS APLICAÇÃO DOS BIOCARVÕES EM TRÊS DIFERENTES DIAS DE COLETA: 1ª (26/07/2017), 2ª (06/10/2017) E 3ª (17/11/2017). CAMADA 0-5 cm.....	105
TABELA 10 - MASSA SECA OBTIDA APÓS COLETA DA AVEIA.....	106
TABELA 11-EMIÇÃO ACUMULADA DE ÓXIDO NITROSO (N ₂ O) DO PLANTIO DE AVEIA PRETA. CURITIBA-PR, 2017.....	108

LISTA DE SIGLAS

- AC – Casca esgotada da acácia
- AM – Azul de metileno
- BAC – Biocarvão da casca esgotada de acácia
- BCA – Biocarvão de bagaço de cana
- BCE – Biocarvão de campim elefante
- CA – Bagaço de cana
- CE – Capim elefante
- CEFIC – European Council of Chemical Manufacturers' Federations
- CTC – Capacidade de troca catiônica
- DRX – Difração de raios X
- DTG – Análise termogravimétrica diferencial
- EDS – Energy dispersive spectroscopy
- EPR – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
- FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância
- g – Fator de proporcionalidade que depende da posição de elétrons desemparelhados
- g_e – Fator g do elétron livre (2,0023)
- HTC - Hydrothermal carbonization
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IBI – Internacional Biochar Initiative
- KM – Kubelka-Munk
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- pH - Potencial hidrogeniônico
- R^2 - Coeficiente de determinação
- RLO - Radical livre orgânico
- T - Temperatura
- T – Testemunha
- TGA – Análise Termogravimétrica
- UV- VIS – Espectroscopia no Ultravioleta – Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	BIOMASSAS	21
2.1.1	Cana de açúcar	22
2.1.2	Casca esgotada de Acácia Negra	24
2.1.3	Capim elefante	25
2.2	PIRÓLISE	27
2.3	BIOCARVÃO	32
2.4	APLICAÇÃO DE BIOCARVÃO A SOLOS	35
2.5	EFEITO ESTUFA	38
3	OBJETIVOS	44
3.1	OBJETIVO GERAL	44
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	PRODUÇÃO DOS BIOCARVÕES	45
4.1.1	Processo em forno tubular (batelada)	45
4.1.2	Processo em forno rotativo (fluxo contínuo)	46
4.1.3	Processo em Mufla industrial (batelada)	47
4.2	CARACTERIZAÇÕES	48
4.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	48
4.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	48
4.2.3	Análise Elementar (CHN) e teor de cinzas	48
4.2.4	Espectroscopia Raman	49
4.2.5	Análise por Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível (DRUV-VIS)	49
4.2.6	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	49
4.2.7	Difração de Raios-X (DRX)	50

4.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrofotometria de energia dispersiva (EDS).....	50
4.3	DETERMINAÇÃO DO PH EM ÁGUA E CLORETO DE POTÁSSIO (KCL).....	50
4.4	ADSORÇÃO COM AZUL DE METILENO	51
4.5	COMPLEXAÇÃO DOS BIOCÁRVÕES COM OS ÍONS Cu^{2+} E VO^{2+}	52
4.6	APLICAÇÃO DO BIOCÁRVÃO AO SOLO	52
4.7	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO GÁS N_2O	55
4.8	CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	57
5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	60
5.3	ANÁLISE ELEMENTAR.....	64
5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	67
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	72
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	81
5.7	VALORES DE PH DOS BIOCÁRVÕES	83
5.8	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR).....	85
5.9	ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	90
5.10	COMPLEXAÇÃO COM ÍONS Cu^{2+}	93
5.11	COMPLEXAÇÃO COM ÍONS VO^{2+}	96
5.12	REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL PARA OS COMPLEXOS	101
5.13	CARACTERIZAÇÕES DO SOLO	103
5.14	EMISSÕES DE N_2O	107
6	CONCLUSÕES	110
	REFERÊNCIAS	112
	ANEXO 1 - PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	123

ANEXO 2 - PREMIAÇÃO	123
ANEXO 3 – FOTOS DO EXPERIMENTO DO EFEITO DOS BIOCARVÕES BCE E BAC NAS EMISSÕES DE N₂O DO SOLO	124

1 INTRODUÇÃO

A produção e o processamento de diversos produtos da agroindústria têm gerado quantidades significativas de resíduos, tais como cascas de nozes, sabugos, caule e palhas de milho, bagaço e palhas de cana, cascas e palhas de arroz. Muitos deles, quando em excesso, se transformam em potenciais poluidores do ambiente. Sendo assim, atribuir valor agregado a esses resíduos através de novos processos industriais é muito importante e tem sido um dos princípios da química verde, ou seja, destinar esse material como fonte de matéria prima para outras indústrias. (MANGRICH et al. 2014; REHRAH et al. 2014).

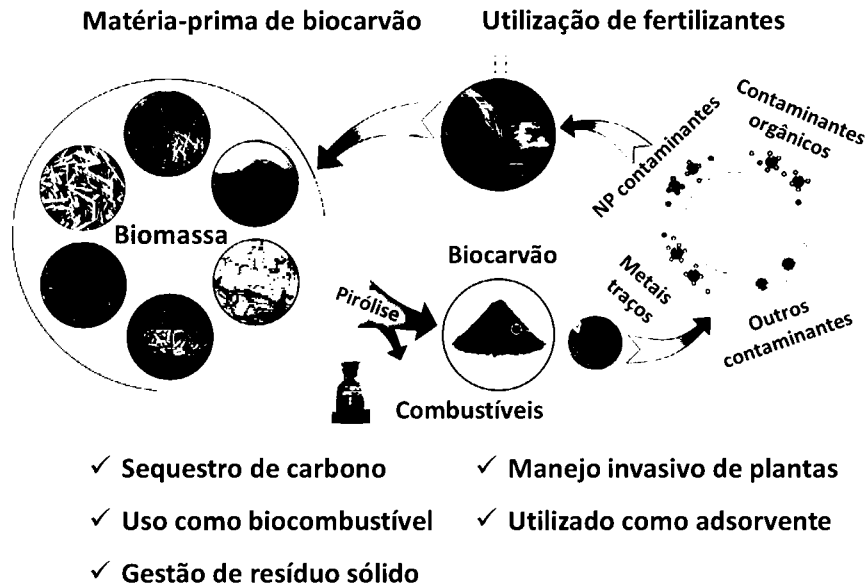
Os principais resíduos utilizados em nível mundial são os vegetais. Estes são produzidos no campo, resultante das atividades de colheita de produtos agrícolas sendo que o Brasil não aproveita mais de 200 milhões de toneladas de seus resíduos agroindustriais. (CORTEZ, 2008). Diante da problemática que o aumento da população e desenvolvimento econômico requerem elevada demanda global de energia, a substituição de combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis tem sido uma das alternativas para evitar futuras consequências ambientais. (VARMA; MONDAL, 2017).

Matérias-primas provenientes principalmente da agricultura, que é um dos mais abundantes recursos renováveis na terra e no Brasil, incluindo resíduos de culturas agrícolas, biomassa de madeira, biomassas de animais e resíduos sólidos industriais e urbanos têm sido utilizadas para produzir biocarvão através de vários processos termoquímicos (pirólise lenta, pirólise rápida, carbonização hidrotérmica (HTC), flash de carbonização, torrefação e gaseificação). A pirólise, método utilizado nesse trabalho, trata da conversão da biomassa em biocarvão que ocorre em condições de ausência ou presença mínima de oxigênio. (MEYER; GLASER; QUICKER, 2011).

De acordo com a *International Biochar Initiative* (IBI), estima-se que até 2050, cerca de 80% de todos os resíduos agrícolas e florestais possam ser convertidos em biocarvão para uso como condicionadores de solo e para a produção de energia. Além desses resíduos é possível utilizar resíduos sólidos, abundantes em lixões, para a produção de biocarvão e este também pode ser utilizado como adsorvente de contaminantes, produção de combustíveis (bio-óleo e biogás) através dos resíduos da sua produção, conseqüentemente obtemos uma melhora na gestão de resíduos e

proteção do meio ambiente, um processo da química verde economicamente importante (FIGURA 1). (TAN et al. 2015).

FIGURA 1- BENEFÍCIOS DA PIRÓLISE DE BIOMASSAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO



FONTE: Adaptado de Tan et al. (2015).

Para biocarvões exercerem função como adsorventes adequados na remoção de poluentes de águas contaminadas e como condicionador de solos para a agricultura, são necessárias características em suas propriedades como: considerável área superficial específica, estrutura porosa e grupos funcionais na superfície que contribuam para a capacidade de troca de cátions ou ânions. Tais características são determinadas de acordo com o tipo de biomassa empregada além das condições do processo de pirólise como, temperatura, tempo de residência e velocidade de aquecimento. (LAWRINENKO; LAIRD, 2015; MENDONÇA et al. 2017; TAN et al. 2015).

A estrutura porosa do biocarvão assemelha-se ao carvão ativado, sorvente mais frequentemente empregado no mundo para remoção de poluentes em água devido sua elevada eficiência. No entanto, em comparação com o carvão ativado, o biocarvão apresenta baixo custo pois requer menos energia para sua produção e abundantes fontes de matéria-prima. Já a produção de carvão ativado utiliza temperaturas mais elevadas, o que tende a eliminar as funções oxigenadas periféricas, importantes nas interações de quimiossorção, entre sorbentes – sorbatos, além de ter uma etapa adicional de ativação

aumentando muito o seu custo final. (TAN et al. 2015). O custo de biocarvão é em torno de US\$ 246 / ton comparado ao carvão ativado que custa cerca de US\$ 1.500 / ton. (AHMAD et al. 2012)

Do ponto de vista econômico, a análise de custo para a produção de biocarvão engloba fatores como a compra da matéria-prima, transporte, produção, manutenção, mão-de-obra, armazenamento, além do processo de regeneração que pode ocorrer por processo térmico, químico dentre outros quando utilizado como adsorvente. O preço do biocarvão no mercado varia consideravelmente devido a origem onde o biocarvão foi produzido. Globalmente até 2013, de um total de 43 empresas avaliadas, o preço médio do biocarvão foi de \$ 2,65 / kg (AHMED et al. 2016). Muito dos biocarvões que estão à venda são misturados com adicionais como, microrganismos do solo, algas marinhas, argila, turfa, dentre outros. Os preços desses produtos oscilam bastante entre empresas e países, podendo ser mais caro ou mais barato que o biocarvão puro, o que provavelmente está associado aos componentes dessa mistura. (JIRKA; TOMLINSON, 2014).

Tratando-se da aplicação em solos, estudos tem mostrado que as propriedades do biocarvão favorecem à fertilidade do solo como por exemplo a diminuição da volatilização da amônia, aumento da capacidade de troca catiônica, melhora na capacidade de retenção de água dentre outros. (JIEN; WANG, 2003; MANDAL et al. 2018; BATISTA et al. 2018). Além disso, o biocarvão tem sido estudado na redução das emissões de gases do efeito para a atmosfera, uma vez que o solo é uma fonte significativa desses gases. (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Desta forma, o biocarvão torna-se um material atrativo não só pela perspectiva econômica como também ambiental. Com base no potencial desse material, esse trabalho visou a produção, caracterização e estudo prévio da utilização de biocarvões como condicionadores de solos além de mitigar emissões do gás de efeito estufa N₂O. Avaliou-se fontes de matérias-primas ou rejeitos abundantes como o bagaço de cana de açúcar, capim elefante e casca esgotada de acácia. Através de caracterizações foi investigada a diferença entre biocarvões dessas biomassas produzidas por fornos com diferentes capacidades e modos de pirólise.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIOMASSAS

A definição utilizada para o termo biomassa é a de grupo de produtos energéticos e matérias-primas renováveis, oriundos da matéria orgânica desenvolvida por via biológica. Tratando-se da perspectiva energética, biomassa é todo recurso renovável proveniente de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizado para produção de energia. (SEYE, 2003).

O Brasil, que possui regiões de origem tropical e subtropical, com disponibilidade de energia solar, terras agricultáveis e recursos hídricos promove condições favoráveis para cultivos de biomassas. Como cultivos destacam-se as florestas energéticas (espécies de rápido crescimento), como o eucalipto, gramíneas forrageiras, cana, sorgo e capim elefante, que possuem alta eficiência fotossintética na fixação do carbono atmosférico. (MARAFON et al. 2016).

Biomassas podem ser obtidas de diversas fontes como vegetais lenhosos, não-lenhosos e resíduos orgânicos. Os resíduos vegetais são constituídos basicamente de palha, folhas, caule e geralmente resultam das atividades de colheita dos produtos agrícolas. Além disso, pode-se obter biomassas de resíduos sólidos urbanos (resíduos domiciliares e comerciais), industriais, florestais e até mesmo animais (excremento das criações). (CORTEZ, 2008). Resíduos orgânicos usualmente descartados por indústrias são constituídos, no processo de beneficiamento de frutos por exemplo, pelo descarte das sementes juntamente com parte da fração da pele e da polpa não separada no processo físico de despulpamento. (NASCIMENTO; ARAÚJO; MELO, 2010).

Os principais constituintes da biomassa de origem vegetal são uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos: celulose, hemicelulose e lignina. Os teores desses constituintes, que formam a parede celular das plantas, variam de acordo com a espécie vegetal, a idade das plantas, a região de cultivo e o período de coleta. (MARAFON et al. 2016). Além disso, em pequenas quantidades estão presentes nas biomassas os extrativos (geralmente moléculas orgânicas menores ou polímeros como proteínas, ácidos, sais) e cinzas (minerais de compostos inorgânicos como metais

alcalinos principalmente potássio, cálcio, sódio, silício, fósforo, magnésio e cloro). (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

Logo, a biomassa proveniente de resíduos pode ter valor agregado utilizando-a como alternativa aos combustíveis fósseis, bem como para produzir condicionadores de solo, uma vez que possui baixo custo, é renovável e se encontra disponível em grandes quantidades. (DOUMER et al. 2015).

2.1.1 Cana de açúcar

A cana de açúcar é uma das maiores culturas agrícolas do mundo, sendo o Brasil o maior produtor mundial, tendo como subproduto do seu processamento o bagaço que contém alto conteúdo energético e é usado principalmente como fonte de matéria-prima nas unidades termelétricas das usinas sucroenergéticas. (GRASEL et al., 2017; MARAFON et al., 2016). Além disso o bagaço da cana (*Saccharum officinarum*) (FIGURA 2) tem potencial na produção de etanol de segunda geração (2G). Mas, ainda assim, nem todo resíduo é utilizado tendo em vista a elevada quantidade disponível. A produtividade média de cana-de-açúcar no Brasil é de 85 ton / ha sendo que cada tonelada de cana processada gera cerca de 140 kg de palha e 140 kg de bagaço em base seca, ou seja, 12 toneladas de palha e 12 toneladas de bagaço por hectare. (ROCHA; ALMEIDA; DA CRUZ, 2017).

FIGURA 2- BAGAÇO DE CANA



FONTE: A autora (2018).

Essa biomassa tem sido recentemente utilizada como matéria-prima de pirólise e resultados mostraram que o biocarvão devido a características como alto teor de carbono e elevado pH apresenta potencial para aplicações em solo para neutralizar a acidez, melhorar a qualidade e aumentar a produtividade de culturas. (VARMA; MONDAL, 2017). De acordo com Doumer et al. 2015 o bagaço de cana, bem como outras biomassas avaliadas, mostrou-se apropriada para a produção de biocarvão com baixo teor de cinzas e alto poder calorífico, além de altos teores de carbono fixo e elementar contendo predominantemente estruturas aromáticas. Desta forma, sua estabilidade e composição química favorecem seu uso no condicionamento de solos.

Puga et al. (2015) produziram biocarvão a partir de resíduos da palha de cana e o mesmo apresentou grande potencial na remediação de solo contaminado por metais traços resultantes de uma área de mineração. O biocarvão causou redução da disponibilidade de metais como zinco, cádmio e chumbo para o solo e no mesmo experimento verificaram aumento da concentração do nutriente fósforo, que estaria contribuindo para a germinação e crescimento de plantas nessas áreas.

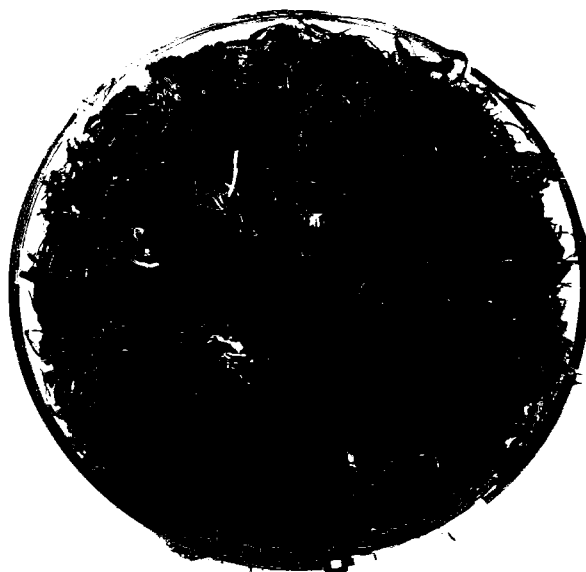
2.1.2 Casca esgotada de Acácia Negra

A *Acacia mearnsii* de Wild (acácia negra), planta de origem australiana e no Brasil cultivada somente no Estado do Rio Grande do Sul. Espécie facilmente adaptável a inúmeras condições ambientais (clima subtropical a temperado) e de crescimento rápido, tendo idade média de corte entre 6 - 8 anos. (CHAN et al. 2015). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) no de 2016, a produção de casca de acácia negra no Brasil foi de aproximadamente 195.900 t. (IBGE, 2016).

Em sua casca encontra-se altos teores de tanino (cerca de 30 - 40%). Esse tanino possui alta solubilidade em água, cor marrom clara e baixa viscosidade, sendo considerado superior aos taninos naturais provenientes de outras espécies. Logo, tem sido altamente empregado na indústria de beneficiamento de couro, farmacêutica, cerâmica dentre outros. (SCHULTZ, 2016).

A extração dos taninos utilizados na produção de coagulante destinado ao tratamento de águas dentre outras aplicações é feita com água quente em grandes autoclaves. Após a extração o resíduo gerado que fica da planta, denominado casca esgotada (FIGURA 3), é destinado em parte à compostagem para a produção de fertilizante orgânico e em parte para a produção de energia elétrica usada na própria fábrica. Todavia nem todo o montante de resíduo gerado é utilizado, o que pode se tornar um problema ambiental, porém é possível produzir biocarvão com esse resíduo remanescente e aplica-lo como condicionador de solo. (MANGRICH et al. 2014).

FIGURA 3-CASCA ESGOTADA DA ACÁCIA



FONTE: A autora (2018).

2.1.3 Capim elefante

Diversas biomassas que requerem pouco uso de suplementos como nutrientes para o seu crescimento têm se tornado de grande interesse como fonte de matéria-prima e energia. Um exemplo é o capim elefante (*Purpureum Schum*) (FIGURA 4), espécie nativa da África introduzida na América do Sul como forragem para gado. No Brasil a espécie pode ser colhida cerca de até quatro vezes ao ano (quatro safras) e é cultivável em, praticamente, todo o território nacional. (STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008).

Devido ao crescimento rápido, cultivo fácil e baixa demanda de nutrientes, o capim elefante é uma das gramíneas mais importantes no Brasil. Como as gramíneas forrageiras, possuem alto potencial de produção de biomassa rica em fibras e lignina. Logo, torna-se de grande interesse a utilização desse tipo de biomassa como fonte matéria-prima na produção de biocarvão. (GRASEL et al. 2017). Além disso o alto teor de lignina e celulose da biomassa são desejáveis para sua utilização como combustível sólido no processo de combustão devido ao elevado poder calorífico e pela viabilidade dessa planta, podendo ser colhida tardiamente ainda que com baixo conteúdo de água em seus tecidos. (MARAFON et al. 2016).

FIGURA 4-CAPIM ELEFANTE



FONTE: A autora (2018).

Estudos tem utilizado o capim elefante como matéria-prima para produzir biocarvão. Averiguaram de acordo com suas características, como pH elevado e interessante conteúdo de nutrientes, que se adequam para fins agrônômicos. (DE CONTO et al., 2016). Recentemente, Ferreira et al. (2018) testaram potencial agrônômico e verificaram que a aplicação do biocarvão causou aumento do pH do solo tanto com maiores dosagens como também ao aumentar a temperatura de pirólise. Além disso características como sua alta capacidade de troca catiônica pode diminuir a lixiviação de nutrientes quando adicionado ao solo. Ou seja pode aumentar a germinação das sementes, o crescimento das plantas e o rendimento das culturas. De acordo com Menegol et al. (2014) o Brasil tem potencial para produzir 1,2 Gt de biocarvão por ano a partir de capim-elefante. Hoje em dia, no Brasil, a produtividade dessa biomassa é de aproximadamente de 30 t ha⁻¹.

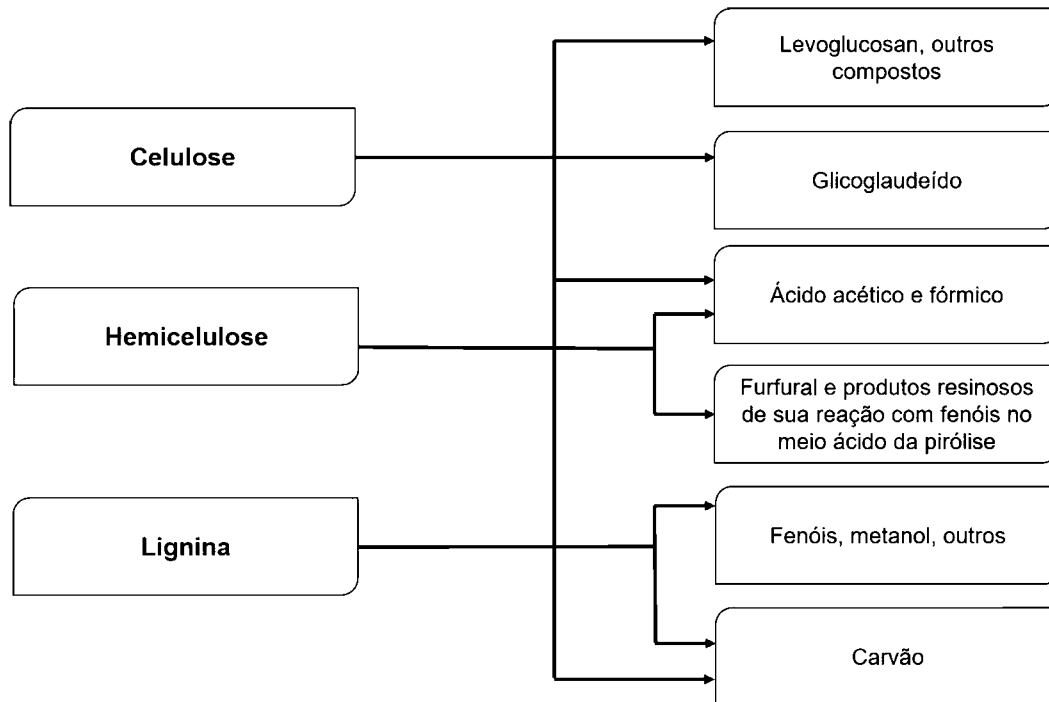
2.2 PIRÓLISE

A pirólise, processo no qual os constituintes químicos da biomassa são degradados e ressintetizados termicamente sobre atmosfera inerte ou em condições limitadas de oxigênio, tem como produtos o biocarvão, o bio-óleo e o bio-gás ou gás de síntese. Os tipos de pirólise, que dependem das condições de operação, têm suas vantagens e limitações e variam de acordo com o produto que se quer obter. Os dois tipos mais comuns são por exemplo, a pirólise lenta que tem foco na produção de biocarvão e é caracterizada pelo uso de baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência, e a pirólise rápida que é utilizada com o intuito de produzir bio-óleo e gás de síntese utilizando elevadas temperaturas e altas taxas de aquecimento. (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

Vários trabalhos tem selecionado a pirólise lenta favorecendo maiores rendimentos dos biocarvões produzidos como Wang et al. (2018) e Zhang et al. (2017) que realizaram a pirólise de diversas biomassas utilizando baixas taxas de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ respectivamente, em diferentes temperaturas finais (350 - 950 $^{\circ}\text{C}$) e tempo de residência de até 1h.

Os principais componentes das biomassas utilizadas no processo de pirólise são a celulose, hemicelulose e lignina. As reações que ocorrem durante a degradação desses componentes são denominadas reações primárias (extrato lignocelulósico) e reações secundárias (incidem na decomposição dos produtos intermediários, tais como vapores orgânicos e levoglucosan). (CORTEZ, 2008). Seus produtos de pirólise estão esquematizados na FIGURA 5.

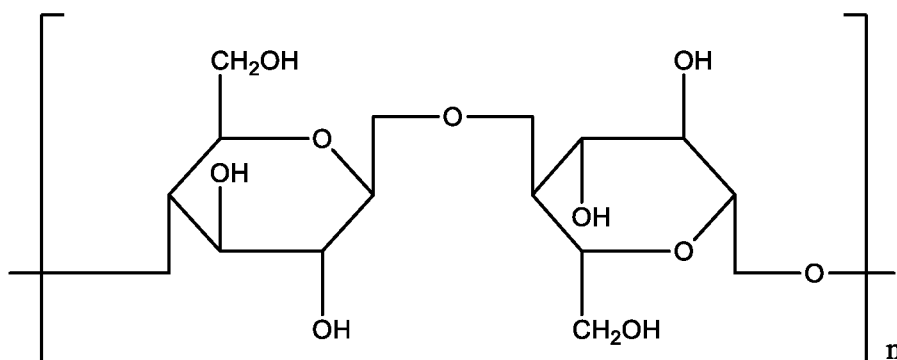
FIGURA 5-PRODUTOS DA PIRÓLISE DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA BIOMASSA



FONTE: Cortez (2008).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e compostos orgânicos mais abundantes na natureza (FIGURA 6). Constituída por unidades de D-glicopirranose, a celulose na primeira etapa de pirólise sofre ruptura das ligações glicosídicas presentes em sua estrutura, processo de despolimerização que leva aos fragmentos da molécula original, os oligossacarídeos. Esse processo é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos provenientes da termoconversão do resto da biomassa. (CORTEZ, 2008). A uma temperatura relativamente baixa, a celulose degrada-se para uma anidrocélulose bastante estável, resultando na produção de carvão, mas a altas temperaturas a celulose se decompõe para produzir produtos voláteis. (DEMIRBAS, 2008).

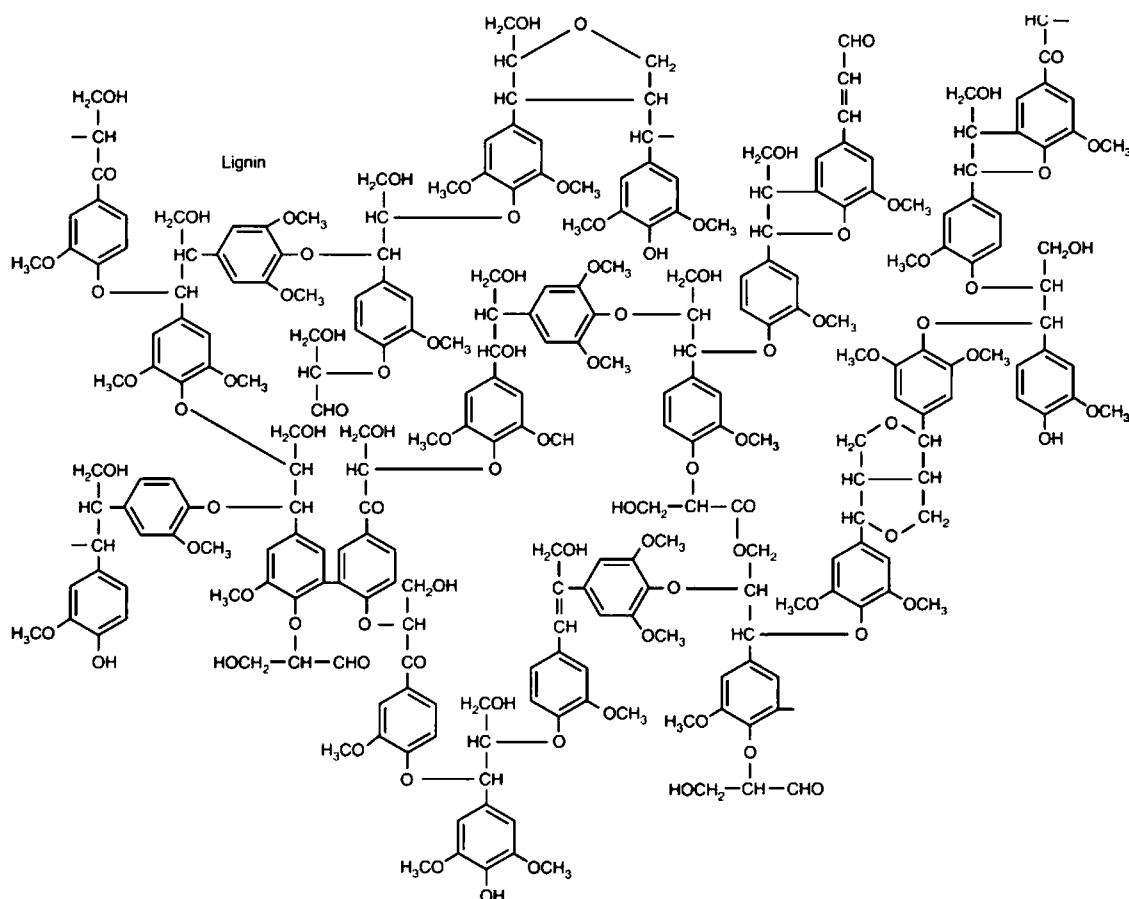
FIGURA 6-REPRESENTAÇÃO DE UMA MACROMOLÉCULA DE CELULOSE



FONTE: A autora (2018).

Com relação à hemicelulose, esta abrange os polissacarídeos não-celulósicos presentes na biomassa, mais facilmente decomposto que a celulose sendo que dentre um dos produtos resultantes é o furfural, extremamente instável e tende a reagir no meio ácido dos líquidos pirólíticos. A lignina (FIGURA 7), polímero ou, macromolécula, origina durante sua decomposição compostos aromáticos contendo grupos funcionais como metoxilo, fenólicos, alcoólicos e olefínicos. A maior parte das frações voláteis formadas durante a pirólise ocorrem a partir da celulose e hemicelulose já a lignina contribui para cerca de 50% do carbono fixo da fração sólida. (CORTEZ, 2008; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016). Muito mais estável que a celulose, a lignina possui maior recalcitrância durante a pirólise. Estudos mostram que biomassas que contém maiores teores de lignina são responsáveis por maior parte do rendimento do biocarvão produzido durante a pirólise. (RUTHERFORD et al. 2012; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

FIGURA 7-REPRESENTAÇÃO DE UMA MACROMOLÉCULA DE LIGNINA



FONTE: Watkins et al. (2015).

A matéria-prima juntamente com as condições de pirólise são os fatores mais importantes que controlam as propriedades do biocarvão produzido. Deve-se considerar primeiramente que a composição estrutural da matéria-prima da biomassa relaciona-se com a composição química e estrutural do biocarvão produzido, portanto, influenciam no seu comportamento, função e destino em solos ou outras aplicações. (AL-WABEL et al. 2013). Em segundo lugar, a extensão das alterações físicas e químicas sofridas pela biomassa durante a pirólise, em função, por exemplo, de atrito, rachaduras, microestruturas, rearranjos moleculares é dependente das condições de processamento como: velocidade de aquecimento, temperatura final e tempos de residência nessa temperatura. (AMIN et al. 2016; VERHEIJEN et al. 2009).

A velocidade de aquecimento desempenha um papel importante na pirólise da biomassa. Quando ocorre aumento muito rápido da temperatura, as reações químicas favorecem a formação de frações voláteis (gases e líquidos) devido à fragmentação da biomassa e melhora a despolimerização da mesma em componentes voláteis primários que no final retardam o rendimento do carvão vegetal. Reações secundárias que dão continuidade no processo auxiliam na formação de componentes gasosos. Quando o aquecimento ocorre de forma gradual, favorece a formação de frações sólidas (carvão), na qual a possibilidade dessas reações secundárias de pirólise é reduzida, o que também garante que não ocorra rachaduras da biomassa resultando em maior rendimento de biocarvão. (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

Suliman et al. 2016 verificaram como diferentes tipos de biomassas e temperaturas de pirólise alteram propriedades físico-químicas dos biocarvões produzidos. Teor de carbono e cinzas além do volume de poros aumentaram usando temperaturas mais elevadas de pirólise. Além disso observaram diminuição de funções oxigenadas através da relação O/C o que conseqüentemente diminui a capacidade de troca catiônica e com relação a biomassa essa alteração na capacidade pode ser atribuída à combinação de grupos funcionais carboxílicos presentes nas biomassas usadas.

Mendonça et al. (2017) utilizando biocarvão proveniente da produção de bio-óleo a partir da pirólise de uma mistura de serragem e palha de cana-de-açúcar, verificaram que o aumento da temperatura final causou diminuição gradual de oxigênio, entretanto notaram aumento da área superficial. Ou seja, resultou em consideráveis alterações nas propriedades de superfície como adsorção e reatividade. Ainda assim, concluíram como o tratamento térmico simples pode ser usado para produzir materiais de carbono para diferentes aplicações de adsorção e catálise.

2.3 BIOCARVÃO

Desde o final do século XVIII naturalistas e geólogos observaram na Amazônia manchas profundas de solo escuro, férteis e desiguais do solo pobre existente na região (FIGURA 8). O que causou certo sobressalto, uma vez que o solo amazônico é normalmente arenoso ou argiloso, com escassos nutrientes e uma fina camada de húmus proveniente da floresta. (REZENDE et al. 2011).

As manchas encontradas apresentaram alto teor em carbono, cerca de 5 a 7 vezes mais que os demais solos da região. Sabe-se que os solos em torno das manchas estão ligados a atividades indígenas, identificadas por fragmentos de cerâmica, ossos e outros vestígios, portanto, ganharam o nome de 'terra preta de índio'. Essas terras caracterizam-se por altos teores de elementos químicos importantes para a nutrição das plantas além do carbono (cálcio, nitrogênio, fósforo, manganês e zinco) e por uma atividade biológica maior que a dos solos próximos. (MANGRICH; MAIA; NOVOTNY, 2011).

Assim, a ideia do biocarvão (*biochar*, em inglês) surgiu a partir de pesquisas sobre a terra preta de índios da Amazônia no intuito de estudar a produção de um condicionador de solo, fertilizante orgânico, que imitasse as qualidades da terra preta, devido à sua fertilidade e à capacidade de reter carbono. Desde então, grupos de pesquisa tem explorado sobre a produção de biocarvão o que também levou à criação de uma associação mundial, a Iniciativa Internacional *Biochar* (IBI, na sigla em inglês) em 2006 e desde então tem debatido sobre o assunto. (REZENDE et al. 2011).

FIGURA 8-CONTRASTES ENTRE AS TERRAS PRETAS DE ÍNDIOS E SOLOS ADJACENTES NA REGIÃO AMAZÔNICA



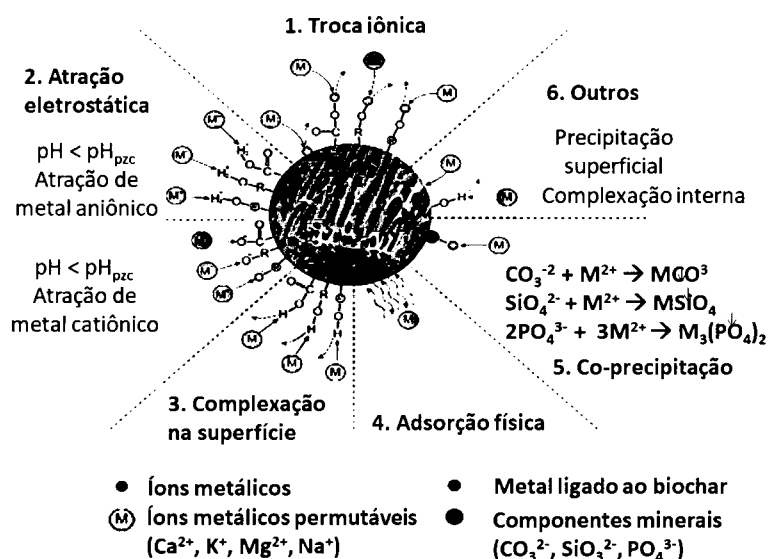
FONTE: Rezende et al. (2011).

Em pesquisas feitas por JIRKA e TOMLINSON (2014), a maioria das biomassas utilizadas para produção de biocarvão são derivadas de rejeitos de plantas, o que contrasta com aquelas derivadas de animais como o estrume, por exemplo, cuja frequência de utilização desse tipo de biomassa é baixa. Essa restrição deve-se ao alto teor de umidade e heterogeneidade, dentre outras características que não são favoráveis ao processo, em virtude da necessidade de maior energia para realizar a pirólise. (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

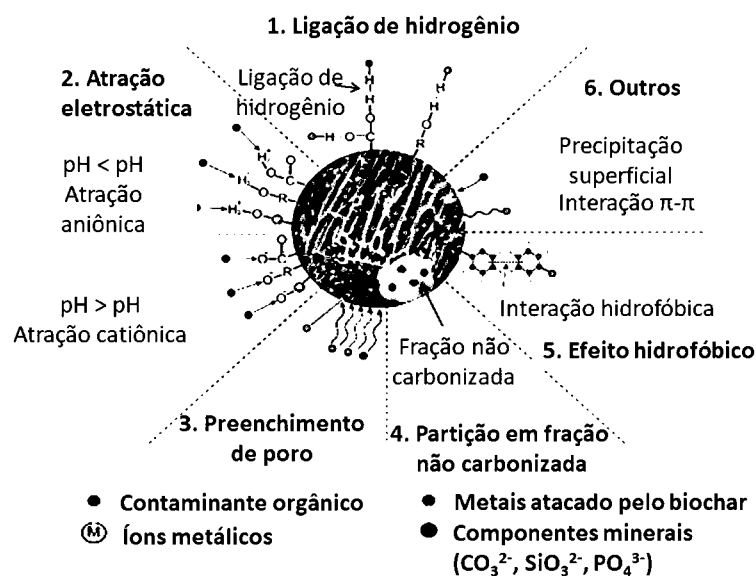
Devido a sua estrutura e superfície, o biocarvão possui capacidade de adsorver diversas espécies de compostos. Com relação aos metais traços por exemplo, os possíveis mecanismos de adsorção geralmente envolvem efeitos integrativos de vários tipos de interações incluindo atração eletrostática, permuta iônica, adsorção física, complexação superficial e/ou precipitação. Já para os contaminantes orgânicos, em geral, a interação eletrostática, o efeito hidrofóbico, as ligações de hidrogênio, o preenchimento de poros podem ser os principais mecanismos para a adsorção no biocarvão, envolvendo elétrons π deslocalizados de estruturas aromáticas. (DE JESUS et al. 2017; TAN et al. 2015). Na FIGURA 9 se encontram alguns dos possíveis mecanismos propostos para adsorção de metais traços (a) e contaminantes orgânicos (b).

FIGURA 9-MECANISMOS PROPOSTOS PARA ADSORÇÃO DE (A) METAIS TRAÇOS E (B) CONTAMINANTES ORGÂNICOS

(a) Metais traços



(b) Contaminantes orgânicos



FONTE: Traduzido de Tan et al. (2015).

Uma outra aplicação do biocarvão que vem sendo estudada é no tratamento de água já que os sorventes tradicionais são relativamente caros. Desta forma, tomando como exemplo a relação de custo/eficácia na utilização de biocarvão em filtros granulares

tradicionais para o tratamento de água, essa será possível de acordo com a eficiência de sorção, facilidade de regeneração ou substituição e reutilização além de uma série de caracterizações pertinentes para tal aplicação. E a depender de suas propriedades podem ser necessárias modificações no biocarvão para melhorar sua capacidade de sorção. (INYANG; DICKENSON, 2015; LIMA; MCALOON; BOATENG, 2008).

De acordo com Cha et al. (2016) o biocarvão pode ser modificado para melhorar sua capacidade de sorção através de alterações nas propriedades como área superficial específica, fração de poros ou formação de grupos funcionais, dependendo da finalidade de aplicação. A ativação química ou física são métodos que vem sendo empregados, porém dependem de uma série de fatores desses processos como gás ou reagentes ativantes por exemplo.

De tal maneira, o custo de ativação do biocarvão conseqüentemente aumenta o custo do produto. Desta forma, outra justificativa rentável para sua utilização como adsorvente é que devido ao preço baixo do biocarvão seria possível substituir o exaurido por um novo em vez de regenerar usando meios alcalinos, ácidos ou térmicos. Um destino alternativo para o biocarvão exaurido seria a reciclagem através da queima para produzir cinzas com a finalidade de agentes de calagem em solos ácidos. (FENG et al. 2013).

Carrier et al. (2012) avaliaram que o biocarvão do bagaço de cana contém propriedades necessárias para a correção do solo e capacidade de reter nutrientes. Além disso, o biocarvão na remoção do corante azul de metileno, apresentou alta capacidade e desempenho equivalente ao carvão ativado produzido da mesma biomassa, ou seja, mostrou que a etapa adicional de ativação para aumentar a remoção não seria necessária.

2.4 APLICAÇÃO DE BIOCARVÃO A SOLOS

O biocarvão é conhecido por agir como sequestrante de C na sua estrutura interna e ter superfície repleta com grupos orgânicos funcionais. Quando usado como condicionador solos, a presença de estruturas orgânicas ainda pouco modificadas no biocarvão, a depender das condições de pirólise, pode ajudar solos degradados a preservar sua fertilidade, reduzir a susceptibilidade à erosão promovendo agregação

com estruturas inorgânicas do solo, como argilas e óxidos (hidróxidos) de Fe (III), Al (III) e Si (IV), todos ácidos duros de Pearson (PEARSON, 1963), que interagem fortemente com as funções oxigenadas ϕ -COO⁻ (carboxilatos) e ϕ -O⁻ (fenolatos) da estrutura do biocarvão. Essas funções oxigenadas podem melhorar a condutividade hidráulica bem como, a capacidade de retenção de água. Muitos estudos têm relatado o uso de biocarvão como condicionador orgânico para produção agrícola, com o objetivo de melhorar as propriedades químicas em solos tropicais, normalmente muito intemperizados. (JIEN; WANG, 2013; MANGRICH et al. 2015; TROY et al. 2014)

A volatilização da amônia (NH₃) é uma das causas mais importantes de perda de nitrogênio (N) nos sistemas solo-planta no mundo todo. O biocarvão pode auxiliar na imobilização biológica de N inorgânico que ajuda a reter esse elemento e diminuir a volatilização da amônia, uma vez que contém baixas concentrações de N e altas relações C/N. Ou seja, adsorve NH₃ eficientemente do solo, agindo como tampão e potencialmente diminuindo volatilização de amônia de campos agrícolas. (QAMBRANI et al. 2017). De acordo com Mandal et al. (2018) biocarvões produzidos a temperaturas menores reduziram a volatilização da amônia, destacando-se entre as demais biomassas usadas, o estrume de aves. Atribuiu-se a essa biomassa a presença de grupos funcionais oxigenados, associados a grupos funcionais ácidos além de outros fatores e do mecanismo indireto relacionado as comunidades microbianas do solo e seu papel na ciclagem do nitrogênio. Desta forma, a redução na volatilização da amônia resulta de fatores físicos, químicos e microbiológicos.

Resultados obtidos por Al-Wabel et al. (2013) mostraram que o biocarvão produzido a partir de resíduos da indústria de cocos, preparados a baixas temperaturas, tem menores valores de pH e condutividade elétrica, porém maiores valores de carbono orgânico instável e carbono orgânico dissolvido, quando comparado aos produzidos a temperaturas elevadas. Tratando-se de contribuições para solos com alta alcalinidade, baixo teor de matéria orgânica e alta salinidade, biocarvões produzidos a temperaturas mais baixas podem ser melhores.

Jien e Wang (2013) obtiveram resultados que sugerem que a adição de biocarvão melhora as características dos solos pobres, incluindo o aumento do pH, a capacidade de troca catiônica e a atividade microbiana, além de melhorar as propriedades físicas do

solo, tais como a densidade aparente, condutividade hidráulica, estabilidade de agregados e resistência à erosão. Ou seja, esses biocarvões podem ser utilizados para evitar a degradação rápida do solo em regiões subtropicais e tropicais de intensas chuvas.

Rehrah et al. (2014) concluíram que dissimilaridades nas propriedades físicas, químicas e adsorptivas deve-se a utilização de diferentes precursores e as condições de pirólise a que são submetidos. Isso demonstra a exequibilidade do desenvolvimento de biocarvões que possuam propriedades específicas e potenciais para alterar eficazmente as propriedades físico-químicas do solo e de forma específica atuando como tampão de pH, no enriquecimento de nutrientes, agregação do solo e retenção de umidade.

Tratando a problemática da seca em solos do semiárido do Nordeste, Cardoso (2018) verificou aumento na capacidade de retenção de água de dois tipos de solo aplicando biocarvões de diferentes tipos de biomassas. Os biocarvões foram produzidos a temperatura relativamente baixa, ou seja, levemente pirolisados, com preservação de precursores hidrofílicos como celulose, o que resultou nessa melhoria. Logo, os biocarvões seriam uma alternativa que poderia ajudar a aliviar o estresse hídrico durante os períodos de seca. Além disso, os resultados sugerem que, apesar do efeito da porosidade na retenção de água, o potencial zeta pode ser associado à presença de cargas negativas pelas quais os contra íons catiônicos hidratados eram adsorvidos e retido nas superfícies do biocarvão ou do solo. Processo que deve ser útil para melhorar a fertilidade de solos modificados com biocarvão, indicando características de superfície favoráveis para aplicações agrícolas. (BATISTA et al. 2018).

Ao utilizar diferentes biomassas além de diferentes condições de pirólise para produção de biocarvões para aplicação em solo, Ojeda et al. (2015) concluíram que o impacto do biocarvão nas funções do solo depende principalmente do precursor, em vez das condições da técnica de pirólise utilizadas durante a sua produção. Em geral, o desempenho dos biocarvões obtidos a partir de lamas e biomassa vegetal foi marcadamente diferente. Com relação a liberação de nutrientes por exemplo, os biocarvões foram capazes de aumentar a liberação de nutrientes durante o contato solo-água, devido ao seu alto conteúdo de nutrientes. Entretanto o biocarvão de lodo apresentou maiores teores de sulfato e cálcio, como resposta à atividade doméstica da

cidade onde as águas residuais se originaram. Desta forma ressaltaram a necessidade de monitorar a possibilidade de excesso de nutrientes devido aos seus potenciais efeitos de poluição em ambientes e eutrofização.

2.5 EFEITO ESTUFA

O aquecimento global trata do aumento gradual na temperatura média da atmosfera da Terra e seus oceanos, processo que se crê estar mudando permanentemente o clima da Terra, ocasionado pela exacerbação do efeito estufa, fenômeno natural que possibilita a vida humana na Terra. O consenso que cientistas chegaram sobre as mudanças climáticas relacionadas ao aquecimento global é que a temperatura média da Terra subiu entre 0,4 e 0,8 ° C nos últimos 100 anos. De acordo com projeções do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2013) sobre o aquecimento global é previsto que a temperatura média global poderá aumentar entre 1,4 e 5,8 ° C até 2100. As mudanças resultantes do aquecimento global podem incluir o aumento do nível do mar devido ao derretimento do gelo polar, bem como um aumento na ocorrência e gravidade de tempestades e outros eventos climáticos severos.

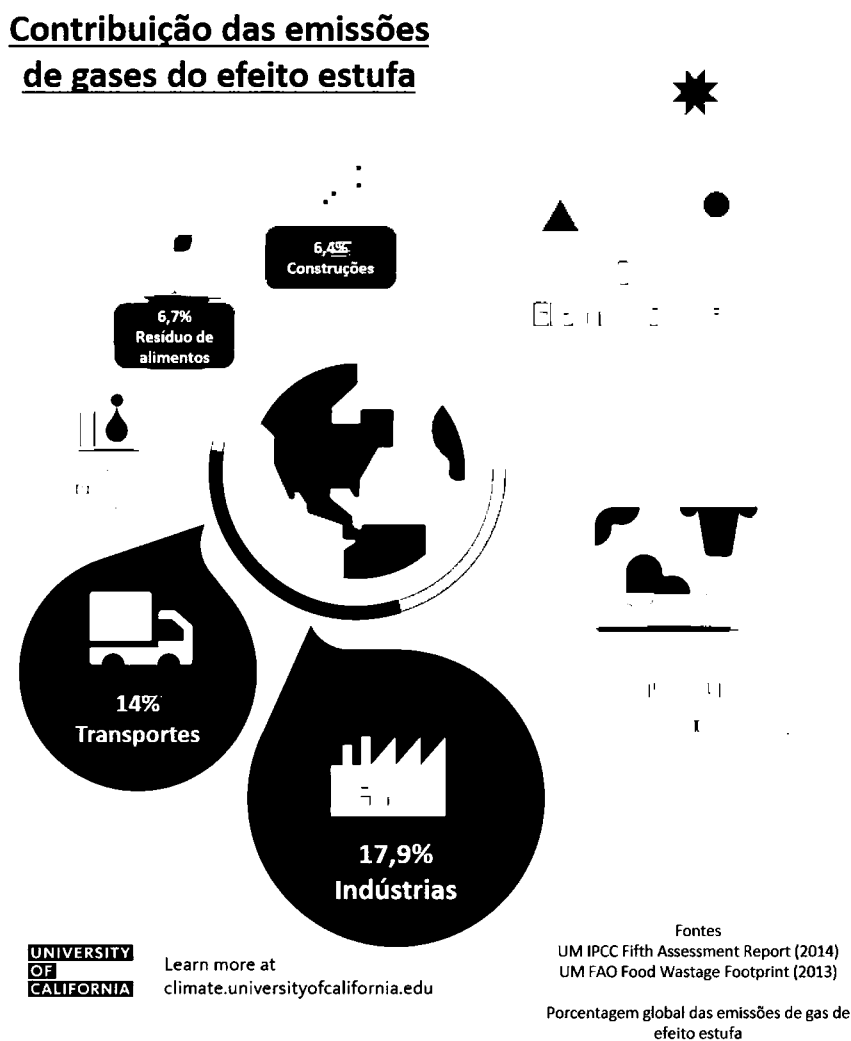
A energia solar que chega ao planeta seria refletida diretamente de volta ao espaço ao atingir o topo da atmosfera terrestre. Ou seja, a Terra funcionaria como um irradiador de radiação infravermelha que seria espalhada para o espaço. Entretanto devido a presença de gases na atmosfera, grande parte dessa radiação é absorvida promovendo o aquecimento na superfície da Terra. (TOLENTINO; ROCHA-FILHO, 1998).

Essa absorção implica no aumento dos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas desses gases que por sua vez, também passam a irradiar no infravermelho. Devido ao espalhamento dessa radiação em várias direções, inclusive retornando à superfície terrestre, essa se mantém mais quente do que seria na ausência da atmosfera. O óxido nítrico por exemplo, gás de efeito estufa, absorve infravermelho significativamente em duas regiões ao redor de 4 μm e 7 μm . (TOLENTINO; ROCHA-FILHO, 1998).

Os principais gases do efeito estufa são dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) e o equilíbrio entre trocas de energia pode ser alterado de acordo com a concentração em que esses gases se encontram na troposfera. Geralmente eles são liberados pela queima de combustíveis fósseis, desmatamento, agricultura através do uso de fertilizantes inorgânicos e outras atividades humanas. A contribuição dos gases N_2O e CH_4 são cerca de 298 e 25 vezes, respectivamente, maiores que a de CO_2 na atmosfera. (MILLER, 2008; LEHMANN; JOSEPH, 2009).

De acordo com uma avaliação feita pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) em 2013, 20,4 % de todos os gases de efeito estufa globais vem da agricultura e plantações. Outras grandes fontes são a produção de eletricidade e energia além das indústrias e os transportes (FIGURA 10). (MURDOCK, 2017).

FIGURA 10-PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES DAS EMISSÕES DE GASES DO EFEITO ESTUFA



FONTE: Universidade da Califórnia (2018).

O solo também é uma fonte, significativa, de emissão dos gases de efeito estufa. Os fertilizantes nitrogenados, a partir da fixação biológica de N, excreta de animais dentre outras fontes de N contribuem para emissão de N_2O dos solos. O tipo de cultura, pH e textura do solo são fatores que também podem influenciar. (LEHMANN; JOSEPH, 2009; WANG et al. 2013).

Além disso, o N_2O é produzido por microrganismos do solo através dos processos de nitrificação e desnitrificação (FIGURA 11). De uma forma geral, no primeiro estágio da

suprimir processos de conversão no solo (inibidores de nitrificação) como a dicianodiamida (DCD) e o fosfato de 3,4-dimetilpirazol (DMPP), os dois inibidores químicos mais usados. Até mesmo mudanças na dieta humana com relação a ingestão de menos proteínas animais são sugeridas para redução das emissões. Entretanto, vê-se como um desafio já que o mundo está com a economia sempre em desenvolvimento. (WINIWARTER et al. 2018; ZHANG; LIU, 2018).

Uma alternativa seria a aplicação de biocarvão no solo, como esta alternativa tem sido usada como estratégia de remediação de N_2O em solos agrícolas, Cayuela et al. (2014) fizeram um levantamento com literaturas publicadas de 2007 a 2013 e concluíram que o biocarvão reduziu as emissões de N_2O do solo em 54% em estudos laboratoriais e de campo. Além disso verificaram que a matéria-prima, condições de pirólise e relação C / N foram fatores determinantes nas emissões além de haver correlação direta entre a taxa de aplicação do biocarvão e as reduções. Ainda assim, advertiram a necessidade de melhor compreensão dos principais mecanismos que ocasionam as alterações dessas emissões.

O biocarvão tem sido estudado não apenas como condicionador de solo, mas também como alternativa de remediação por ser um material com alto teor de carbono, cujo C e N da matéria prima são convertidos a anéis aromáticos e heterocíclicos policondensados, o que poderia reduzir a biodisponibilidade dessas espécies mitigando potencialmente a produção microbiana de N_2O no solo. Outras propriedades do biocarvão que podem interferir na produção do gás são porosidade, área superficial específica, pH, grupos funcionais ácidos / básicos e propriedades redox que facilitam a transferência de elétrons para microrganismos desnitrificadores do solo. (LENG et al. 2015; NELISSEN et al. 2014; VAN ZWIETEN et al. 2014; WANG et al. 2013).

De acordo com Chen et al. (2018) componentes redox-ativos de biocarvões produzidos a baixa e alta temperaturas afetaram os processos de desnitrificação e mitigaram a emissão de N_2O através de diferentes vias. As estruturas aromáticas condensadas, presentes no biocarvão, atuariam como transportadoras de elétrons para bactérias desnitrificantes.

Utilizando amostras de solo franco-argilosos, Feng e Zhu (2017) verificaram que a aplicação de diferentes tipos de biocarvões a esses solos suprimiram a emissão de

N₂O quando aplicada menores taxas de fertilizante nitrogenado. Os autores atribuíram o processo de nitrificação como predominante na produção de N₂O, devido as condições do solo utilizados, como pH neutro, capacidade de retenção de água elevada e o fertilizante nitrogenado, cujas transformações facilitou esse tipo de processo. Além disso, a relação entre carbono e nitrogênio, alterada quando foi feita a aplicação dos biocarvões no solo, determinou a forma como o nitrogênio é disponibilizado no solo e conseqüentemente os impactos nos processos de nitrificação e desnitrificação.

Yang et al. (2016) avaliaram a emissão de N₂O e CO₂ após aplicação de doses de biocarvão provenientes de hastes de algodão em solos secos e molhados e em condições de umidade constante, em solos aluviais em uma região árida de Xinjiang, província da China. Foi verificado que o fluxo de CO₂ aumentou ao se aplicar doses maiores de biocarvão nas amostras de solo com umidade constante, o que ocorreu de forma inversa com relação às emissões de N₂O. A redução das emissões de N₂O foi justificada por conta da diminuição das concentrações das espécies NO³⁻ e NH⁴⁺, envolvidas no processo de desnitrificação, que favoreceram a produção de N₂O.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar biocarvões a partir de biomassas agroindustriais em três diferentes fornos com diferentes capacidades e modos de pirólise, e realizar estudo prévio da capacidade de remover contaminantes, condicionar solo e minimizar as emissões do gás de efeito estufa, óxido nitroso (N_2O).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar biocarvões em forno: tubular (batelada), planta piloto (fluxo contínuo) e industrial (batelada);
- b) Caracterizar quimicamente as biomassas utilizadas (casca esgotada de acácia negra, capim elefante e bagaço de cana) e os biocarvões produzidos através das técnicas de análise elementar e análise termogravimétrica além de técnicas espectroscópicas como infravermelho com transformada de fourier (FTIR), Raman, análise por refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRUV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DR-X), e espectrofotometria de energia dispersiva (EDS).
- c) Estudar a capacidade de complexação dos biocarvões com os íons VO^{2+} e Cu^{2+} , ácidos duro e dureza intermediária de Pearson, respectivamente.
- d) Estudar a capacidade dos biocarvões em adsorver o corante catiônico azul de metileno;
- e) Estudar pela técnica de EPR a formação de radicais livres orgânicos em função das biomassas utilizadas e das condições de pirólise;
- f) Caracterizar o solo com relação a sua classificação textural e a presença de espécies químicas como P, Al, Na, K, Mg, Ca, C, N, NO_3^- e NH_4^+ antes e durante o cultivo da aveia preta diante a aplicação de biocarvões;
- g) Verificar se a adição dos biocarvões alteram propriedades químicas do solo;
- h) Avaliar o efeito dos biocarvões com relação a emissão do gás de efeito estufa N_2O do cultivo de aveia preta (*Avena Strigosa*).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

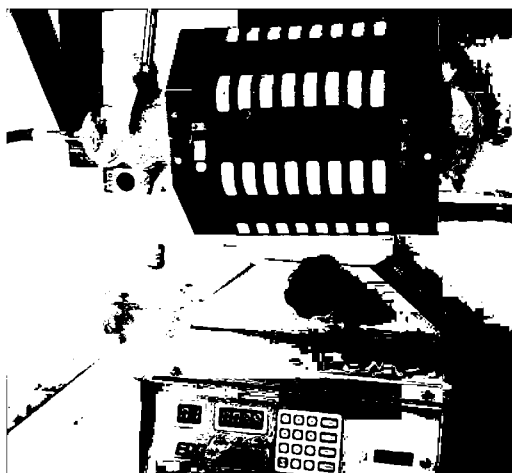
4.1 PRODUÇÃO DOS BIOCARVÕES

Resíduos de casca esgotada de Acácia negra (AC) (cedida pela empresa TANAC, Montenegro - RS), capim elefante (CE) e bagaço de cana (CA) (cedidos por produtores locais da estrada São Pedro, Brochier-RS) foram secos em estufa a 100°C por 24 h e armazenados. Em todos os processos descritos a seguir, os biocarvões foram preparados por pirólise do material à temperatura relativamente baixa (350 °C).

4.1.1 Processo em forno tubular (batelada)

Nesse processo as biomassas foram pirolisadas em forno tubular (EDG Equipamentos, FT-HI / 40) instalado no Laboratório de Processos e Projetos Ambientais (LABPPAM), do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. A biomassa foi colocada em um reator de vidro borossilicato sendo em seguida o sistema vedado, exceto por uma saída para gases presente na juntura de vidro acoplada ao reator (FIGURA 12). A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C min⁻¹, sendo o processo finalizado ao se atingir a temperatura de 350 °C. Após o esfriamento natural do forno, os biocarvões obtidos foram moídos para um tamanho de partícula < 2 mm, utilizando moinho de facas (Willye estrela FT 50). Os biocarvões produzidos por esse processo foram denominados de BAC1 (casca esgotada de acácia), BCE1 (capim elefante), BCA1 (bagaço de cana de açúcar).

FIGURA 12- FORNO TUBULAR (FT-HI / 40, EDG EQUIPAMENTOS) UTILIZADO PARA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS DE BIOMASSAS ESTUDADOS (PROCESSO EM BATELADA)

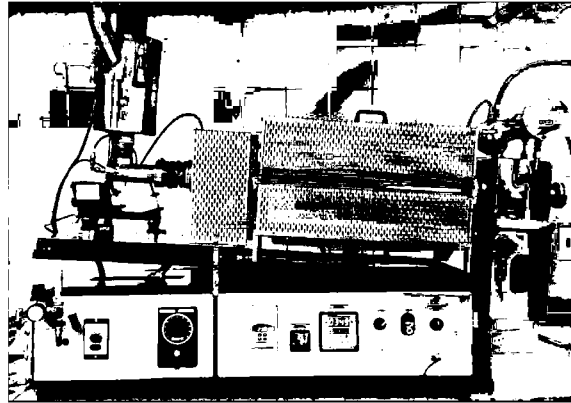


FONTE: A autora (2018).

4.1.2 Processo em forno rotativo (fluxo contínuo)

Nesse processo a produção de biocarvões foi feita em um reator forno rotativo (FRO 1100, FORTELAB) (FIGURA 13) operando em fluxo contínuo com capacidade nominal de alimentação de 500 g h^{-1} , instalado no Laboratório de análises de compostos orgânicos poluentes (LCP) com a colaboração do grupo de pesquisa em energia do petróleo e da biomassa (PEB), do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe. Antes da pirólise, as biomassas foram moídas para um tamanho de partícula $< 2 \text{ mm}$, utilizando moinho de facas, (Willye estrela FT 50). Uma vez que o forno atingiu a temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ a biomassa foi liberada para dentro do forno. Os parâmetros usados na preparação dos biocarvões foram: temperatura do forno = $350 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de N_2 = 4 L min^{-1} , rotação do batedor para delimitar o fluxo de alimentação de biomassa = 12 rpm , alimentação do batedor por vibração $\approx 200 \text{ V}$ (90% de giro do potenciostato), rotação do forno = 8 rpm e inclinação do forno = 10° . Os biocarvões produzidos nesse forno foram denominados de BAC2, BCE2 e BCA2.

FIGURA 13-FORNO ROTATIVO FORTELAB UTILIZADO PARA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS (PROCESSO EM FLUXO CONTÍNUO)



FONTE: A autora (2018).

4.1.3 Processo em Mufla industrial (batelada)

As biomassas foram distribuídas separadamente em três bandejas e colocadas no forno mufla industrial (FIGURA 14) pertencente ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) /UFPR. A taxa de aquecimento utilizada foi de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e a temperatura final alcançada foi de 350°C . Após o esfriamento do forno de forma natural, os biocarvões obtidos foram moídos até um tamanho de partícula $<2\text{ mm}$ utilizando um moinho de faca (Willye estrela FT 50). Os biocarvões produzidos neste forno foram denominados BAC3, BCE3 e BCA3.

FIGURA 14-FORNO MUFLA INDUSTRIAL UTILIZADO PARA A PIRÓLISE DAS BIOMASSAS EM ESTUDO



FONTE: A autora (2018).

4.2 CARACTERIZAÇÕES

4.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das biomassas e respectivos biocarvões foram realizadas no laboratório de infravermelho do DQ/UFPR em espectrofotômetro BIORAD utilizando-se pastilhas de KBr de grau espectroscópico (cerca de 5% da amostra para 95% de KBr). Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas das biomassas e respectivos biocarvões foram obtidas em um equipamento da marca LECO, modelo TGA 601, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40 mL min^{-1} , a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, em cadinho de platina.

4.2.3 Análise Elementar (CHN) e teor de cinzas

As análises de CHN das biomassas e respectivos biocarvões foram realizadas no Instituto de química da USP. O princípio de funcionamento da técnica é baseado no método de Pregl-Dumas, no qual as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica). O equipamento utilizado foi o Analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series ii. As análises foram feitas em duplicata.

O teor de cinzas foi determinado em duplicata e obtido pelo método ASTM D1762-84 (2007), método de teste padrão para análise química do carvão vegetal de madeira.

4.2.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) /UFPR, utilizando um Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, pelo uso de laser de 532 nm como fonte de excitação. Foram feitas deconvoluções lorentzianas com o auxílio do programa origin 8.5 para o cálculo da intensidade das bandas G (I_G) (de grafite).

4.2.5 Análise por Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível (DRUV-VIS)

Os espectros de DRUV-VIS dos complexos formados foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu UV – 2401 PC, equipado com acessório de esfera de integração modelo 240-52454-01, para amostras sólidas, à temperatura ambiente, na região espectral de 240 – 800 nm. As amostras sólidas foram comprimidas dentro da célula de 26 mm de diâmetro do espectrômetro. Utilizou-se como referência o BaSO₄ pulverizado e seco, fornecido pela Shimadzu. Em seguida, os espectros foram convertidos em unidades da função Kubelka-Munk, $f(KM)$, segundo equação (1). A $f(KM)$ relaciona a refletância difusa absoluta (R), ao coeficiente de espalhamento (s) e ao de absorção (k). Como mostra a equação:

$$f(KM) = \frac{(1 - R^2)}{2R} = \frac{k}{s} \quad (1)$$

Com a finalidade de melhorar a resolução das curvas espectrais, foi aplicada a segunda derivada da função Kubelka-Munk, 2D $f(KM)$, usando-se o software Origin 8. (NICOLINI et al. 2009; BALENA et al. 2011; ANGELO, 2014)

4.2.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As análises de EPR foram realizadas em espectrômetro Bruker EMX operando em banda-X ($\approx 9,5$ GHz), com amplitude de modulação de 10 Gauss, frequência de modulação de 100 kHz e varredura de campo de 5000 G (500 mT) à temperatura ambiente (≈ 300 K). Os espectros e valores dos parâmetros de EPR (fator-g e interação

hiperfina (A), foram obtidos com auxílio dos programas Win-EPR® e SimFonia® (simulação). O teor de radical livre orgânico (RLO) foi obtido por cálculo da área do sinal dos espectros de EPR utilizando a aproximação $I \times (\Delta H_{PP})^2$, onde I é a intensidade do sinal e ΔH_{PP} é a largura da linha (medida de pico-a-pico da primeira derivada do espectro). Também se utilizou o padrão weak pitch Bruker, com uma concentração de spin conhecida para as determinações de RLO. (ANGELO et al. 2014).

4.2.7 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando radiação de cobre, $CuK\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, operando a uma voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os ângulos de varredura variando de 10 a 80 ° (2θ) (velocidade de 2° min^{-1}). Os difratogramas experimentais foram interpretados com auxílio do software Philips X'Pert-HighScore Plus 2.2b, 2006, através de comparação com padrões de referência do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), presentes no banco de informações do software. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de raios X localizado no departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrofotometria de energia dispersiva (EDS)

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) /UFPR. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 (TESCAN) a uma voltagem de 15kV acoplado a um espectrofotômetro de energia dispersiva (EDS) para avaliar a morfologia e determinar elementos majoritários das amostras de biocarvão e suas respectivas biomassas. As amostras foram colocadas sobre um suporte com superfície de cobre e não foram metalizadas.

4.3 DETERMINAÇÃO DO PH EM ÁGUA E CLORETO DE POTÁSSIO (KCl)

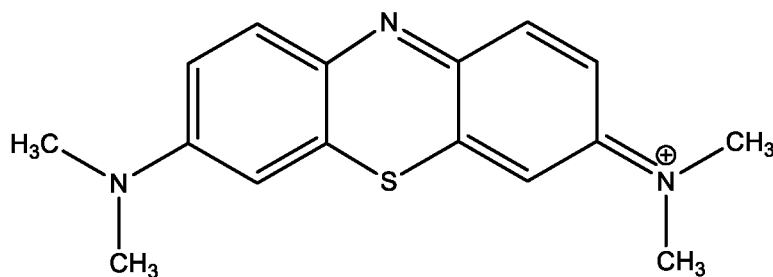
Para determinação do pH das amostras de biocarvão foram utilizadas 0,5 g de cada amostra e adicionados separadamente 10 mL de água deionizada e KCl (1 mol L^{-1}

1). Para a determinação do pH das amostras em água e KCl, as amostras foram agitadas por 30 min em incubadora refrigerada com agitação mecânica (25°C a 150 rpm) da TECNAL (Modelo TE-421) e colocadas em repouso por 10 min para posterior medição do pH utilizando pHmetro PHTEK (Modelo PHS-3B). (CARRIER et al. 2012).

4.4 ADSORÇÃO COM AZUL DE METILENO

Visando estudar o processo de adsorção do corante catiônico azul de metileno (AM) (FIGURA 15), inicialmente foram medidas absorções na região do visível utilizando soluções de AM (em solução aquosa ácida; 0,25 % de ácido acético) em diferentes concentrações (2-10 mg L⁻¹) bem como a construção da curva analítica para determinação da concentração das amostras após adsorção.

FIGURA 15- ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE CATIÔNICO AZUL DE METILENO (AM)



FONTE: A autora (2018).

Foi utilizada uma metodologia adaptada do CEFIC: *European Council of Chemical Manufacturers' Federations* (2011) em que 0,4 g do dos biocarvões foram colocados em contato em tubos Falcon, contendo 25 mL da solução do corante (120 mg L⁻¹), sob agitação a 150 rpm durante 30 minutos. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas, centrífuga Laboratech (CT 6000), duas vezes a 3000 rpm por 10 minutos e uma alíquota de 0,5 mL de cada amostra foi retirada e diluída com a solução de ácido acético em balão de 10 mL. Suas absorbâncias foram medidas em espectrofotômetro Shimadzu (UV – 2401 PC) no comprimento de onda de 665 nm. Para cada amostra de biocarvão, foram feitas duplicatas do teste de adsorção.

A porcentagem de remoção do corante (R) foi obtida através da equação abaixo (2) abaixo:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

A capacidade de adsorção (q) que corresponde à massa de corante, em mg, adsorvida por grama de biocarvão é dada pela equação (3) abaixo:

$$q = \frac{((C_i - C_f) \times V)}{m} \quad (3)$$

Onde: C_i = concentração inicial da solução em mg L^{-1} ; C_f = concentração remanescente obtida com o auxílio de espectrofotômetro UV-VIS, em mg L^{-1} ; V = volume da solução utilizada em L; m = massa de biocarvão utilizada em g.

4.5 COMPLEXAÇÃO DOS BIOCÁRVÕES COM OS ÍONS Cu^{2+} E VO^{2+}

Para os experimentos de complexação, utilizou-se 0,1 g dos biocarvões estudados com 25 mL das soluções aquosas ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) de cada um dos seguintes sais: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). Após 24 h de reação, o conteúdo foi centrifugado em centrífuga Laboratech (CT 6000), (3000 rpm) por 10 min. Em seguida, os materiais sólidos foram lavados com 25 mL de solução de HCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) (Vetec), sendo que a cada ciclo de lavagem o conteúdo era novamente centrifugado. Após as lavagens ácidas (quatro lavagens), os complexos foram lavados com 25 mL de água deionizada (duas lavagens). A seguir, foram secos em estufa a $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e armazenados em um dessecador. (Metodologia adaptada de STAINSACK et al. 2003).

4.6 APLICAÇÃO DO BIOCÁRVÃO AO SOLO

Em julho de 2017 foi iniciado o cultivo de aveia preta (cultura de inverno) em uma área experimental de $3 \times 7 \text{ m}^2$ cedida e delimitada no Setor das Ciências Agrárias da UFPR. Nessa área foi avaliado o comportamento da emissão do gás N_2O , contribuintes ao efeito estufa na atmosfera, foram aplicados em cobertura e na linha de plantio $1,5 \text{ t/ha}$,

separadamente, dos biocarvões de capim elefante (BCE) e de casca esgotada de acácia (BAC) além de haverem testemunhas (T) para controle. Os biocarvões utilizados foram pirolisados em forno industrial do tipo mufla (3) o qual, dentre os demais processos, possibilitou a produção de maior quantidade de biocarvão para realização desse tipo de experimento. Antes da plantação das sementes de aveia preta foram aplicados fertilizantes na linha do plantio como fonte dos nutrientes para o cultivo: Nitrogênio (35,5g de Uréia), Fósforo (6g de P_2O_5) e Potássio (6g de K_2O).

O delineamento experimental procedeu de forma inteiramente casual (sorteio), no qual foram empregados 3 tratamentos e 3 repetições de cada tratamento resultando em 9 unidades experimentais, cada uma medindo cerca de 1m x 1m (FIGURA 16):

FIGURA 16-REPRESENTAÇÃO DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL COM RESPECTIVOS TRATAMENTOS E REPETIÇÕES

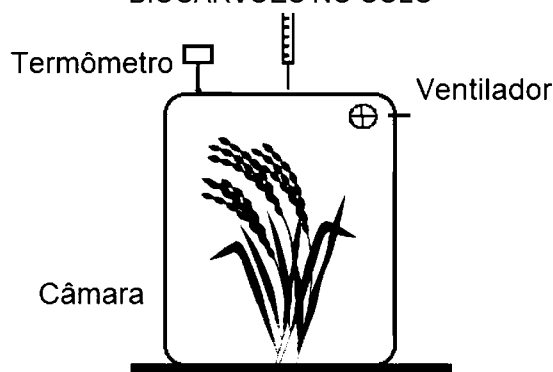
BCE3	BAC1	BCE2
BAC3	T3	BAC2
T2	T1	BCE1

FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: T = testemunha, BAC = biocarvão de casca esgotada de acácia e BCE = biocarvão de capim elefante.

A coleta do gás N_2O ocorreu pelo método da câmara estática fechada, conforme adaptação de Mosier (1989) e Parkin et al. (2014). Nesse método as câmaras de coletas de gás são encaixadas em bases metálicas redondas (0,32 m de diâmetro) que permaneceram no campo durante todo o período do experimento. As medições ocorreram em dias previamente determinados, no período da manhã as 9h em intervalos de tempo de 0, 15, 30 e 45 min com o auxílio de seringas acopladas nas câmaras de captação. O ar dentro de cada câmara foi homogeneizado por 30 s antes de cada amostragem (FIGURA 17).

FIGURA 17-ESQUEMA DE COLETA DO GÁS
N₂O EMITIDO APÓS APLICAÇÃO DOS
BIOCARVÕES NO SOLO



FONTE: A AUTORA, 2017.

Também foram coletadas amostras de solo na camada de 0-5 cm através do auxílio de trado calador. Foram realizadas duas coletas dentro de cada parcela nas entrelinhas do experimento e posteriormente foram misturadas, formando uma amostra composta. Após a coleta as amostras foram conservadas no congelador em geladeira (~4°C). As coletas ocorreram em três períodos: antes da implantação do experimento (12/05/2017), no início do experimento (26/07/2018) durante o desenvolvimento da aveia (06/10/2017) e no florescimento total da aveia (17/11/2017).

A densidade do solo foi obtida por meio da relação da massa de solo amostrado com auxílio de anel volumétrico e o volume do mesmo. A temperatura do solo foi medida a cada coleta de gás, empregando termômetros digitais do tipo espeto, na profundidade de 5 cm, próximo de cada ponto de coleta na parcela, no mesmo momento da amostragem de gás.

Após o final do experimento, no estágio de total florescimento da aveia preta, realizou-se o aporte da fitomassa da parte aérea sendo que em cada parcela foi coletada duas áreas, totalizando 25 cm² por parcela. A fitomassa seca foi determinada após a secagem da fitomassa úmida em estufas a ~60°C durante 48 h.

4.7 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO GÁS N₂O

Após a coleta do gás, as amostras contidas nas seringas foram transferidas para vials previamente evacuados, os quais foram enviados para análise por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons no Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Conhecendo-se a concentração do gás e o volume total interno da câmara, calculou-se o volume de gás contido na câmara. A partir do volume de gás na câmara e temperatura interna da câmara (medida durante a coleta), pressão atmosférica, e constante universal do gás ideal (R), obteve-se, o número de mols (n) e, a partir disso, a quantidade (massa) do gás contido na câmara (equação 4).

A taxa de emissão foi obtida por meio do coeficiente angular da reta, calculado a partir do incremento da massa do gás contido na câmara, durante o tempo em que a câmara permaneceu no solo acoplada à base (equação 4).

$$Fluxo N - N_2O = \frac{d_{[N_2O]}}{dt} \times 28 \times \frac{PV}{RT} \quad (4)$$

Em que o Fluxo N-N₂O é a taxa de emissão ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$), [N₂O] é a concentração do gás ($\mu\text{g g}^{-1}$), t é o tempo (h), 28 é massa molar do nitrogênio (g mol^{-1}), P é a pressão atmosférica (1 atm), V é volume da câmara de coleta de gás (L), R é a constante universal dos gases ($0,0821 \text{ L.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é temperatura interna da câmara (K).

A emissão acumulada de N₂O foi obtida pela integração da curva de taxa de emissão, ao longo dos períodos de coleta com o auxílio do programa Sigma Plot 10.0. A análise estatística foi realizada utilizando o programa Sisvar baseando-se no delineamento experimental inteiramente casualizado. Os resultados foram submetidos à análise de variância ANOVA. O teste de Tukey foi aplicado para comparação de médias. Todas as análises foram realizadas a 10 % de probabilidade.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Todas as caracterizações do solo (antes e após aplicação dos biocarvões) foram realizadas no setor de Ciências Agrárias da UFPR sendo as amostras coletadas na camada de 0-5 cm. Previamente as análises, as amostras foram secas em estufa por 48 h a $\sim 60^{\circ}\text{C}$, moídas e peneiradas a uma granulometria inferior a 100 mesh. As determinações de P, K, Na, Ca, Mg e Al foram realizadas no Laboratório de Fertilidades dos Solos segundo metodologia de Marques e Motta (2003). Ca, Mg e Al foram extraídos com solução de KCl (1 mol L^{-1}). Ca e Mg foram determinados por espectroscopia de absorção atômica enquanto que Al através de titulação. Na, K e P foram extraídos com solução de Melich-1. Na e K foram determinados por fotometria de chama e P por colorimetria.

Frações de areia, silte e argila foram determinadas no Laboratório de Física dos solos de acordo com o densímetro de Bouyoucos. (GEE E BAUDER, 1986).

As análises de carbono (C), nitrogênio (N), amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-) do solo foram realizadas no Laboratório de Nutrição de Plantas. Para determinação de nitrogênio e carbono total, as amostras foram secas a aproximadamente 60°C por 48h, peneiradas a uma granulometria inferior a 20 mesh.

A determinação do íon amônio (NH_4^+) foi feita pelo método do fenolato (APHA, 1995) e o nitrato (NO_3^-) por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta. (Adaptado de HEINZMANN et al. 1984; NORMAN e STUCKI, 1981). Extraiu-se o N inorgânico de 1 g das amostras de solo seco utilizando 10 mL de solução de KCl (1 mol L^{-1}) e agitação durante 15 min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Como pode ser visto na FIGURA 18, todas as amostras de biocarvão apresentaram espectros similares aos de sua biomassa de origem, sendo que o BCA1 foi o biocarvão que se manteve com características mais próximas. Em todas as amostras pode-se observar uma banda larga na região de 3429 cm^{-1} atribuída a vibrações de estiramento de O-H de água, fenóis ou álcoois. Além disso, foram observadas bandas de estiramento simétrico e assimétrico de C-H de alifáticos na região próxima de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} e confirmadas com as bandas que aparecem na região de 1458 e 1317 cm^{-1} atribuídas à flexão da ligação R-C-H de alifáticos. (SRINIVASAN et al. 2015).

De uma forma geral, ao se realizar a pirólise de biomassas acaba-se convertendo carbono alifático em carbono predominantemente aromático. (DOUMER et al. 2015). Nota-se que o processo (3), pirólise realizada em forno tipo mufla industrial, foi o que levou ao desaparecimento de absorções como em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} por exemplo com relação às biomassas *in natura*, ou seja, contribuiu com um maior grau de perda dos grupos funcionais, nesse caso C-H de alifáticos, através do processo de pirólise o que seria um indicativo de maior grau de carbonização desse processo.

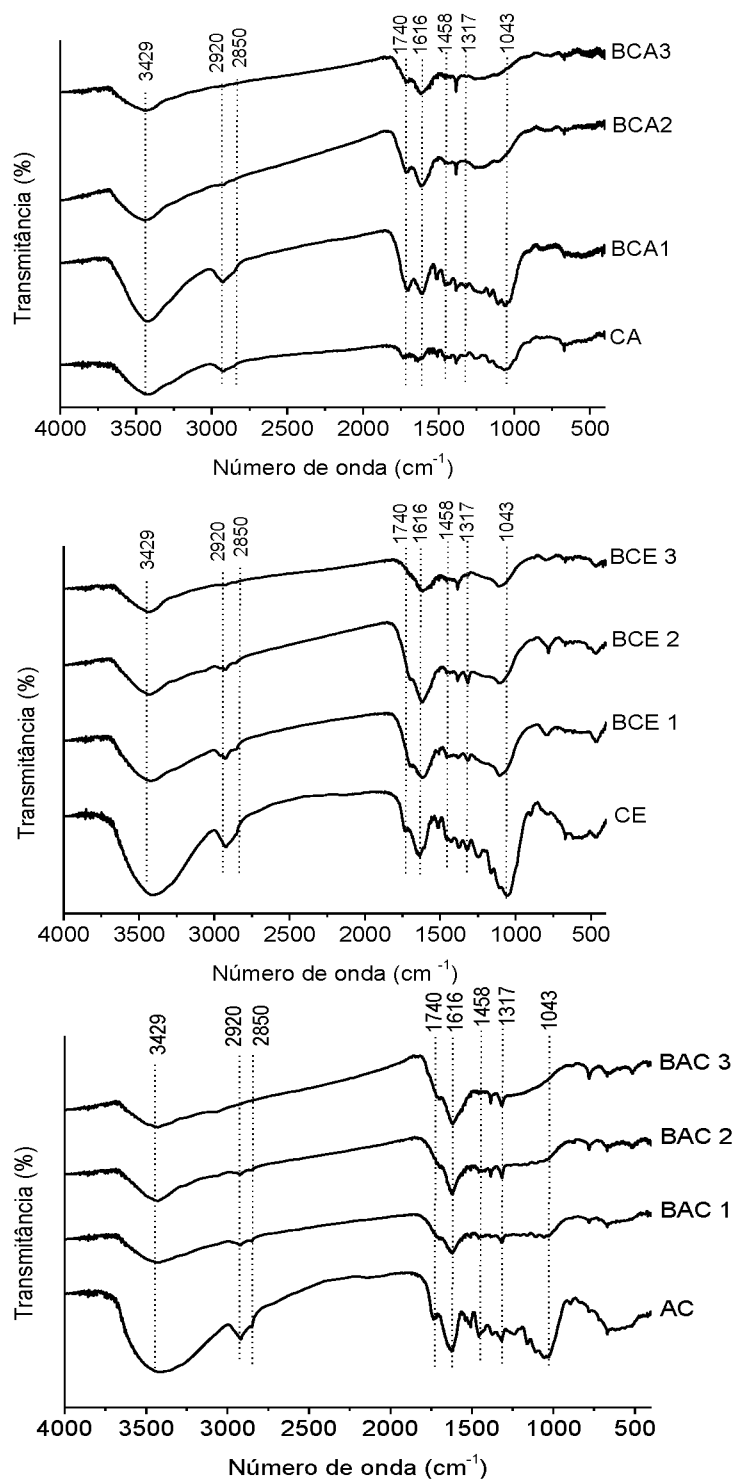
Esse resultado pode ter ocorrido por causa que no forno tipo mufla (3), o sistema esteja mais vedado, a temperatura se mantenha em 350 °C por mais tempo e biomassa esteja em contato mais direto com a temperatura. Sendo assim ocorre uma maior pirólise, consequentemente a perda de mais grupos funcionais. Diferente do forno tubular (1) que a amostra se encontra dentro de um reator de borosilicato e esfria mais rápido e já no forno rotativo (2) a amostra quando entra no reator de pirólise o mesmo já se encontra na temperatura de 350 °C , ou seja, a amostra não passa por uma taxa de aquecimento bem definida como os demais e permanece por pouco tempo na temperatura final.

Houve uma pequena absorção próxima de $1740\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ correspondente estiramento da ligação C=O que pode ser atribuído a grupos carbonílicos (ácidos carboxílicos, aldeído, cetonas e ésteres). Uma banda na região de 1616 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=C de aromáticos. (CARRIER et al. 2012).

Absorções intensas foram observadas na região próxima a 1000 cm^{-1} e a 1050 cm^{-1} principalmente nas biomassas AC e CE, atribuídas à vibração de estiramento C-O de carboidratos. Uma vez que a biomassa foi pirolisada, essas absorções não apareceram mais nos espectros dos biocarvões obtidos nos diferentes fornos devido a provável degradação de uma considerável parte desses carboidratos. (RUTHERFORD et al. 2012). As absorções que permanecem nessa região nos biocarvões podem corresponder a de grupos Si-O presente nas cinzas. As bandas na região compreendida entre 1000 e 600 cm^{-1} , podem ser atribuídas à deformação axial de compostos minerais. (FRANCIOSO et al., 2011).

Zhang et al (2017) encontraram absorções similares a deste trabalho em biocarvões a partir de três diferentes biomassas, dentre elas o bagaço de cana. Os biocarvões também foram produzidos em escala laboratorial, utilizando pirólise lenta em forno tubular horizontal e temperatura a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também foram encontradas absorções semelhantes tanto para o capim elefante como biocarvão produzido a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por Ferreira et al. (2018) através da pirólise em reator piloto semicontínuo, similar ao processo denominado de fluxo contínuo (2) utilizado nesse trabalho, diferindo em algumas características pertinentes a cada processo.

FIGURA 20-ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DAS BIOMASSAS E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS



LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

FONTE: A autora (2018).

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As biomassas precursoras dos biocarvões possuem em suas composições principalmente hemicelulose, celulose e lignina, as quais são gradualmente pirolisadas com o aumento da temperatura. Lignina é mais recalcitrante que hemicelulose e celulose durante a pirólise, se decompondo em uma ampla faixa de temperatura enquanto que a hemicelulose é a mais instável dentre todos os componentes seguida da celulose, ambas com uma faixa de temperatura de decomposição restrita. (RUTHERFORD et al., 2012; SOUZA; MOREIRA; TEIXEIRA, 2009). A decomposição da lignina é considerada um processo lento, visto que parte de sua molécula consiste de anéis benzênicos, e estes se decompõem em ampla faixa de temperatura de 160 a 900°C. Dessa forma, os principais processos de decomposição das biomassas ocorrem sequencialmente seguindo 4 etapas: (i) decomposição parcial da hemicelulose, (ii) decomposição completa da hemicelulose e parcial da celulose, (iii) decomposição completa da celulose e parcial da lignina e (iv) decomposição completa da lignina e aumento do grau de pirólise. (GHANI et al., 2013; SOUZA; MOREIRA; TEIXEIRA, 2009).

A análise termogravimétrica é uma ferramenta usada na compreensão do comportamento de decomposição da matéria-prima principalmente antes da pirólise em escala de laboratório ser realizada ou estudar a recalcitrância térmica do biocarvão produzido. (SINGH et al. 2016; SULIMAN et al. 2016). Como visto nas curvas termogravimétricas das FIGURAS 19 e 20, as características de degradação dos biocarvões foram diferentes da biomassa *in natura*. De acordo com TAN et al., (2015) a perda de massa que ocorre a baixas temperaturas é atribuída à evaporação da água e começo da decomposição de extrativos (100-200 °C). No presente caso, nessa região todas as amostras de biocarvão e suas respectivas biomassas tiveram perda de até 29,5 a 38% da massa total.

Na região de 200-300 °C observou-se perdas de massa de 15,3, 13,3 e 10,2% para as amostras CA, CE e AC respectivamente para as biomassas *in natura* que podem estar associadas à decomposição de hemicelulose, o segundo componente em maior proporção em biomassas lignocelulósicas.

Já na região de 300-400 °C, pode-se observar uma perda de massa de 42,3, 37,5 e 35,8% para as biomassas CA, CE e AC respectivamente. Essas perdas de massa

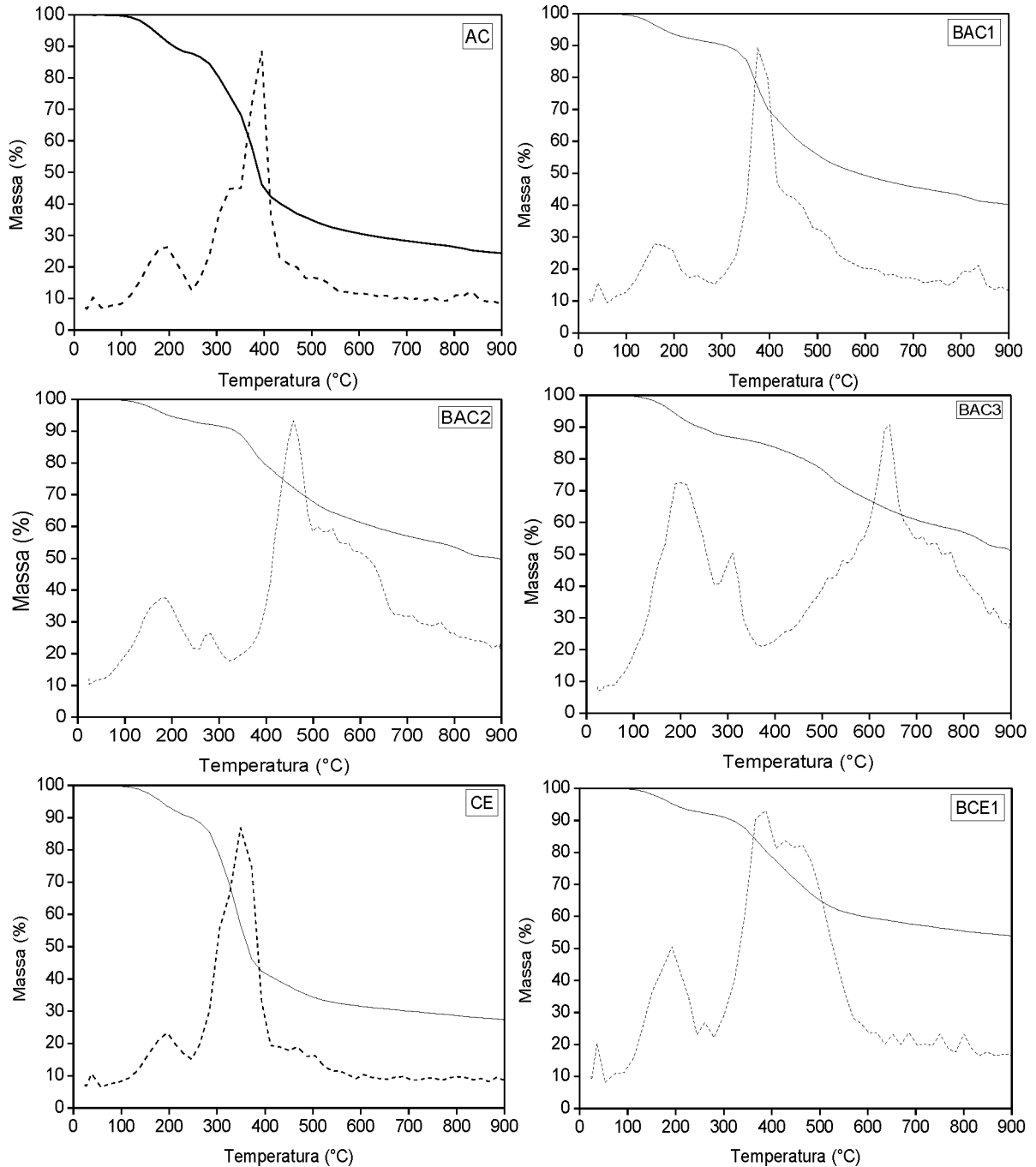
podem ser referentes à degradação da celulose. Já na região de 400-500°C também foram observadas perdas de 10,2, 7,5 e 6,3% para as biomassas AC, CE e CA respectivamente que podem estar associadas a degradação de parte da lignina, uma vez que acima de 500°C as amostras tiveram de 5,8 a 25,6% de perda de massa ainda, o que deve estar ainda relacionada com a decomposição da lignina restante e de espécies inorgânicas. Contudo, esses valores são apenas aproximados devido à ampla faixa de temperatura de degradação da lignina.

Ferreira et al. (2018) encontrou teores de celulose, hemicelulose e lignina para o capim elefante de 34,5; 38,4 e 27,2% respectivamente. Já para o bagaço de cana, Varma e Mondal (2017) encontrou teores de 47,6; 39,0 e 11,2% de celulose, hemicelulose e lignina. Em termos de celulose, esses resultados foram parecidos aos determinados por Grasel et al. (2017) para o bagaço de cana e capim elefante que foi cerca de 45,7 e 37,0%. Já para a casca esgotada da acácia, a baixa proporção desses constituintes frente as demais biomassas pode ser causa do processo de extração de taninos da casca.

De uma forma geral, porcentagens de perda de massa que podem estar ligadas a degradação da celulose e lignina foram menores nos biocarvões produzidos por todos processos com relação a sua biomassa, o que ocorre de forma esperada uma vez que a pirólise de todos ocorreram a uma temperatura próxima de 350 °C, e parte desses constituintes haveriam sido degradados. Entretanto essas porcentagens foram menores ainda nos biocarvões produzidos pelo processo (3) independente da biomassa usada, um indício de que esse processo causa maior degradação como observado anteriormente nas análises de FTIR.

A quantidade de sólido residual ou fração não volátil para as biomassas *in natura* foi aproximadamente 20-27%, enquanto que para os biocarvões foi em torno de 40-65%, ou seja, gerando produtos de pirólise mais estáveis, sendo que tanto CE como os biocarvões produzidos a partir dessa biomassa formaram produtos mais estáveis que as demais amostras. De acordo com Jindo et al. 2014 esse resultado seria efeito de uma maior quantidade de minerais nessa biomassa que poderiam formar uma barreira impedindo a difusão do calor e, portanto, a liberação de componentes voláteis durante a pirólise.

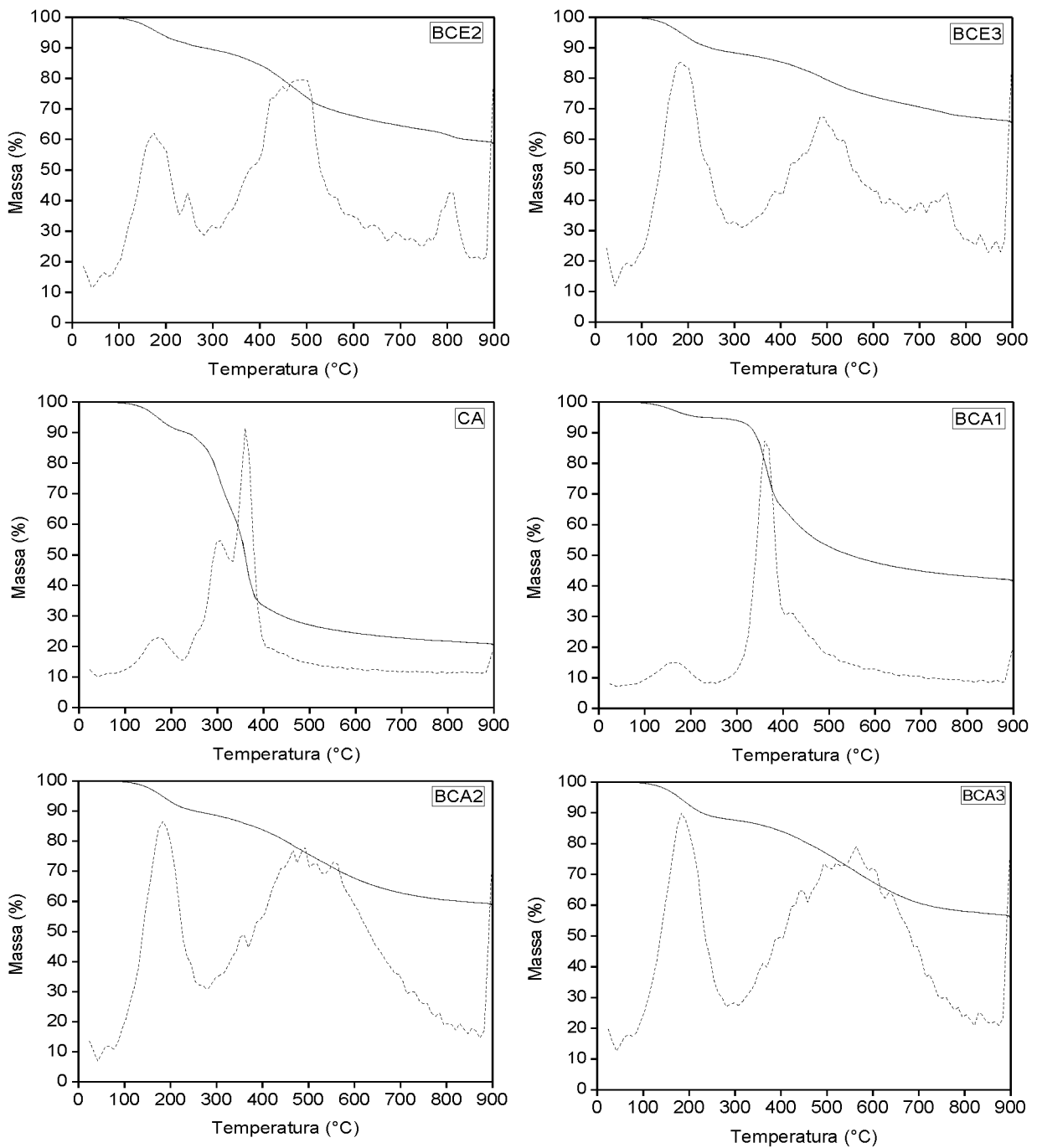
FIGURA 23-TG (LINHA SÓLIDA) E DTG (LINHA PONTILHADA) DAS AMOSTRAS DOS BIOCARVÕES E SUAS RESPECTIVAS BIOMASSAS IN NATURA OBTIDAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO



LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

FONTE: A autora (2018).

FIGURA 26-TG (LINHA SÓLIDA) E DTG (LINHA PONTILHADA) DAS AMOSTRAS DOS BIOCARVÕES E SUAS RESPECTIVAS BIOMASSAS IN NATURA OBTIDAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO



LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

FONTE: A autora (2018).

5.3 ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados obtidos da análise elementar de todas as amostras encontram-se na TABELA 1. O processo de pirólise causou o aumento do teor de carbono, o que está relacionado com o aumento do grau de carbonização e conseqüentemente a redução dos teores de oxigênio e hidrogênio devido a formação de grupos aromáticos condensados. Com relação ao aumento do teor de nitrogênio, estudos realizados por AL-WABEL et al., (2013) observaram o mesmo e sugere-se que o nitrogênio presente no biocarvão estaria incorporado dentro de estruturas complexas resistentes ao aquecimento e que não são volatilizadas facilmente com a temperatura de pirólise empregada.

Tratando-se do teor de cinzas, estes foram maiores para todas as amostras de biocarvão com relação a suas biomassas *in natura*. As cinzas, provenientes de elementos inorgânicos da biomassa original bem como impurezas, normalmente contém diversas espécies de silicatos, carbonatos, sulfatos e fosfatos. Os componentes inorgânicos normalmente incluem por sua vez elementos principais como por exemplo, Na, Mg, K, Ca e Si. Muitas vezes capazes de catalisar a decomposição termoquímica da biomassa e várias reações de formação do biocarvão. (NANDA et al., 2016).

De acordo com Trubetskaya et al., (2016) a concentração de minerais, como potássio por exemplo, presente nas cinzas influenciam na formação de radicais através de efeito catalítico, o que afeta a polimerização e rearranjo desses radicais. Ou seja, a presença de tais minerais contribui na formação dos radicais livres formados durante a pirólise.

TABELA 1 - TEORES PERCENTUAIS DE C, H, O, N, CINZAS E RELAÇÃO H/C E O/C DOS RESÍDUOS DAS BIOMASSAS E DOS BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL

Amostras	C (%)	H (%)	N (%)	O ^a (%)	Cinzas(%)	H/C	O/C
CA	43,64±0,09	5,54±0,07	0,22±0,04	48,71±0,36	1,90±0,16	1,52±0,02	0,84±0,01
BCA1	59,50±0,28	5,21±0,12	0,16±0,01	32,47±0,21	2,68±0,18	1,05±0,02	0,41±0,00
BCA2	57,54±0,78	3,14±0,08	0,58±0,03	26,67±0,95	12,75±0,29	0,66±0,03	0,34±0,02
BCA3	60,98±0,18	2,93±0,09	1,04±0,01	28,87±0,30	5,99±0,02	0,58±0,02	0,36±0,00
AC	44,93±0,09	6,27±0,08	1,30±0,02	44,71±0,28	2,81±0,12	1,67±0,02	0,75±0,01
BAC1	54,29±0,04	5,35±0,01	1,67±0,06	34,55±0,01	4,16±0,09	1,18±0,00	0,48±0,00
BAC2	59,69±0,11	4,46±0,13	2,10±0,25	27,06±0,50	6,71±0,02	0,90±0,02	0,34±0,01
BAC3	57,47±0,38	3,00±0,16	2,24±0,16	29,95±0,44	7,39±0,06	0,63±0,04	0,39±0,01
CE	41,21±0,78	5,91±0,08	0,92±0,25	40,48±0,50	11,60±0,05	1,72±0,06	0,74±0,02
BCE1	48,74±0,72	4,48±0,01	1,76±0,18	24,74±0,89	20,29±0,00	1,10±0,02	0,38±0,02
BCE2	52,23±0,20	3,69±0,09	1,91±0,30	21,94±0,19	20,25±0,01	0,85±0,02	0,31±0,00
BCE3	40,22±0,13	2,64±0,03	1,71±0,00	20,68±0,40	34,73±0,48	0,79±0,01	0,39±0,01

FONTE: A autora (2018)

LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocárvoes produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3).

NOTA: ^aO foi calculada por diferença: O (%) = 100 – C (%) – H (%) – N (%) – Cinzas (%).

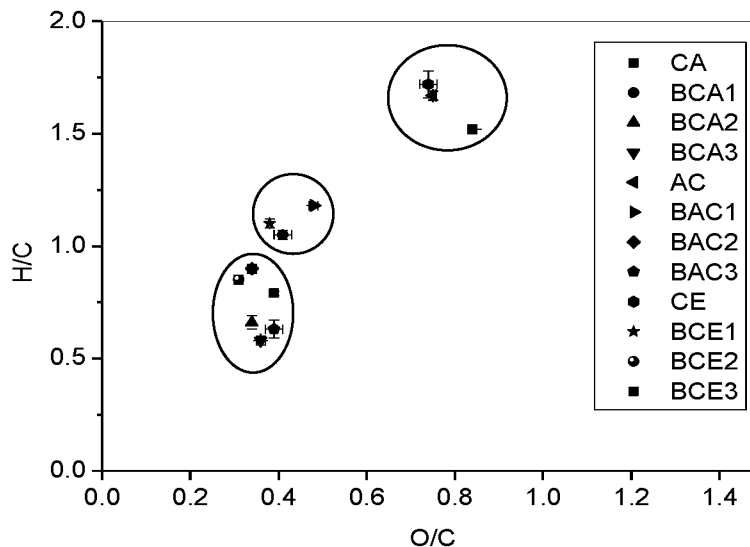
A progressão do processo de carbonização natural da biomassa pode ser acompanhada através de alterações nas relações H/C e O/C. É o que representa o diagrama de Van Krevelen apresentado por Dirk van Krevelen em 1950 para mostrar as alterações de carbono, oxigênio e hidrogênio, os três principais componentes durante a pirólise de biomassas combustíveis. (WEBER; QUICKER, 2018).

Partindo do suposto que a relação molar H/C $\leq 0,3$ sugere estruturas de anéis aromáticos altamente condensados e que a razão H/C $\geq 0,7$ indica a presença de estruturas não-condensadas, Wang & Liu (2017) produziram biocárvoes a 350°C que apresentaram estruturas não tão condensadas já que as relações H/C e O/C foram maiores comparadas com os biocárvoes produzidos a 550°C, um indicativo que reações como desidratação e descarboxilação devem haver ocorrido a uma maior temperatura.

Como mostra o diagrama de Van Krevelen (FIGURA 21), uma vez que a biomassa foi pirolisada, a relação O/C e H/C diminuiu. De acordo com estudos anteriores realizados por diversos autores, os baixos valores das relações H/C e O/C indicam a

formação de anéis aromáticos, formando estruturas cristalinas de elevada estabilidade que se assemelham ao grafeno. (CELY et al., 2014; DONG et al., 2013). Desta forma, os biocarvões obtidos pelos processos (2) e (3) são os que tiveram mais baixos valores pra relação O/C exibindo esse perfil de estrutura enquanto que os biocarvões produzidos pelo processo (1) tiveram valores maiores da relação H/C, o que indica que ainda possuem considerável quantidade de matéria orgânica mais alifática proveniente da biomassa *in natura*. (AL-WABEL et al., 2013). Com relação a formação de estruturas com anéis aromáticos condensados, a ordem dos procedimentos que favoreceram a formação desse tipo de estrutura foi (3) \geq (2) > (1). Estes resultados estão de acordo com o observado pela técnica de FTIR, onde foi evidenciado a formação de compostos mais aromáticos como a banda em 1616 cm^{-1} e também discutido sobre as diferenças na forma como ocorre a pirólise em cada um dos fornos dos processos.

FIGURA 29-DIAGRAMA DE VAN-KREVELEN DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DAS BIOMASSAS E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS



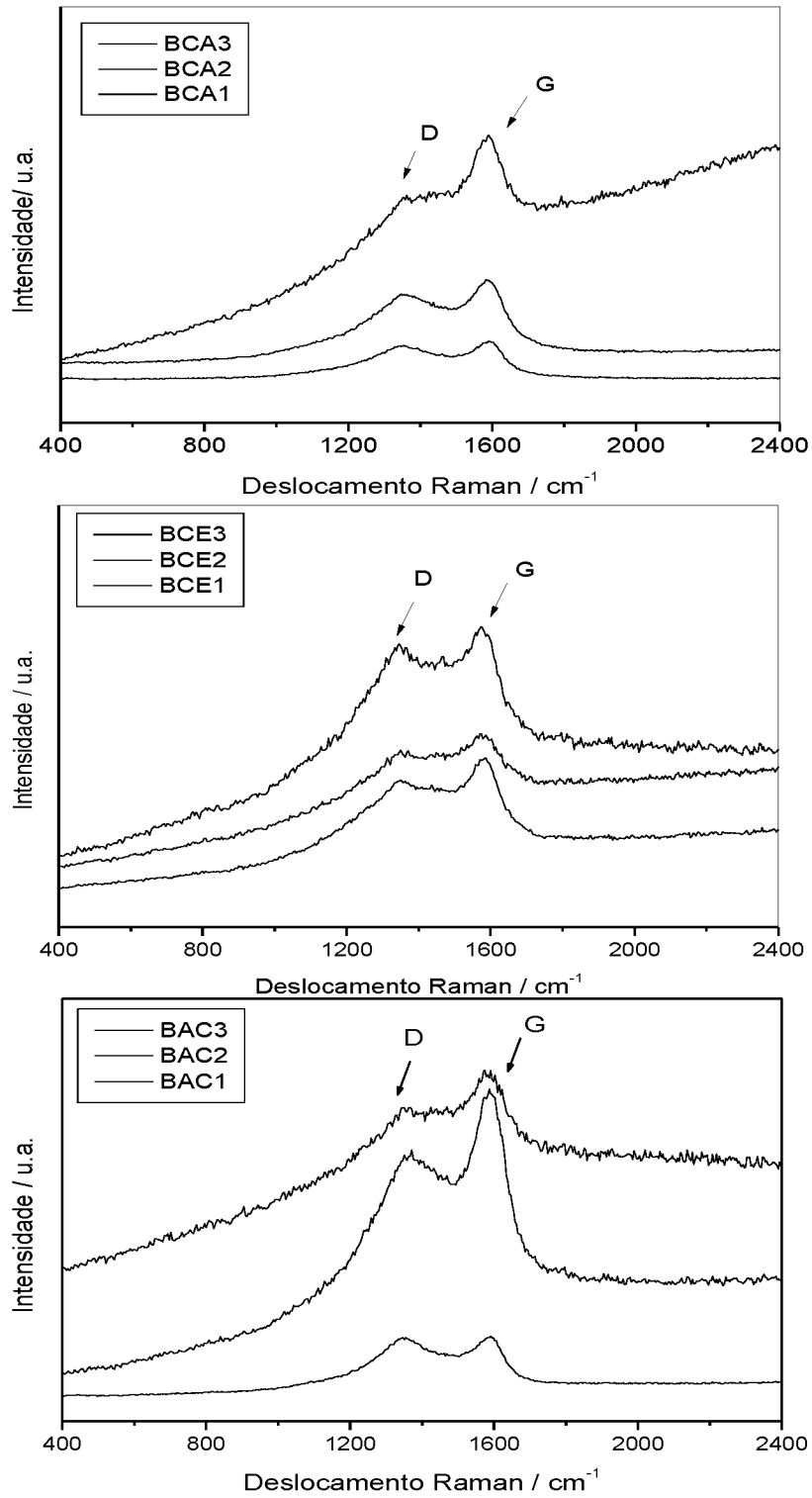
LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

FONTE: A autora (2018).

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional que tem colaborado na identificação das diferentes formas amorfas e cristalinas que compõem matérias carbonáceas. Os espectros Raman das amostras de biocarvão (FIGURA 22) apresentaram as duas bandas típicas de hidrocarbonetos aromáticos e grafíticos. A banda D ($1300-1400\text{ cm}^{-1}$), em materiais carbonosos está relacionada à quantidade de desordem/defeito devido à distorção na rede de partículas de materiais grafíticos. (LOBO et al. 2008). Ela está relacionada aos modos de respiração dos átomos sp^2 de carbono em anéis de grafite dentro de estruturas com defeitos que podem ser causados por grupos oxigenados, pela presença de vacâncias, heteroátomos, etc. E a banda G ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$), também chamada de banda do grafite, que representa ligações de estiramento entre átomos de carbono sp^2 no plano e ligações duplas encontrados em materiais grafíticos. (CHIA et al. 2012; DEHKHODA; ELLIS; GYENGE, 2016).

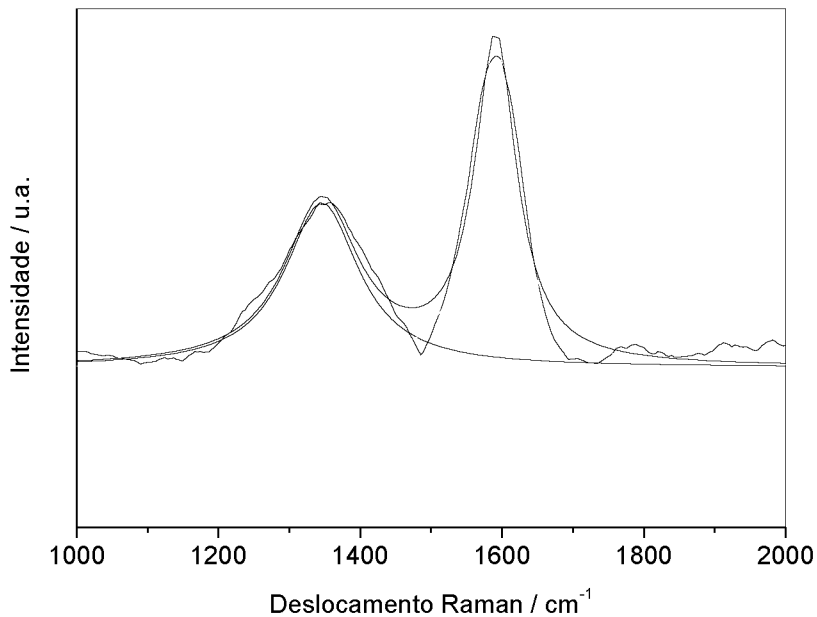
FIGURA 32-ESPECTROS RAMAN DOS BIOCARVÕES PRODUZIDAS PELOS DIFERENTES PROCESSOS



LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante.
 Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)
 FONTE: A autora (2018).

Com o auxílio do programa Origin 8.5 foram realizadas deconvoluções lorentzianas das bandas D e G dos espectros obtidos para cada amostra dos biocarvões como mostra o exemplo da FIGURA 23. Trata-se da integração das áreas dessas bandas permitindo obter a correlação entre elas (I_D/I_G), largura à meia altura (W_D e W_G) além da posição da banda G, o que pode ser utilizado como indicador da ordem estrutural de materiais carbonáceos.

FIGURA 35-EXEMPLO DO PROCEDIMENTO DE AJUSTE DAS CURVAS LORENTZIANAS DAS BANDAS D E G FEITOS PARA TODOS AS AMOSTRAS DE BIOCÁRVÕES



FONTE: A autora (2018).

De acordo com a relação I_D/I_G (TABELA 2) para todas as amostras, as bandas D foram de menor intensidade que a banda G, sendo que a diferença mais acentuada ocorreu para os processos (1) e (2) para BAC e BCA, enquanto que para BCE os processos (2) e (3). Um indicativo, para esses materiais, de maior proporção de estruturas de anéis aromáticos condensados com defeitos, possuindo uma menor ordem estrutural devido a uma maior quantidade de grupos funcionais ainda preservados em sua estrutura, ou ainda pela decomposição de estruturas amorfas que ocorre durante a

pirólise. (ANGELO, 2014; MENDONÇA et al., 2017). Além disso, através dos parâmetros W_D e W_G , nota-se que a W_D é mais larga que W_G , o que sugere a predominância de formas amorfas de carbono nos biocarvões em estudo. (SHENG, 2007).

Utilizando biocarvões preparados a partir de farelo de mamona, Rezende (2013) concluiu devido a largura e posição das bandas D e G, que a estruturação obtida após a pirólise foram predominantemente desorganizadas e associou que esse resultado deve-se a baixa temperatura de pirólise empregada (300 e 350°C), mesma utilizada nesse trabalho, e não disponibiliza energia suficiente para que as estruturas se organizassem de forma similar a carbono grafítico.

TABELA 2 - RELAÇÃO H/C E RESULTADOS EXPERIMENTAIS RAMAN DAS AMOSTRAS DE BIOCÁRVÃO

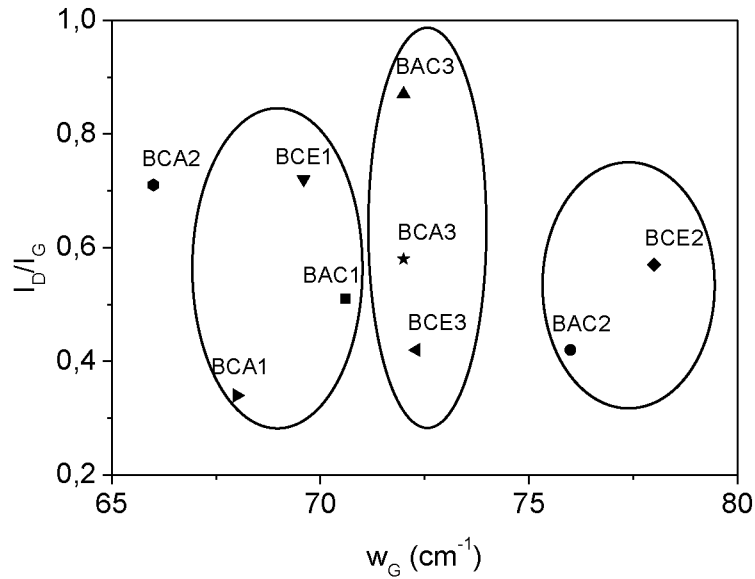
Amostra	I_D/I_G	W_D (cm ⁻¹)	W_G (cm ⁻¹)	Posição da banda G (cm ⁻¹)
BAC1	0,51	126	71	1591
BAC2	0,42	108	76	1588
BAC3	0,87	107	72	1588
BCE1	0,71	145	70	1580
BCE2	0,56	90	78	1582
BCE3	0,42	96	72	1584
BCA1	0,34	117	68	1588
BCA2	0,72	128	66	1590
BCA3	0,57	131	72	1588

LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

FONTE: A autora (2018)

Pode-se observar na FIGURA 24 que os biocarvões de cana, com exceção de BCA3, são os que obtiveram maior decréscimo de W_G com relação aos biocarvões obtidos das demais biomassas. Também foi observado que para os biocarvões BAC e BCE, o decréscimo de W_G ocorreu na seguinte ordem dos processos de pirólise (2) > (3) > (1). Ou seja, esse decréscimo está associado a uma diminuição da ordem estrutural em consequência de uma maior quantidade de grupos funcionais, o que estaria corroborando com os resultados obtidos com a relação H/C em que se sugere que o processo (1) foi o que manteve maior parte dos grupos funcionais ainda preservados. Não foi possível encontrar correlação entre os processos e biomassas tratando-se da relação I_D/I_G .

FIGURA 38-RELAÇÃO ENTRE AS INTENSIDADES DAS ÁREAS DAS BANDAS D E G (I_D/I_G) COM A LARGURA À MEIA ALTURA DA BANDA G (w_G) DOS



LEGENDA: Biomassas: AC-Acácia negra; CA-Bagaço de cana-de-açúcar; CE-capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

FONTE: A autora (2018).

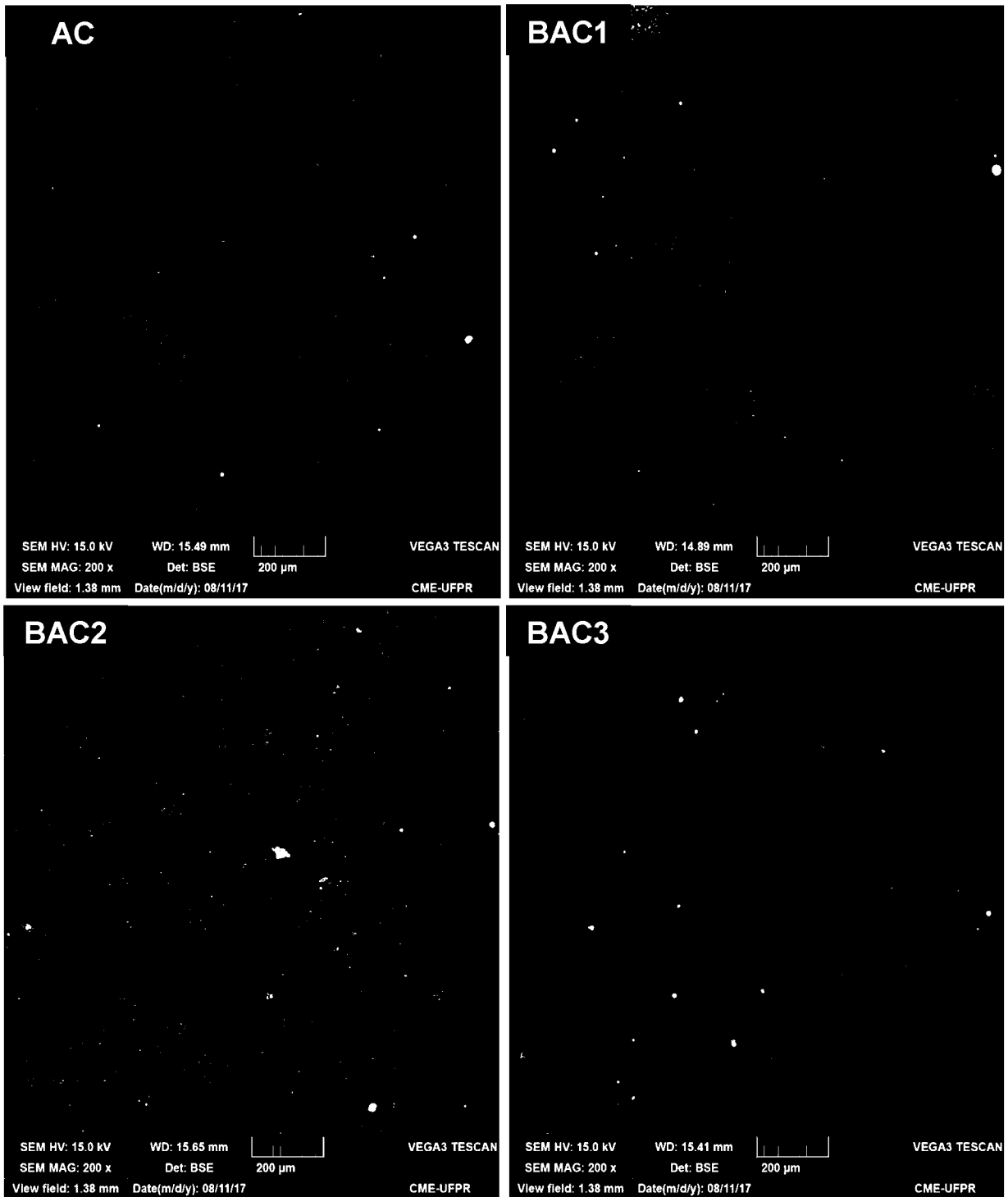
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Como pode ser observado nas imagens de MEV das FIGURAS 25, 26 e 27 a morfologia das biomassas e seus respectivos biocarvões, de uma forma geral apresentaram superfície pouco rugosa e a pirólise não provocou modificação muito significativa na textura dessas biomassas. De acordo com Mendonça et al., (2017), que encontraram resultados similares para biocarvões produzidos a partir de serragem e palha de cana, isso seria um indício que a decomposição ocorre principalmente em zonas orgânicas amorfas e que a estrutura de carbono principal não foi significativamente afetada.

Em algumas imagens dos biocarvões de capim elefante (BCE) e bagaço de cana (BCA), apesar da baixa magnificação, observou-se em determinadas regiões poucas estruturas fibrosas e com a presença de poros dentro delas. Tais características podem contribuir para que esses biocarvões adsorvam espécies como por exemplo metais nutrientes ou até mesmo contaminantes e água. (TAN et al. 2015).

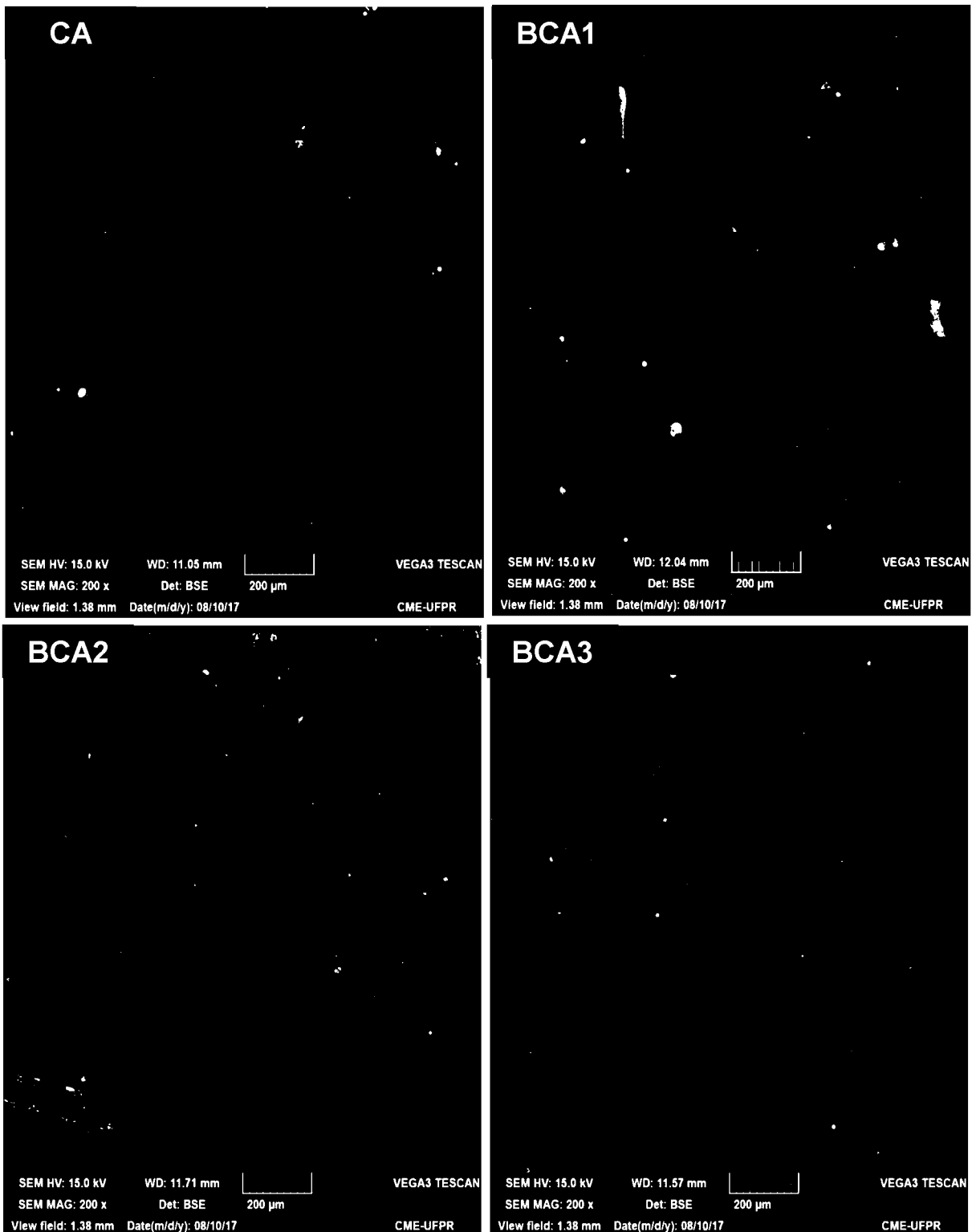
Além disso, notou-se também a presença de determinados pontos mais claros, que pode estar associada a minerais cobrindo principalmente a superfície das biomassas casca esgotada da acácia (CE) e capim elefante (AC) e seus respectivos biocarvões exceto na biomassa e biocarvões de bagaço de cana (CA), que ocorrem de forma menos evidente.

FIGURA 41-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO RESÍDUO DA BIOMASSA DA ACÁCIA NEGRA (AC) E DOS BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL



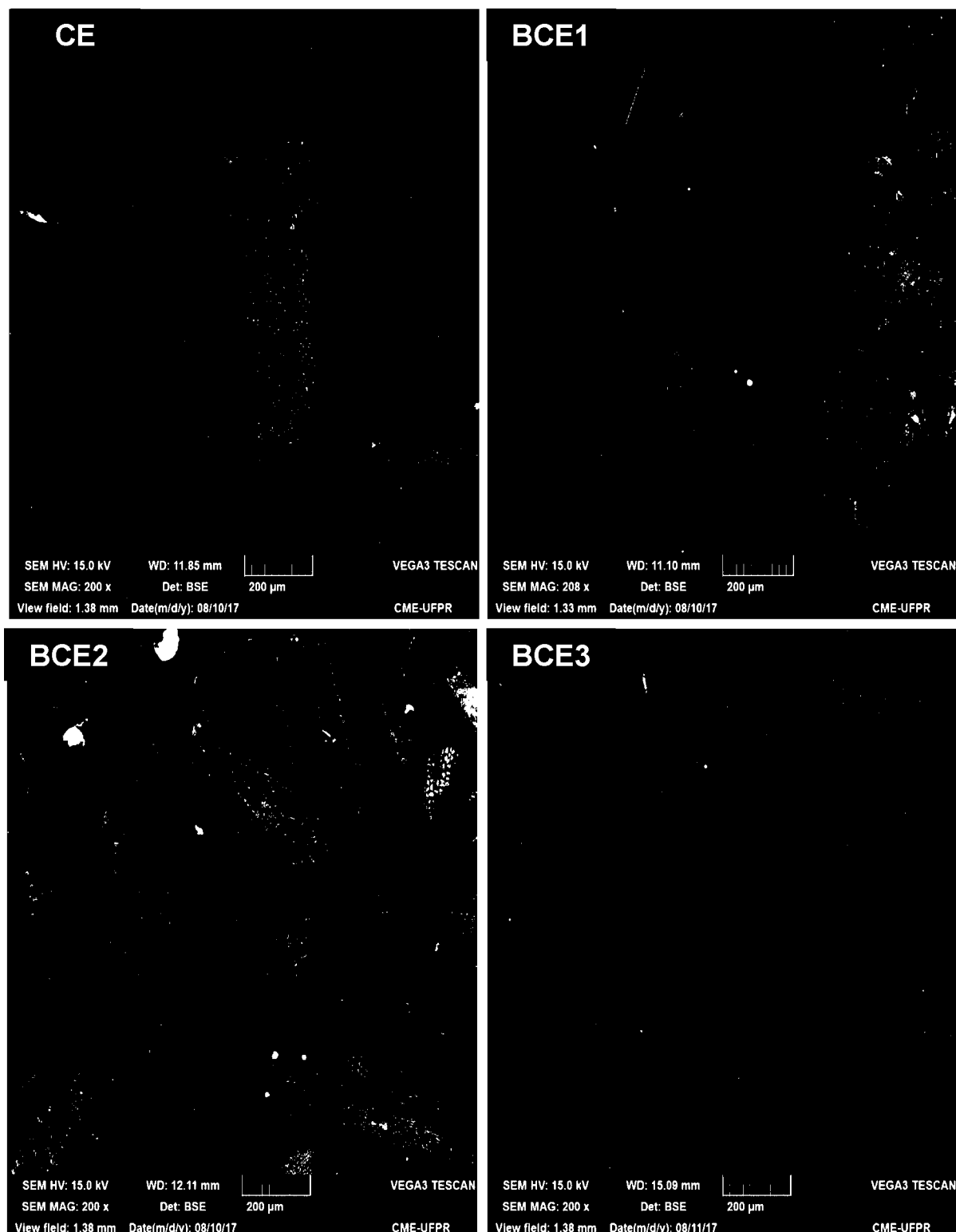
FONTE: A autora (2018).

FIGURA 44-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO RESÍDUO DO BAGAÇO DE CANA (CA) E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL



FONTE: A autora (2018).

FIGURA 47-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAPIM ELEFANTE (CE) E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL



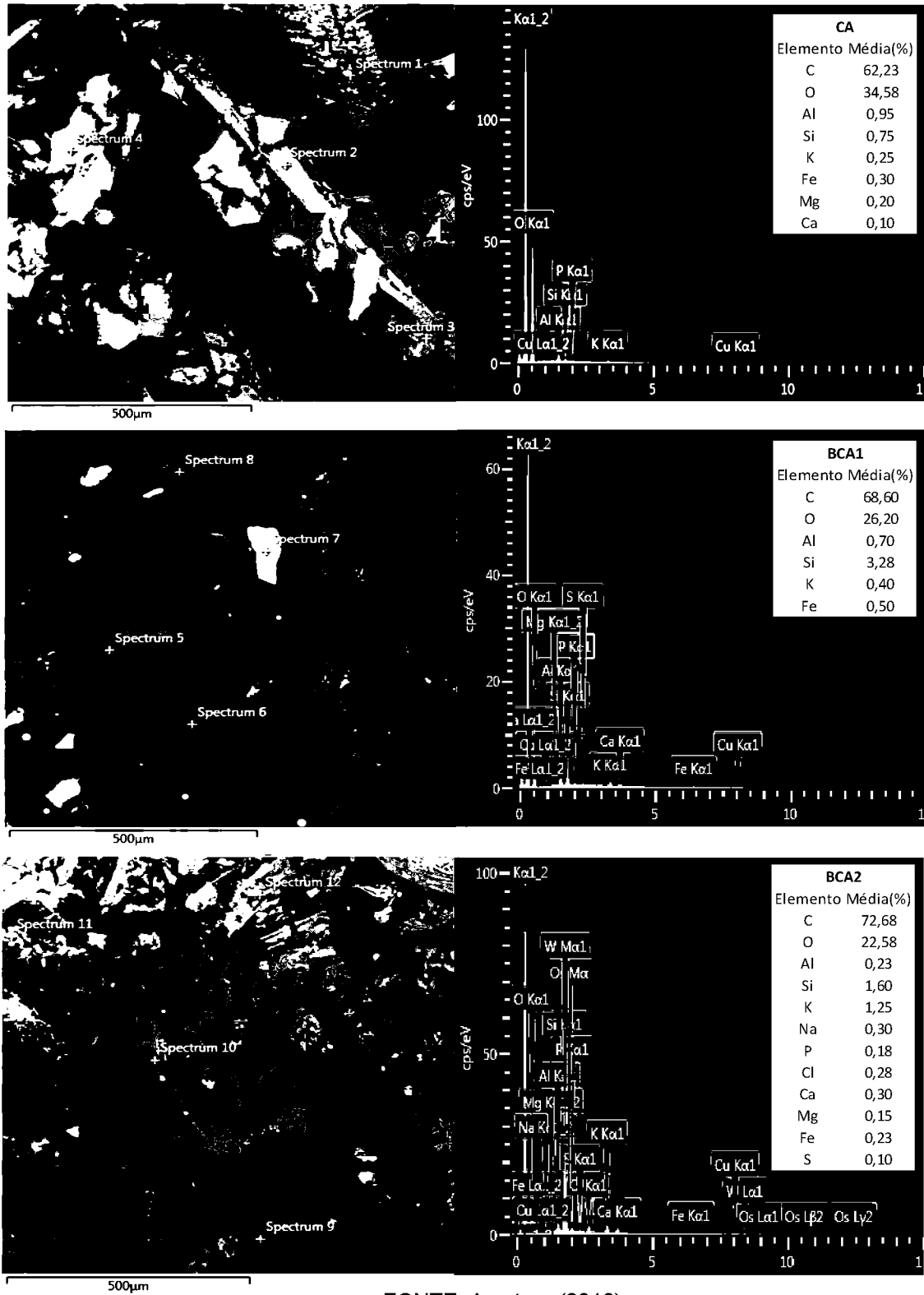
FONTE: A autora (2018).

Com relação aos resultados obtidos por EDS, as tabelas que se encontram nas FIGURAS 28, 29 e 30 representam a porcentagem média dos elementos detectados nos quatro pontos selecionados da imagem adquirida de cada amostra. De uma forma geral tanto para as biomassas quanto os biocarvões, como já esperado devido aos resultados anteriores da análise elementar, foi observada a predominância de C e O. O que se encontra de acordo uma vez que a biomassa é constituída em sua maior parte por celulose, hemicelulose e lignina.

Já as cinzas das biomassas contêm elementos inorgânicos bem como impurezas e normalmente contêm diversas espécies de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos e fosfatos. Esses componentes inorgânicos incluem elementos principais (por exemplo, Na, Mg, K, Ca e Si) e outros em menor proporção (por exemplo, Al, Fe, Mn, P e S). Dentre todos esses elementos, a biomassa contêm uma grande proporção de metais alcalinos e alcalino-terrosos que auxiliam no metabolismo da planta durante o seu ciclo de vida. Especialmente Na, Mg, K e Ca, como dito anteriormente, muitas vezes participam catalisando a decomposição termoquímica da biomassa e nas várias reações de formação do carvão. (MARAFON et al., 2016; NANDA et al., 2016).

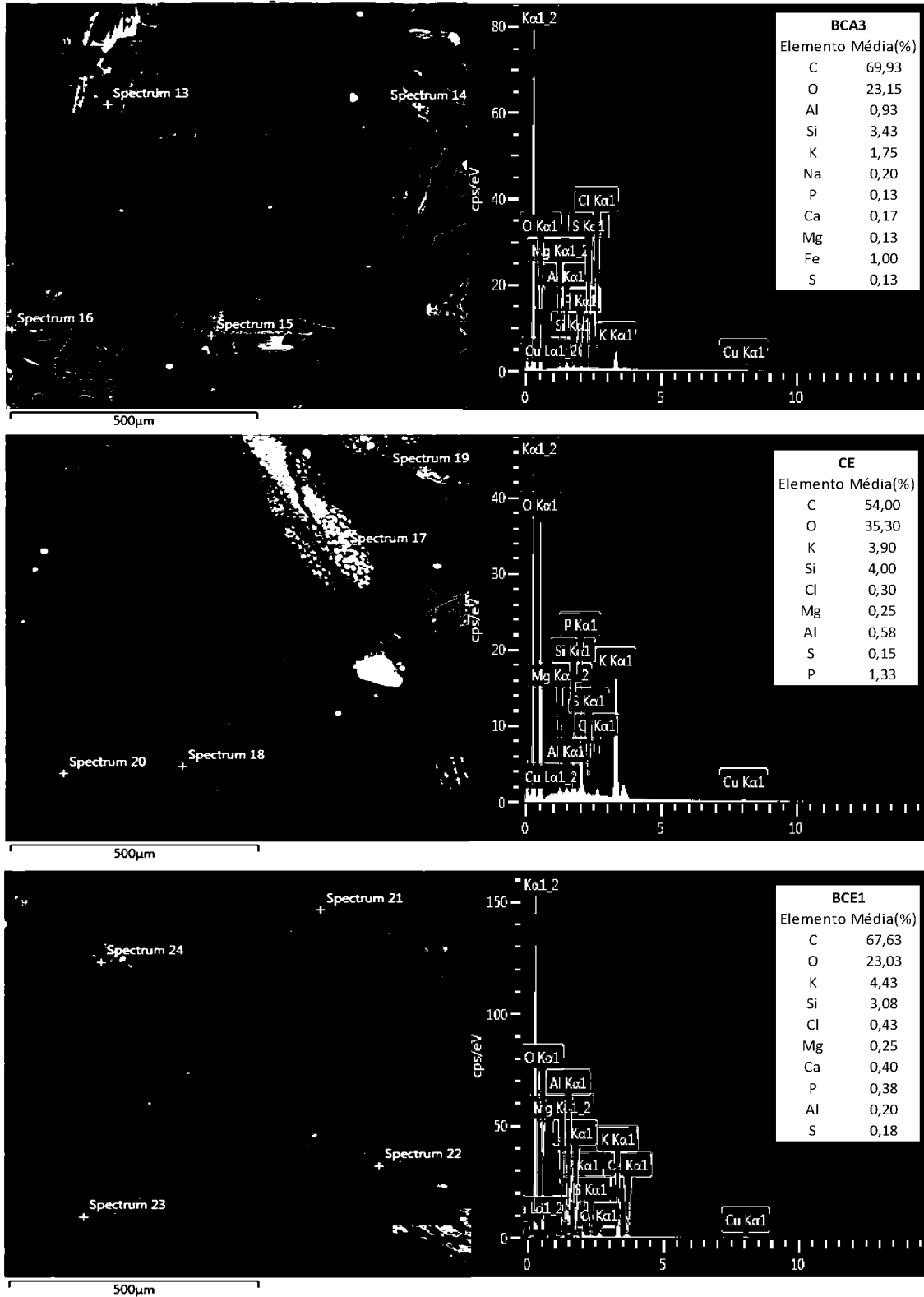
Como pode ser visto nas tabelas das FIGURAS 28, 29, 30 e 31, para a biomassa de bagaço de cana e seus respectivos biocarvões foram observadas principalmente os elementos Al, Si, K e Fe. Já para o capim elefante os principais foram K, Si, P, Al e Cl. Entretanto para a casca esgotada da acácia apenas observou-se majoritariamente Ca e Al, o que pode estar associado ao fato da biomassa ter passado por um processo de extração anteriormente. Essas espécies podem ser responsáveis pelo aparecimento de pontos mais claros atribuídos à minerais na superfície das amostras como visto nas imagens de MEV apresentadas anteriormente.

FIGURA 50-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR (CA) E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO



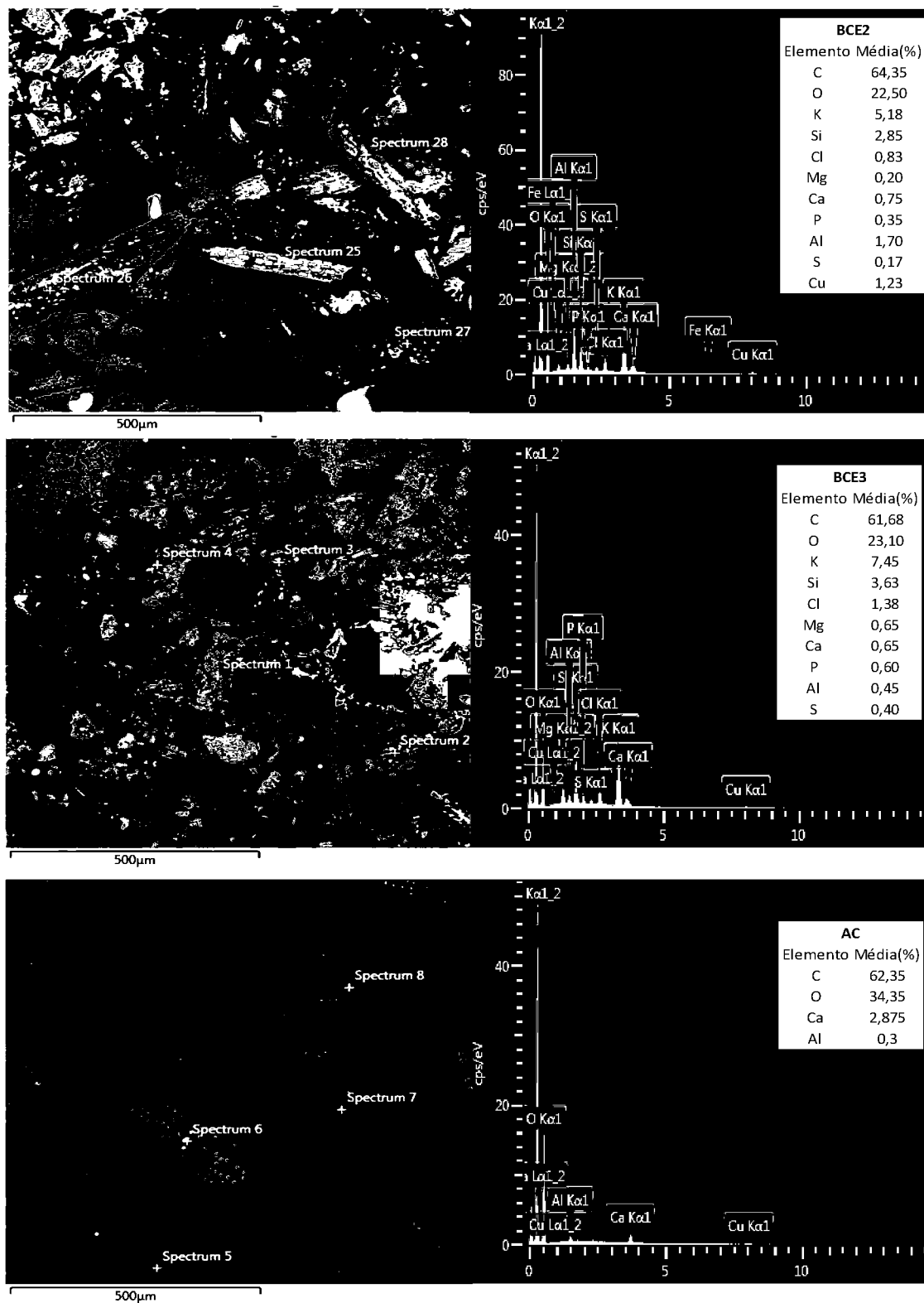
FONTE: A autora (2018)

FIGURA 53-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAPIM ELEFANTE (CE) E DOS BIOCARVÕES DE CANA PRODUZIDOS PELO PROCESSO (3) MUFLA INDUSTRIAL (BCA3), CAPIM ELEFANTE PELO PROCESSO (1) FORNO TUBULAR (BCE1)



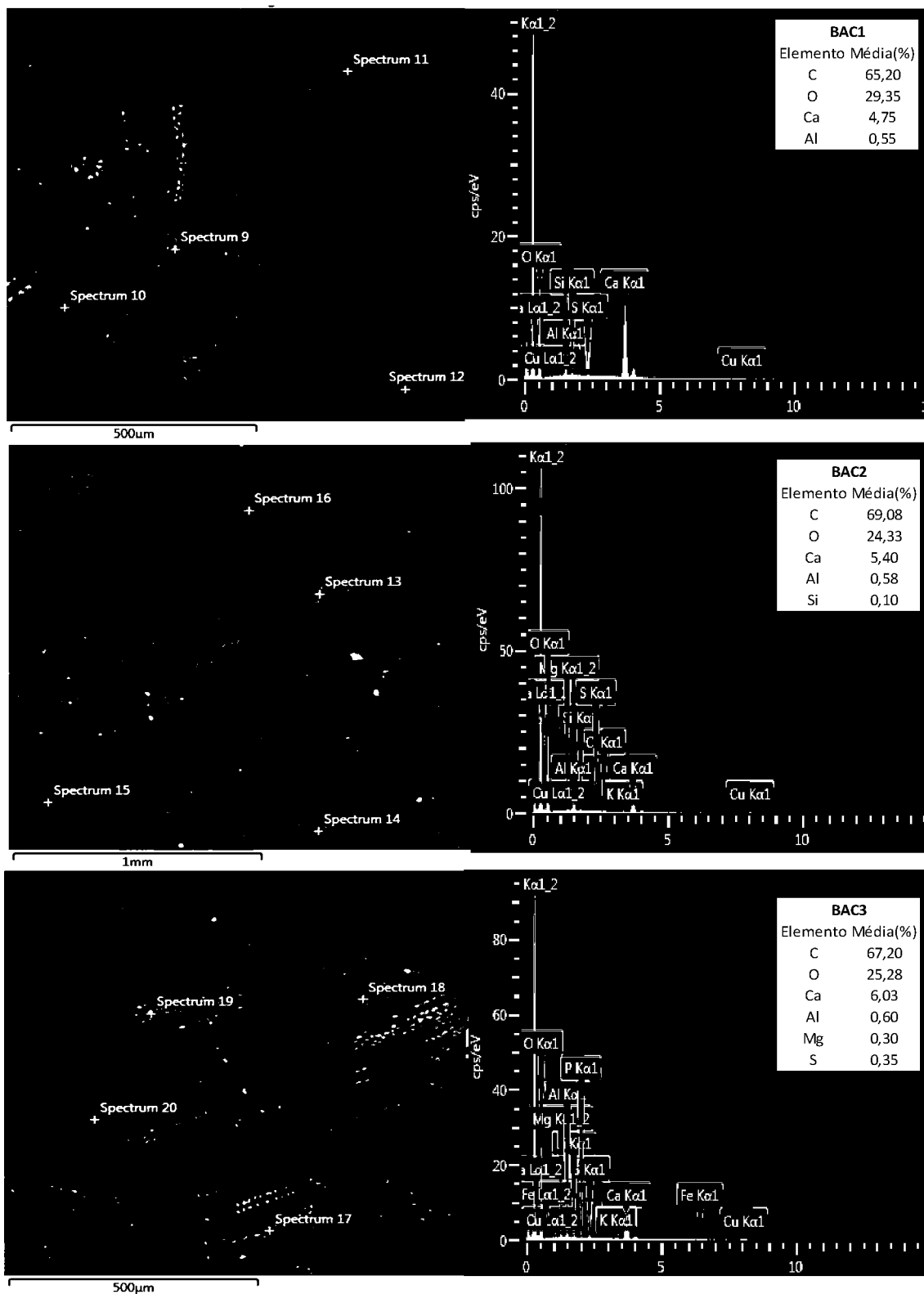
FONTE: A autora (2018)

FIGURA 56-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA CASCA ESGOTADA DA ACÁCIA (AC) E DOS BIOCARVÕES DE CAPIM ELEFANTE PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL DO (BCE2 E BCE3)



FONTE: A autora (2018)

FIGURA 59-IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DOS BIOCARVÕES DE CASCA ESGOTADA DA ACÁCIA PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS (1) FORNO TUBULAR, (2) FORNO ROTATIVO E (3) MUFLA INDUSTRIAL (BAC1, BAC2 E BAC3)



FONTE: A autora (2018).

5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

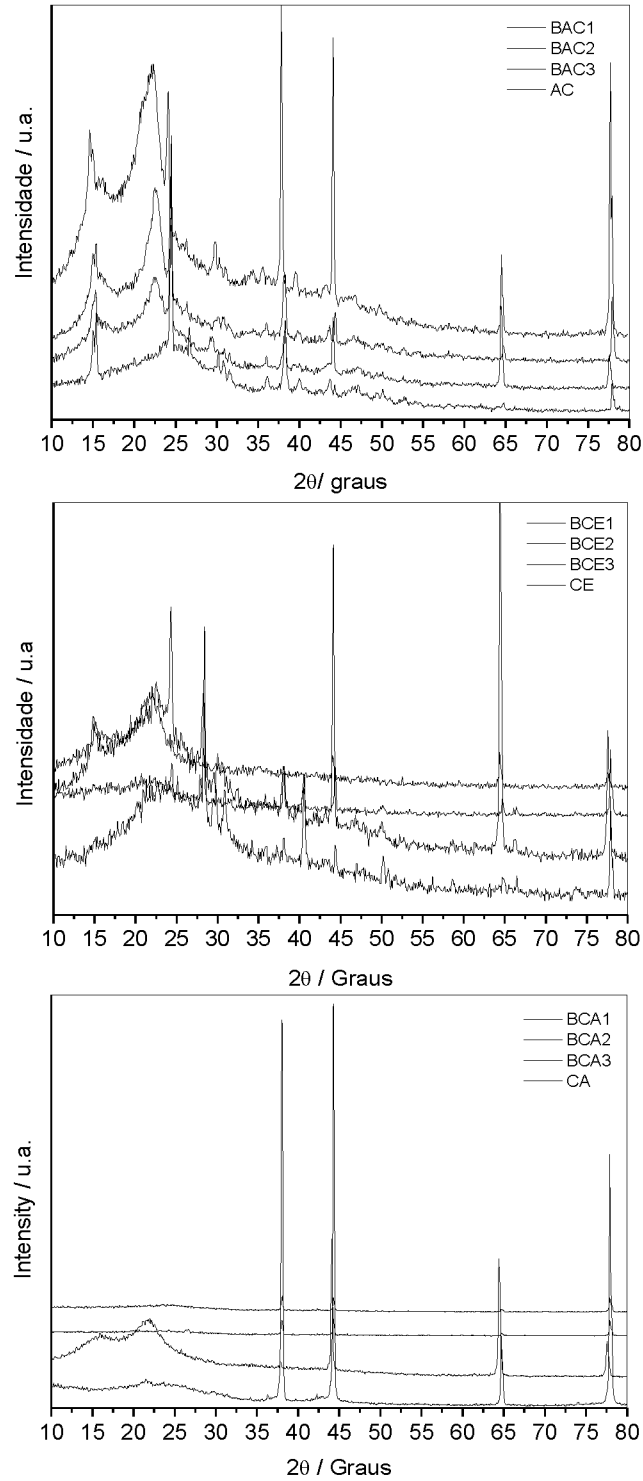
Foram adquiridos os perfis de difração de raios X das biomassas bem como dos biocarvões obtidos pelos diferentes processos a fim de verificar as características cristalográficas das amostras (FIGURA 32).

Constatou-se que ambos picos com angulação de 2θ em torno de 15 e 22° são característicos de biomassas vegetais, tais como fibras lignocelulósicas cuja cristalinidade é associada a celulose. Atribui-se o alargamento desses picos em consequência da presença de estruturas de carbono amorfo (SMITH et al., 2017). Esses sinais ocorreram de forma mais evidente para todas biomassas e diminuíram após o processo de pirólise, que é condizente uma vez que a celulose se decompõe em uma faixa de temperatura próxima da utilizada em todos os processos de pirólise avaliados (350°C). Essa diminuição ocorreu de forma mais expressiva para o forno tipo mufla (3) devido à maior degradação causada por esse processo. Essa maior degradação, pelo processo (3), também foi observada nas análises de infravermelho e termogravimétricas. Além disso, o pico em torno de 26° , mais evidente nos difratogramas das biomassas AC e CE e seus respectivos biocarvões podem estar associados a presença de carbono grafitico (KALINKE, 2015). Ou seja, há a presença de um certo grau de organização das estruturas presentes nos biocarvões apesar da predominância da forma amorfa assim como observado nas análises de Raman.

Os picos em $37,8$, $44,3$, $64,7$ e $77,8^\circ$ majoritários na maioria das amostras das biomassas e biocarvões são característicos de carbeto de silício (SiC) de acordo com a comparação com padrão cristalográfico, permitindo sua identificação. (KALINKE, 2015).

Os demais picos que aparecem no difratograma de forma menos evidente podem estar associados a silicatos e compostos minerais como óxidos, carbonatos e sulfatos.(TRUBETSKAYA et al., 2016b). O que está de acordo pois a matriz vegetal das biomassas utilizadas apresenta minerais inorgânicos como observado nas análises de EDS e teores de cinzas discutidos anteriormente.

FIGURA 62-PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS BIOMASSAS E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS



LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

FONTE: A autora (2018).

5.7 VALORES DE pH DOS BIOCARVÕES

O pH dos biocarvões é uma das características que influenciam, principalmente quando se trata da aplicação em solos e faz parte dos fatores que estão diretamente associados com o tipo de biomassa e das condições do processo de pirólise. Biocarvões de uma forma geral tendem a pH de neutro a alcalino, atuando assim como neutralizante da acidez de solos, levando ao aumento de produtividade. (AHMAD et al., 2014). Intrinsecamente, o biocarvão estaria atuando diminuindo a mobilidade de cátions metálicos em solos devido a redução de competição entre os íons H^+ e íons metálicos nos sítios de troca de cátions ou na superfície do biocarvão. (BEESLEY et al., 2011).

De uma variedade de biocarvões produzidos, a média de pH encontrada por Chan & Xu (2009) foi de 8,1, variando em uma faixa de 6,2-9,6, sendo que o valor mais baixo obtido foi para o biocarvão produzido a partir de cascas de árvores, enquanto que o valor mais alto a partir de cama de frango. De forma similar, como pode ser visto na TABELA 3, os valores de pH dos biocarvões obtidos em solução aquosa variaram entre 4,4-9,4, sendo que os mais baixos valores foram obtidos para as amostras BCA e BAC enquanto que os maiores valores foram obtidos para as amostras BCE. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos dos teores de cinzas, devido a presença de uma maior quantidade de elementos inorgânicos oriundos da biomassa original, que podem estar na forma de óxidos, sulfatos ou carbonatos por exemplo, que implicam em pH básico.

Os grupos funcionais, que variam de acordo com as biomassas empregadas nos processos de pirólise, são predominantemente de natureza levemente ácida, como por exemplo carboxilas e hidroxilas. Uma vez que pirolisadas, o sólido restante se torna mais básico com a eliminação de parte desses grupos funcionais devido a intensificação das cinzas presentes, que é básico por natureza, e é aumentado durante o processo. Um aumento do valor de pH é, portanto, um resultado direto de um aumento do grau de carbonização. (WEBER; QUICKER, 2018).

Carrier et al., (2012) obtiveram valor de pH 6,56 para biocarvão produzido a partir do bagaço de cana, valor semelhante ao medido nesse trabalho. Além disso, observaram o indicio da presença de grupos funcionais trocáveis devido a diminuição do pH quando na presença de um sal neutro como KCl, ou seja, há uma reserva de acidez. O que

também foi observado por Martinsen et al., (2015) quando realizadas medições de pH dos biocarvões de cascas de cacau, arroz e palmeira, os quais apresentaram a capacidade de aumentar o pH dos solos estudados.

TABELA 3- VALORES DE PH DOS BIOCARVÕES OBTIDOS EM ÁGUA E EM SOLUÇÃO DE KCL (0,1 mol L⁻¹)

Biocarvão	pH (KCl)	pH (H ₂ O)	ΔpH*
BCA1	5,00±0,00	6,35±0,01	-1,35
BCA2	4,46±0,08	4,91±0,01	-0,45
BCA3	3,36±0,01	4,80±0,00	-1,44
BAC1	4,83±0,01	5,14±0,01	-0,32
BAC2	7,82±0,00	7,25±0,01	-0,57
BAC3	3,24±0,01	4,41±0,01	-1,17
BCE1	6,92±0,01	7,59±0,00	-0,68
BCE2	7,40±0,02	8,28±0,03	-0,88
BCE3	8,58±0,01	9,37±0,01	-0,79

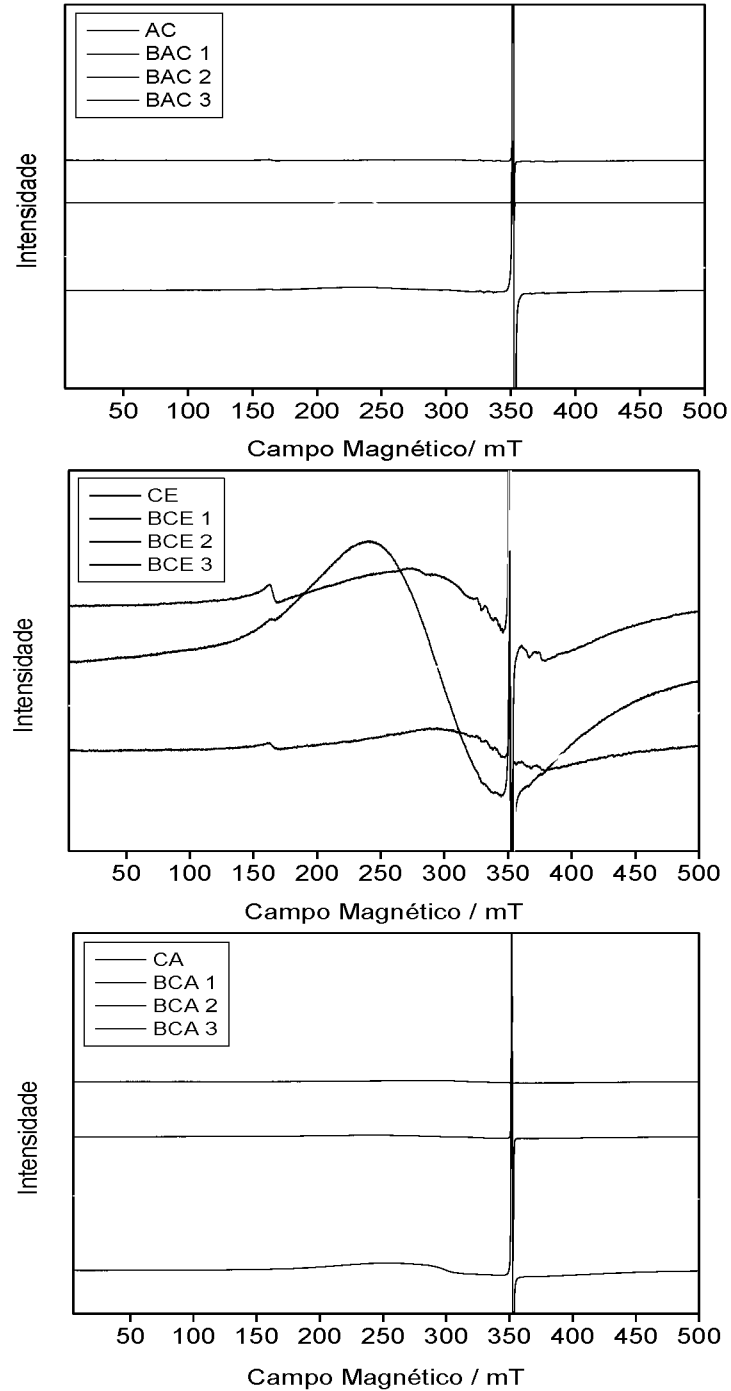
LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3). * ΔpH = pH (KCl) - pH (H₂O).

FONTE: A autora (2018).

5.8 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

Os espectros de EPR dos biocarvões (FIGURA 33) apresentaram como sinal de radical livre orgânico, uma linha estreita, acentuada e centrada em 350 mT com $g \approx 2,0$. Os biocarvões produzidos no forno do processo de fluxo (2) apresentaram íons Fe^{3+} ($S = 5/2$) uma linha larga, em domínio concentrado (292 mT; $g \approx 2,2$) característica de interações dipolo-dipolo entre íons Fe^{3+} , um indício da presença de agregados de espécie paramagnéticas. Os biocarvões produzidos a partir de CE apresentaram íons Fe^{3+} em domínio diluído (165 mT; $g = 4,3$), característico de Fe^{3+} complexado em estruturas de coordenação octaédrica e/ou tetraédrica com distorção rômica. (FRANÇA, 2014).

FIGURA 65-ESPECTROS DE EPR DAS BIOMASSAS E DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS PELOS DIFERENTES PROCESSOS

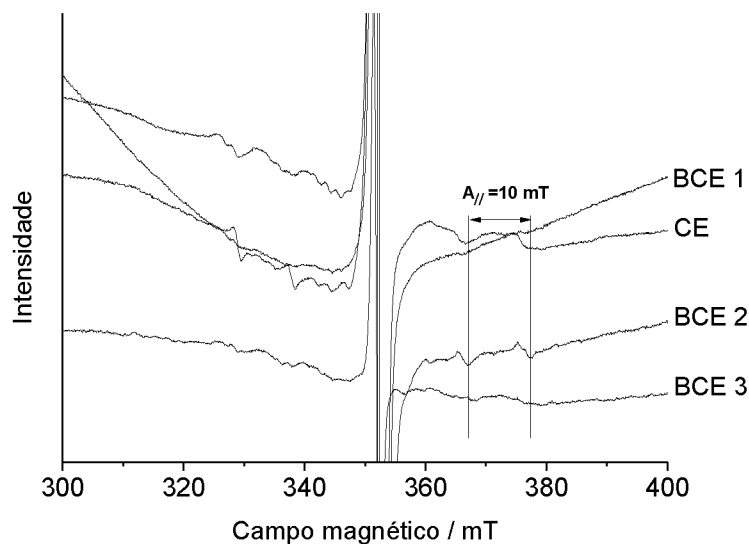


FONTE: A autora (2008).

LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

OS ESPECTROS DE EPR DAS AMOSTRAS CE, BCE 1, BCE 2 E BCE 3 APRESENTARAM SINAL DE ESTRUTURAS DO MN^{2+} ($S = 5/2$) (FIGURA 34) COM $A_{//} \approx 10$ MT

FIGURA 68-ESPECTROS DE EPR DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA E BIOCÁRVÕES DE CAPIM ELEFANTE NA FAIXA DO CAMPO MAGNÉTICO DE 300 A 400 mT



FONTE: A autora (2017).

Em relação aos parâmetros de EPR, os fatores de $g = 2,0040$ são típicos de radicais livres centrados em átomos de oxigênio, o qual possui constante de acoplamento spin-órbita, λ , mais alta e mais baixa energia de transição eletrônica, HOMO→LUMO, representada por ΔE , tais como em radicais de semiquinonas. Para valores de g próximos a 2,0030 têm-se que os radicais livres estão em átomos de carbono, o qual apresenta mais baixa constante de acoplamento spin - órbita e mais alta energia de transição eletrônica, como nos radicais aromáticos. A equação que envolve os parâmetros λ , e ΔE é (equação 5): (DOS SANTOS et al., 2012; KRZESIŃSKA et al., 2006).

$$g = g_e + \frac{\lambda}{\Delta E} \quad (5)$$

Sendo: $g_e = 2,0023$, o fator g do elétron livre, sem interação com orbital atômico, λ a interação spin órbita de RLO em átomos e ΔE a variação de energia entre o orbital onde está o elétron desemparelhado e o próximo orbital livre. (WEIL e BOLTON, 2007).

Foi observado (TABELA 4) que os valores do fator-g para as biomassas antes da pirólise estavam próximos de 2,0040, ou seja, indicando que a maioria dos radicais presentes estariam centrados em átomos de oxigênio. Após a pirólise, os radicais livres que anteriormente permaneceram centrados em átomos de oxigênio tenderam a se tornar uma combinação com radicais que se centram entre átomos de carbono e de oxigênio ($g \approx 2,0030-2,0040$) (LIAO et al., 2014). Ou seja, correlacionam com os resultados discutidos sobre a análise elementar uma vez que houve redução do teor de oxigênio e aumento do teor de carbono uma vez que a biomassa foi pirolisada.

De acordo com Joseph et al., (2010) a presença de radicais livres assim como a sua quantidade são dependentes das condições de pirólise. Liao et al. (2014) detectaram radicais livres em biocarvões produzidos a partir do caule de milho e das palhas de arroz e trigos os quais não mostraram sinais de EPR detectáveis antes da pirólise. Porém com relação aos biocarvões houve crescentes intensidades de sinal observadas com o aumento da temperatura de pirólise. Também foi possível verificar que após um mês da análise houve diminuição somente menor que 10 % da intensidade dos sinais dos radicais, indicando serem espécies persistentes.

Observou-se que a concentração de spins (spin g^{-1}) de todas as amostras dos biocarvões são maiores do que suas matérias-primas, o que mostra que a pirólise, independente do processo utilizados nesse trabalho, aumentou a concentração de radicais livres e os maiores valores ocorreram nos biocarvões preparados nos processos utilizando o forno de fluxo contínuo (2) e o forno tipo mufla (3). Vários mecanismos levam à formação dos mais variados tipos de radicais livres. O aumento da densidade de spins ocorre devido à quebra homolítica das ligações químicas durante o processo de pirólise de biomassa e alguns desses possíveis mecanismos são: $\phi\text{-O-H} \rightarrow \phi\text{-O}\bullet + \text{H}\bullet$, $\phi\text{-OCH}_3 \rightarrow \phi\text{-O}\bullet + \text{CH}_3\bullet$. Resultados semelhantes foram obtidos por Trubetskaya et al. (2016).

No processo de pirólise, ao se elevar a temperatura, ligações carbono-carbono podem ser enfraquecidas dentro de anéis aromáticos que levam a quebra das mesmas, favorecendo a formação de radicais de estruturas alifáticas que reagem ainda mais com compostos poliaromáticos através de reações de polimerização. (WALKER JR, P. L.; MARSH, 1979).

TABELA 4-PARÂMETROS DE EPR DAS BIOMASSAS E BIOCÁRVÕES

Amostra	Fator-g	Spin g ⁻¹
CA	2,0040	1,58E+16
BCA 1	2,0034	1,88E+18
BCA 2	2,0033	1,01E+19
BCA 3	2,0033	1,12E+19
AC	2,0041	2,40E+16
BAC 1	2,0036	6,95E+17
BAC 2	2,0033	9,34E+18
BAC 3	2,0034	7,78E+18
CE	2,0044	1,61E+16
BCE 1	2,0035	7,30E+17
BCE 2	2,0034	4,65E+18
BCE 3	2,0033	5,91E+18

FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: Biomassas: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocárvoes produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

5.9 ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

O corante catiônico azul de metileno (AM) é uma molécula intensamente utilizada como modelo em diversos estudos de adsorção, sobretudo, em materiais carbonáceos, pois permite caracterizar a estrutura do material com relação a mesoporosidade e capacidade de troca de cátions (CTC). (CEFIC, 2011).

Inicialmente foram obtidos espectros (UV-VIS) de soluções do corante azul de metileno em diversas concentrações, que possibilitou verificar o comprimento de onda de maior absorção, 665 nm, o que é confirmado com a literatura. (SUN; WAN; LUO, 2013). Com relação a curva analítica, para determinação das concentrações antes e após o ensaio de adsorção do corante, obteve-se a equação $Y=0,0011+0,0893X$ com coeficiente $R^2= 0,9902$.

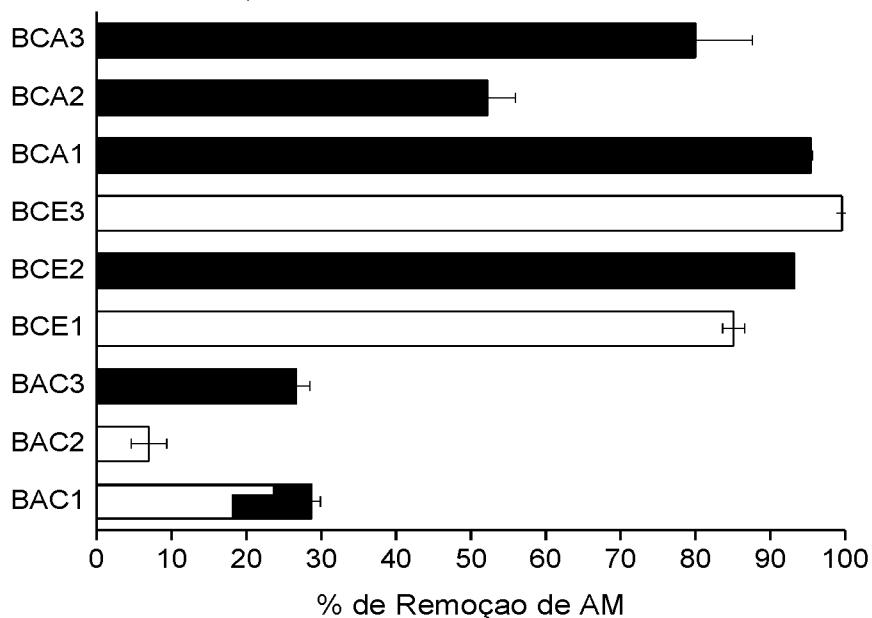
Como se pode observar na FIGURA 35 a capacidade dos biocarvões de adsorver o corante foi elevada usando os biocarvões produzidos pelos processos (1) e (3) sendo que aqueles produzidos a partir da biomassa de capim elefante foram os que obtiveram maiores valores, seguidos dos produzidos da biomassa de bagaço de cana, enquanto que os obtidos da casca esgotada da acácia foram os menores. Essas elevadas taxas de adsorção são comparáveis as obtidas na literatura utilizando carvão ativado sendo que não foi necessária a utilização de um reagente ativante, o que aumentaria o valor da produção do biocarvão. Assim como observado por Carrier et al., (2012), em que biocarvão produzido a partir da biomassa de bagaço de cana foi melhor adsorvente comparados aos carvões comerciais também avaliados. Ressaltando que a adsorção depende de qual tipo de estrutura está sendo adsorvida, por qual material e como essas interações estarão ocorrendo.

Estudos anteriores testaram a capacidade de adsorção do corante azul de metileno em diferentes biocarvões de resíduos, os valores obtidos variaram de 25,1 % a 51,9 %, de remoção. Isotermas de adsorção não foram avaliadas nesse trabalho entretanto Sun; Wan; Luo (2013) propuseram que o processo de adsorção do azul de metileno se trata de um modelo cinético de pseudo-segunda ordem, o qual se baseia no envolvimento de reações químicas cujo passo limitante da taxa pode ser quimissorção envolvendo forças de valência, ou seja, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre sorvente e sorbato.

Utilizando também o corante azul de metileno, WANG & LIU (2017) testaram diversos tipos de biocarvão preparados a uma temperatura e taxa de aquecimento similares e obtiveram valores de eficiência de remoção variando aproximadamente entre 20-95%, maiores que os obtidos a temperatura mais elevada. Ou seja, a presença de grupos funcionais ainda preservados nos biocarvões contribuem para a adsorção dessa espécie catiônica, o que ocorreu de forma semelhante para a remoção dos metais traços também em estudo.

Avaliando a adsorção do mesmo corante, Mendonça et al., 2017 concluíram que a decomposição de grupos oxigenados na superfície do biocarvão, devido ao aumento de temperatura de produção, levou a uma diminuição da adsorção do corante. Os grupos oxigenados em questão, em geral carregados negativamente, seriam carboxilatos ($-\text{COO}^-$) e fenolatos ($-\text{O}^-$) por exemplo.

FIGURA 71-PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 0,4 G DOS BIOCARVÕES COM 25 ML DE SOLUÇÃO DO CORANTE AM (120 MG L⁻¹) A 25°C POR 30 MIN A 150 RPM



FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

Em termos de capacidade de adsorção, a TABELA 5 abaixo, apresentam os valores para cada amostra. E como observado anteriormente com relação a porcentagem de remoção, os biocarvões que tiveram maiores capacidades foram BCA1, BCE2 e

BCE3. Um dos fatores que podem vir a favorecer uma maior adsorção para essas biomassas seria a porosidade e rugosidade observada nas imagens de MEV, atribuindo a sorção física através do preenchimento de poros como um dos possíveis mecanismos envolvidos.

TABELA 5-CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (Q) UTILIZANDO 0,4 G DOS BIOCÁRVÕES COM 25 ML DE SOLUÇÃO DO CORANTE AM (120 MG L⁻¹) A 25°C POR 30 MIN A 150 RPM

Amostra	q (mg g ⁻¹)
BCA1	8,02±2,0x10 ⁻²
BCA2	4,39±2,6x10 ⁻¹
BCA3	6,73±3,7x10 ⁻¹
BCE1	6,01±1,1x10 ⁻¹
BCE2	7,84±5,3x10 ⁻³
BCE3	8,37±5,0x10 ⁻⁴
BAC1	2,03±8,7 x10 ⁻²
BAC2	0,59±2,0x10 ⁻¹
BAC3	2,24±1,6x10 ⁻¹

FONTE: A autora (2018)

LEGENDA: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

5.10 COMPLEXAÇÃO COM ÍONS Cu^{2+}

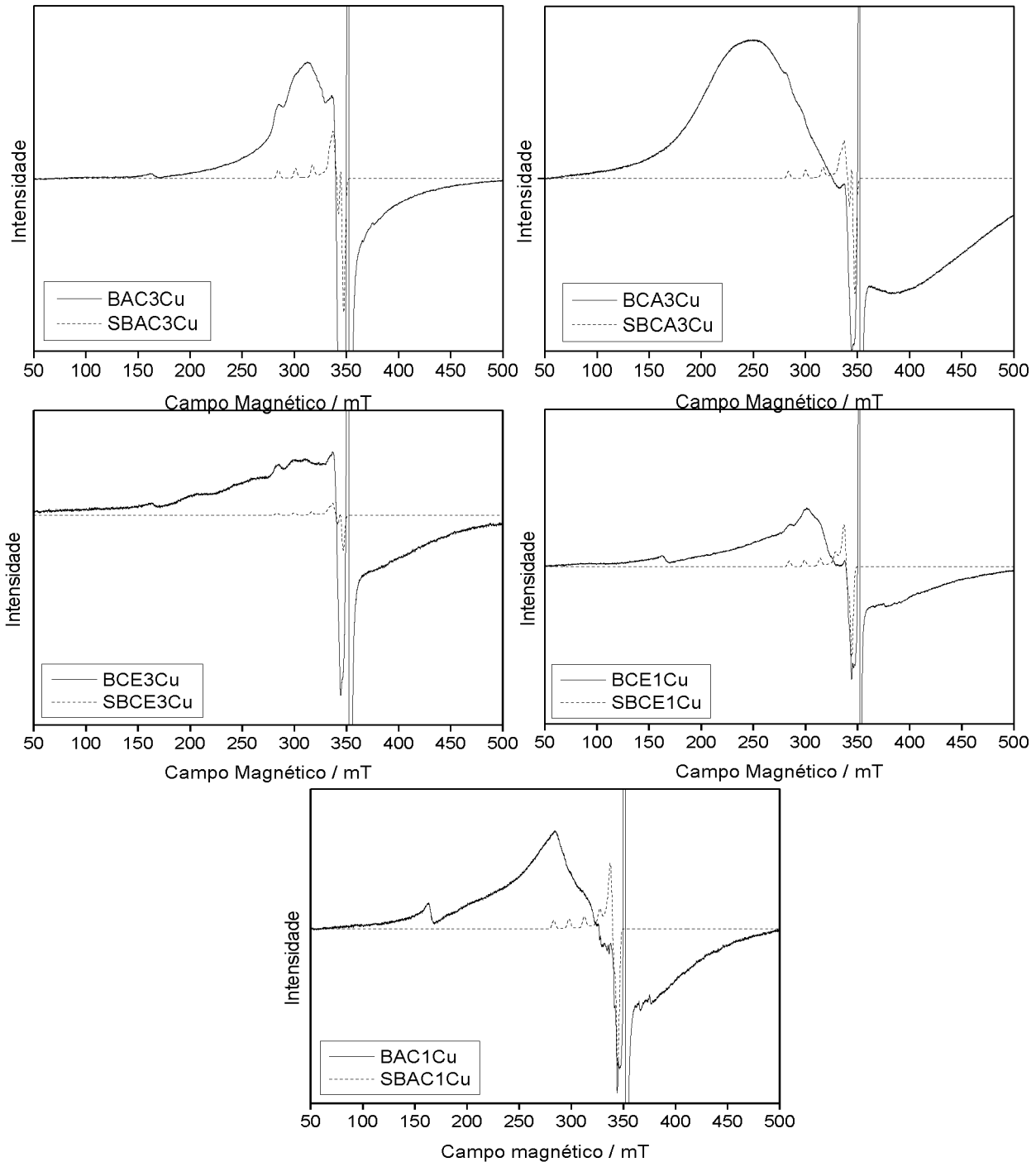
Coordenado normalmente a seis ligantes, o íon Cu^{2+} apresenta em solução simetria octaédrica distorcida com duas ligações axiais mais alongadas que as demais quatro equatoriais, e com elétron desemparelhado no orbital $d_{x^2-y^2}$, sendo assim num sistema d^9 . Uma vez que o cobre possui dois isótopos, ^{63}Cu e ^{65}Cu sendo o primeiro de maior abundância (69,1%), os dois possuem mesmo valor de número quântico nuclear de spin, $I=3/2$, logo, é esperado um quarteto de linhas, $(2I + 1)$, para ambos, e devido aos dois isótopos possuírem momentos magnéticos semelhantes é difícil a distinção entre eles nos espectros de EPR, causando apenas o alargamento das linhas do quarteto no espectro paralelo.

Verificou-se que apenas os espectros de EPR das amostras, BAC1Cu, BAC3Cu, BCE1Cu, BCE3Cu e BCA3CU apresentaram linhas paralelas características de espectros de Cu^{2+} , permitindo a simulação do espectro indicando que a complexação com o íon Cu^{2+} ocorreu com esses biocarvões (FIGURA 36). A formação desses complexos pode ser um indício da presença de bases intermediárias de Pearson como grupos nitrogenados por exemplo, já que o Cu^{2+} tem propriedade de acidez de Pearson intermediária e forma complexos mais estáveis com esses grupos.

Com as demais amostras não foi possível a caracterização do espectro paralelo para possibilitar a simulação do mesmo e a determinação dos respectivos parâmetros do Hamiltoniano de spin.

A relação entre os valores de g e da constante de acoplamento hiperfino (A), parâmetros isotrópicos, são lineares e dependem da simetria do composto formado e dos átomos ligantes que com eles coordenam. A constante (A) está relacionada ao efeito das interações do momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético do núcleo do átomo considerado. O Cu^{2+} tem elétron desemparelhado localizado no orbital $d_{x^2-y^2}$ que se coordena aos elétrons em orbitais p dos ligantes fazendo ligação σ . Devido aos elétrons desse tipo de ligação possuir considerável caráter s resultando em orbitais moleculares ligantes híbridos, quanto maior a densidade eletrônica nestes orbitais, maior será o valor de (A) (NOVOTNY, 2002).

FIGURA 74-ESPECTROS DE EPR EXPERIMENTAIS (LINHA SÓLIDA PRETA) E SIMULADOS (LINHA TRACEJADA VERMELHA) DAS AMOSTRAS DE BIOCARVÕES COMPLEXADAS COM ÍONS Cu^{2+}



FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3).

Na TABELA 6, são apresentados os parâmetros de EPR para os complexos com Cu^{2+} formados. De acordo com Anitha et al., (2012) quando $A_{\parallel} > A_{\perp}$ além de $g_{\parallel} > g_{\perp}$, indica que os complexos formados possuem geometrias tetragonal alongada. Porém através da relação $g_{\parallel}/A_{\parallel}$, complexos com valores de entre 105-145 cm apresentam tipicamente configuração planar quadrada, e aqueles com valores entre 135-250 cm tem configuração tetraédrica distorcida. Porém, uma vez que os valores calculados de $g_{\parallel}/A_{\parallel}$ variaram de 129,6 a 146,2 cm, o que corresponde a pequena distorção na geometria dos complexos. Logo, de forma similar a Angelo et al., (2014) sugere-se a formação de estruturas variando entre essas duas simetrias, planar quadrada e tetraédrica distorcida, para os complexos estudados. Quanto aos valores de g_{iso} obtidos, menor que 2,3, indicam relativo caráter de covalência da ligação metal-ligante (ANITHA et al., 2012).

TABELA 6-PARÂMETROS DE EPR PARA OS COMPLEXOS OBTIDOS USANDO O ÍON Cu^{2+} COM OS BIOCÁRVÕES

Complexo	A_{\parallel} (10^4 cm^{-1})	A_{\perp} (10^4 cm^{-1})	g_{\parallel}	g_{\perp}	$g_{\parallel}/A_{\parallel}$	g_{iso}
BCA3Cu	177	17	2,295	2,070	129,6	2,14
BAC1Cu	158	10	2,310	2,072	146,2	2,15
BAC3Cu	175	16	2,280	2,066	130,3	2,14
BCE1Cu	158	10	2,300	2,075	145,5	2,15
BCE3Cu	177	16	2,288	2,068	129,3	2,14

FONTE: A autora (2018)

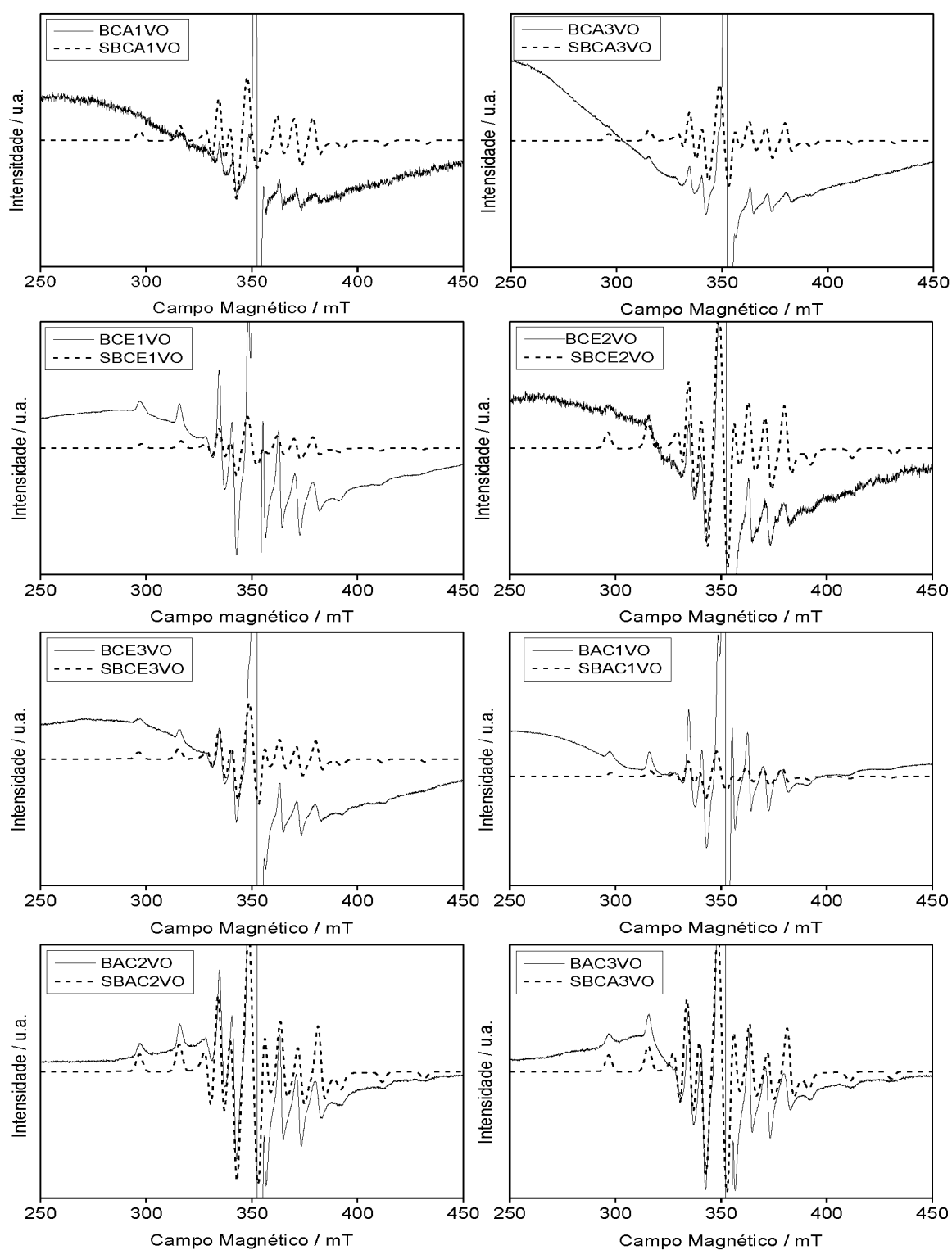
LEGENDA: AC-Acácia negra; CA-Bagaço de cana-de-açúcar; CE-capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3).

5.11 COMPLEXAÇÃO COM ÍONS VO²⁺

O íon vanadilo (VO²⁺), sistema d¹ com elétron desemparelhado no orbital d_{xy}, cujo isótopo do vanádio ⁵¹V, com 99,8% de abundância isotópica, momento magnético nuclear, I = 7/2, e conseqüentemente estrutura hiperfina com 8 linhas (2I + 1) em espectro isotópico e de 16 linhas, 8 paralelas e 8 perpendiculares, em estrutura axial e 24 linhas em estrutura rômica. Verificou-se que os espectros de EPR de todas as amostras dos complexos biocarvão/vanadilo, exceto a amostra BCA2VO, apresentaram as linhas paralelas e perpendiculares características de espectros de VO²⁺ em sistema com simetria C_{4v} permitindo a simulação dos espectros para se obter os parâmetros do Hamiltoniano de EPR, indicando que a complexação ocorreu entre o íon VO²⁺ e os biocarvões estudados (FIGURA 37).

Também com relação a complexação com íon vanadila, os biocarvões do bagaço de cana foram menos eficientes como ligantes, o mesmo ocorreu anteriormente com relação ao íon Cu²⁺ de forma mais acentuada.

FIGURA 77-ESPECTROS DE EPR EXPERIMENTAIS (LINHA SÓLIDA) E SIMULADOS (LINHA TRACEJADA) DAS AMOSTRAS DE BIOCARVÕES COMPLEXADAS COM ÍONS VO^{2+}



FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: AC-Acácia negra; CA-Bagaço de cana-de-açúcar; CE-capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

Os parâmetros de EPR obtidos dos espectros simulados para os complexos formados são apresentados na TABELA 7. De acordo com estudos anteriores, para os complexos octaédricos distorcidos, ou piramidais de base quadrada, em simetria C_{4v} , o comportamento esperado é que o valor de g_{\parallel} seja menor que g_{\perp} e o valor de A_{\parallel} maior que o valor de A_{\perp} (DE LIMA et al., 2010; THAKER; BARVALIA, 2013). Logo, sugere-se esse tipo de simetria, C_{4v} , para os complexos formados.

TABELA 7-PARÂMETROS DE EPR PARA OS OS COMPLEXOS OBTIDOS USANDO O ÍON VO^{2+} COM OS BIOCÁRVÕES

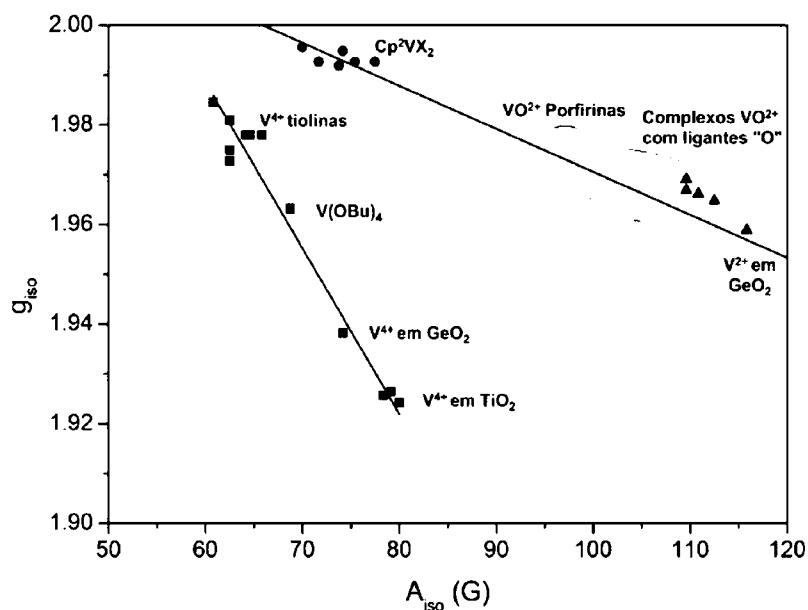
Complexos	A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1})	A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1})	A_{iso} (10^{-4} cm^{-1})	A_{iso} (G)	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_{iso}
BCA1VO	175	65	101,6	111,0	1,932	1,980	1,96
BCA3VO	175	65	101,6	111,0	1,935	1,975	1,96
BAC1VO	171	65	100,3	110,2	1,935	1,980	1,97
BAC2VO	174	69	104,0	113,6	1,935	1,975	1,96
BAC3VO	175	69	104,3	114,0	1,937	1,975	1,96
BCE1VO	171	65	100,3	110,2	1,935	1,980	1,97
BCE2VO	175	65	101,6	111,0	1,935	1,974	1,96
BCE3VO	175	66	102,3	111,8	1,935	1,975	1,96

FONTE: A autora (2018)

LEGENDA: AC-Acácia negra; CA-Bagaço de cana-de-açúcar; CE-capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3).

Os valores dos parâmetros A_{iso} e g_{iso} são utilizados para prever o ambiente químico em torno do íon vanadila. (MOORHEAD & SUTIN (1966); MCPHAIL & GOODMAN (1987). Utilizando-se os valores de A_{iso} e g_{iso} , deste trabalho (Tabela 7), o V do oxidação vanadilo teria quatro átomos de oxigênio como ligantes equatoriais (FIGURA 38). Essas ligações no plano são suficientemente fortes para aproximar os ligantes equatoriais e enfraquecer a ligação axial (STAINSACK *et al.*, 2003).

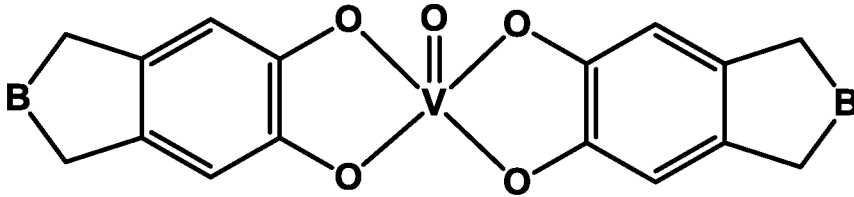
FIGURA 80-CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE A_{ISO} E G_{ISO} E O AMBIENTE LIGANTE DO VANÁDIO (IV). LINHA MAIS INCLINADA E A ESQUERDA, COMPLEXOS TD OU OH, LINHA



FONTE: Angelo (2014).

Segundo Reeder & Rieger (1971), ligações desse tipo são muito eficazes devido ao efeito de ressonância e da grande quantidade de hidroxilas dos grupos fenólicos, principalmente em funções catecol, capazes de quelar íons VO²⁺ em simetria C_{4v}. Esse parece ser o caso dos complexos formados. Quanto aos complexos BCA1VO e BCA3VO os ligantes equatoriais parecem ser ácidos duros mais fortes, talvez de hidroxilas ligadas a estruturas alifáticas. Assim, sugere-se que os demais complexos formados para todos os biocarvões BAC e BCE, independente do processo de pirólise, teriam o tipo de estrutura observada na FIGURA 39.

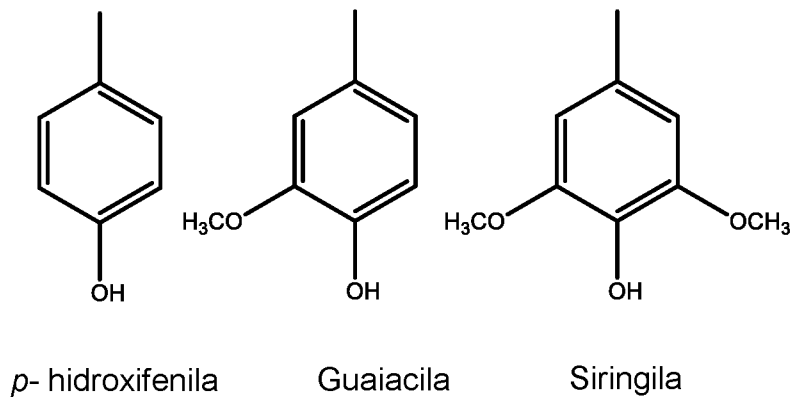
FIGURA 83-UMA DAS POSSÍVEIS ESTRUTURA PROPOSTA PARA OS COMPLEXOS COM O ÍON VANADILO FORMADOS



FONTE: A autora (2017).

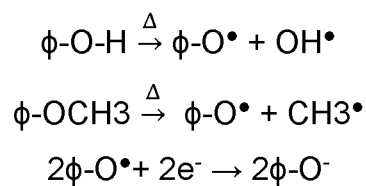
Os catecolatos do complexo acima seriam formados durante a pirólise por degradação da lignina, cujas principais unidades aromáticas são apresentadas na FIGURA 40.

FIGURA 85-PRINCIPAIS UNIDADES AROMÁTICAS PRESENTES NA MOLÉCULA DE LIGNINA



FONTE: Budziak; Maia; Mangrich (2004).

Inicialmente, com o aquecimento seriam produzidos radicais livres orgânicos, que depois seriam reduzidos a fenolatos:

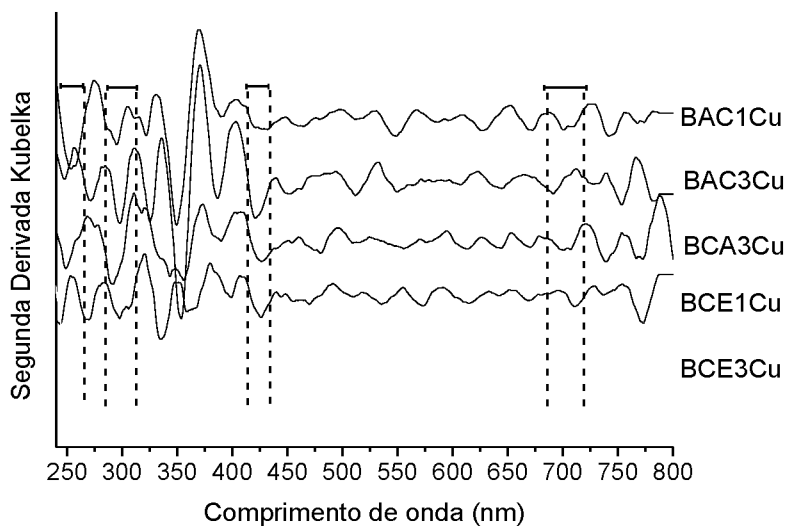


Os complexos BCA1VO e BCA3VO teriam estruturas diferentes, envolvendo resíduos de açúcares das estruturas dos seus respectivos biocarvão.

5.12 REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL PARA OS COMPLEXOS

As FIGURAS 41 e 42 mostram os espectros de DRUV-Vis no modo de segunda derivada e como função de Kubelka-Munk, obtidos para os biocarvões complexados com os íons Cu^{2+} e VO^{2+} respectivamente. Nos espectros das amostras de biocarvão complexadas com cobre pode-se observar na região de 242,5 a 255,3 nm, absorções de alta energia que estão relacionadas com as transições intraligantes (LL) ($n \rightarrow \pi$) e 292,3 a 305,1 ($n \rightarrow \pi^*$) referentes aos grupos cromóforos C=N, C=C (transições totalmente permitidas pelas regras de seleção (Laporte e spin)). (SHRIVER & ATKINS, 2008).

FIGURA 88-ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DOS BIOCARVÕES E SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS COM OS ÍONS Cu^{2+}



FONTE: A autora (2018).

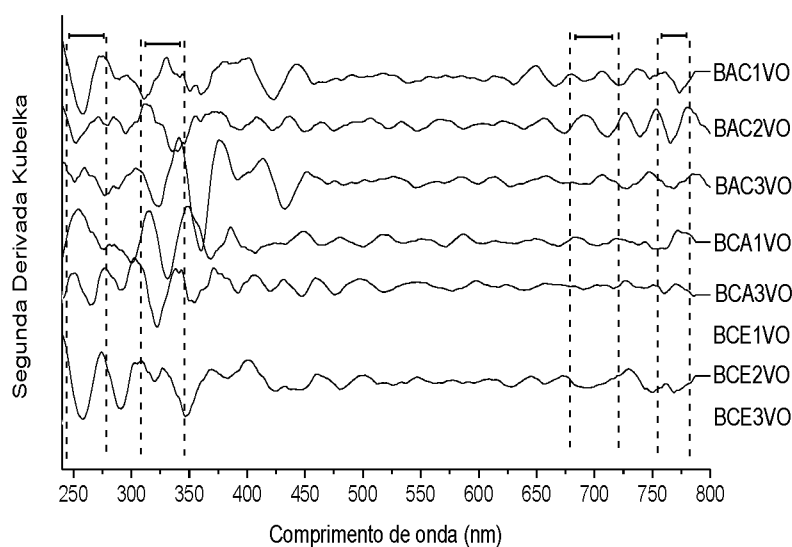
LEGENDA: AC- Acácia negra; CA- Bagaço de cana-de-açúcar; CE- capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3).

Também na FIGURA 41, as bandas que aparecem na região ultravioleta / visível (260-450 nm) são comumente relacionadas às transições dentro da estrutura do ligante, transferência de carga do ligante para metal (TCLM), $\pi \rightarrow d\pi$ e as de menor intensidade, na região do visível, são atribuídas as transições, d-p, ou p-d, que são permitidas por Laporte e Spin. (ANGELO, 2014; TABBI et al., 1997). Estas transições podem ser

observadas na região de 421,2 a 426,4 nm. Com respeito à transição d-d, esta é atribuída a inflexões na região de 698,3 a 709,9 nm correspondentes à transição ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$. (LEONES et al., 2015).

Com relação às amostras complexadas com os íons VO^{2+} (FIGURA 40) foi possível observar transições como ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ (312 a 337 nm), ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (692 a 717 nm) e ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ (757 a 774 nm). Estas transições são características para a simetria C_{4v} , proposta para os complexos aqui estudados. (DE LIMA et al., 2010).

FIGURA 91-- ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DOS BIOCARVÕES E SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS COM OS ÍONS VO^{2+}



FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: AC-Acácia negra; CA-Bagaço de cana-de-açúcar; CE-capim elefante. Biocarvões produzidos pelos diferentes processos (1) Forno Tubular; (2) Forno rotativo; (3) Mufla Industrial (BAC1, BCA1, BCE1, BAC2, BCA2, BCE2, BAC3, BCA3 E BCE3)

5.13 CARACTERIZAÇÕES DO SOLO

A classificação textural do solo utilizado para o experimento de acordo com os valores obtidos (TABELA 8) é de solo Franco-Argilo-Arenoso segundo triângulo textural. (FONTES E FONTES, 1992). Com relação ao pH, trata-se de um solo ácido.

TABELA 8-CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO SOLO ANTES DO PLANTIO E APLICAÇÃO DOS BIOCARVÕES, DA CAMADA 0-5 CM. CURITIBA-PR. 2017

pH CaCl₂	pH SMP	Al	H⁺+Al	K	Ca	Mg	SB
5,1	5,4	0	7,8	0,4	9	4,2	14
cmol _c dm ⁻³							
P	C	CTC	V	m	Areia	Silte	Argila
mg dm ⁻³	g dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	(%)			g kg ⁻¹	
30,7	23,4	22	64	2	625	163	213

FONTE: A autora (2018).

Com relação as características químicas do solo coletados em diferentes períodos (TABELA 9), pode-se observar que tanto o solo das parcelas da testemunha como as dos tratamentos tiveram cerca de pH 5, semelhante ao pH obtido antes da aplicação dos biocarvões (TABELA 8) havendo apenas um pequeno decréscimo na última coleta. Isso mostra que para esse caso não houve alteração mesmo o pH do biocarvão BCE sendo cerca de 9,3. E para o tratamento BAC já não era esperada alteração uma vez que o pH do biocarvão BAC é cerca de 4,6.

Os biocarvões também não apresentaram influência com relação aos teores de C e N adicionados ao solo quando aplicados. Houve uma tendência dos teores de C em ambos tratamentos BAC e BCE se manterem no solo com pouca variação ao longo das coletas, com relação as testemunhas apesar dos valores serem próximos. Já os teores de N se mantiveram praticamente constantes.

Observou-se uma redução da concentração do K após a 2^a e 3^a coleta tanto na testemunha como nos tratamentos, o que pode estar atribuído a utilização dessas espécies, consideradas nutrientes para as plantas, em consequência do crescimento da cultura. Já o P e o Al aumentaram na última coleta havendo mais disponibilidade nos solos tanto em ambos tratamentos como nas testemunhas.

Através das concentrações obtidas de NO_3^- , notou-se uma tendência que as parcelas tratadas com BCE reduziram essa espécie com o tempo em relação aos demais tratamentos.

É válido ressaltar que a translocação do biocarvão dentro do perfil do solo e em sistemas de água também pode ser um processo relevante que contribui para explicar a perda de biocarvão no solo, não possibilitando avaliar o efeito do tratamento. (HOCKADAY et al., 2006). Outra possibilidade de não conseguir verificar alterações com a aplicação de biocarvão a solos seria a dosagem aplicada. Estudos mostraram que doses maiores de biocarvão diminuem a volatilização da amônia ou lixiviação de N total. (MANDAL et al., 2018; YUAN; TAN; HUANG, 2018).

Há ainda estudos que relatam a necessidade de várias aplicações ou até mesmo que efeitos são vistos apenas a medida que o biocarvão envelhece no solo. (MAIA; MADARI; NOVOTNY, 2011)

TABELA 9 - ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DOS TRATAMENTOS NO SOLOS APÓS APLICAÇÃO DOS BIOCARVÕES EM TRÊS DIFERENTES DIAS DE COLETA: 1ª (26/07/2017), 2ª (06/10/2017) E 3ª (17/11/2017). CAMADA 0-5 CM

Tratamento		T			BAC			BCE		
Coleta		1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª
pH CaCl ₂		5,0±0,0	4,9±0,0	4,8±0,0	5,1±0,0	4,9±0,0	4,8±0,0	5,1±0,0	4,9±0,0	4,8±0,2
pH SMP		5,4±0,0	5,3±0,0	5,0±0,0	5,5±0,0	5,2±0,0	5,1±0,1	5,4±0,0	5,4±0,0	5,1±0,2
Al	cmol _c dm ⁻³	0,3±0,0	0,2±0,1	0,6±0,2	0,2±0,1	0,2±0,1	0,4±0,1	0,2±0,0	0,2±0,0	0,4±0,2
K	cmol _c dm ⁻³	46,3±7,8	41,7±1,4	20,5±4,0	47,2±12,9	38,7±12,7	19,6±3,0	45,9±12,0	37±6,0	23,4±9,5
Ca	cmol _c dm ⁻³	3,9±0,5	3,0±0,1	3,5±0,4	4,10±1,0	3,23±0,0	3,71±0,3	3,24±0,3	3,28±0,4	3,64±0,5
Mg	cmol _c dm ⁻³	1,5±0,2	1,2±0,1	1,2±0,1	1,4±0,2	1,3±0,1	1,3±0,1	1,2±0,1	1,3±0,1	1,2±0,2
P	mg dm ⁻³	37,3±3,7	34,2±2,2	56,7±1,4	32,5±5,2	33,2±7,4	42,4±0,9	33,2±7,6	26,6±12,6	60,0±8,8
C	(%)	3,6±0,2	3,3±0,0	3,2±0,2	3,4±0,1	3,4±0,1	3,4±0,1	3,5±0,1	3,3±0,1	3,3±0,1
N	(%)	0,3±0,0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,3±0,0
NH ₄ ⁺	mg L ⁻¹	6,2±3,6	5,0±2,9	1,6±0,2	4,2±3,8	2,1±0,1	1,9±0,0	6,5±3,8	4,1±3,7	1,7±0,1
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	0,7±0,2	1,5±0,9	0,3±0,2	0,5±0,2	1,2±0,6	0,2±0,1	1,0±0,4	0,6±0,2	0,4±0,1

FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: T=testemunha, BAC=biocarvão de acácia e BCE=biocarvão de capim elefante.

Com relação a massa seca coletada no final do cultivo da aveia, não houve diferença tão significativa entre os valores da parcela testemunha e da parcela com o tratamento do biocarvão da casca esgotada da acácia (BAC) tendo em vista o considerável desvio com relação as médias para ambas. Entretanto, notou-se que as parcelas tratadas com biocarvão de capim elefante (BCE) produziu cerca de 1.100 Kg ha⁻¹ a mais de massa seca quando comparada à testemunha (TABELA 10).

TABELA 10 - MASSA SECA OBTIDA APÓS COLETA DA AVEIA

Tratamento	Massa seca (Kg ha⁻¹)
T	4.999 ± 424
BAC	5.620 ± 537
BCE	6.101 ± 367

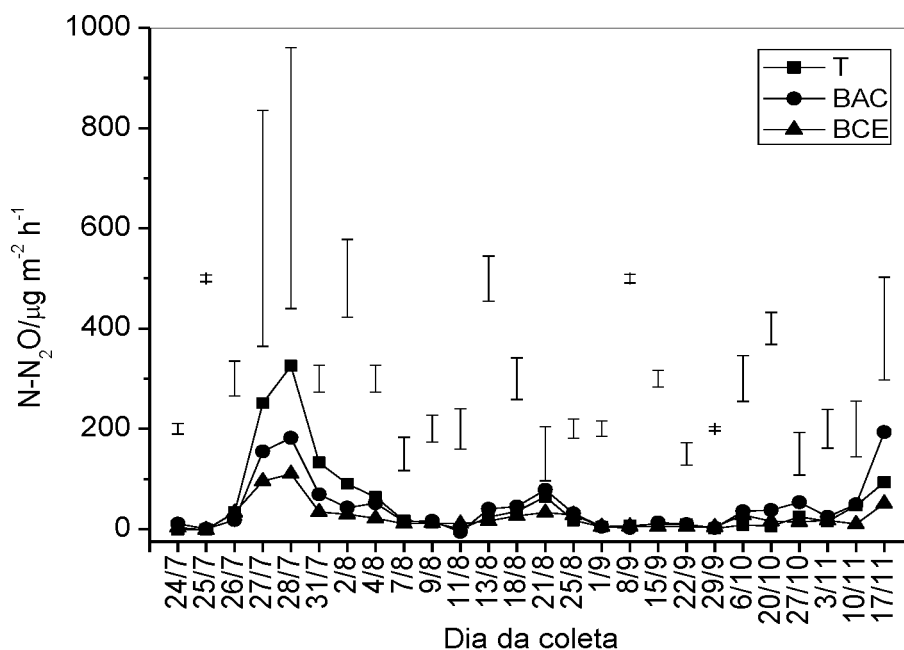
FONTE: A autora (2018)

LEGENDA: T=testemunha, BAC=biocarvão de acácia e BCE=biocarvão de capim elefante.

5.14 EMISSÕES DE N₂O

Foi possível observar através da FIGURA 43 que o pico de emissão de N₂O, em consequência da adubação nitrogenada de base, ocorreu no quinto dia após o plantio, sendo que os tratamentos BAC e BCE tiveram menores taxas de emissão, 182 e 110 $\mu\text{g m}^2 \text{h}^{-1}$ respectivamente, quando comparado com a testemunha, 325 $\mu\text{g m}^2 \text{h}^{-1}$. Ou seja, o tratamento com biocarvão de capim elefante (BCE) se destacou mais na redução das emissões. Entretanto não houve diferença entre os tratamentos e a testemunha estatisticamente.

FIGURA 94-FLUXO DE ÓXIDO NITROSO (N₂O) APÓS APLICAÇÃO DA ADUBAÇÃO NITROGENADA DE COBERTURA NO PLANTIO DA AVEIA PRETA. BARRAS VERTICAIS REPRESENTAM A DIFERENÇA MÍNIMA SIGNIFICATIVA



FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: T=testemunha, BAC=biocarvão de acácia e BCE=biocarvão de capim elefante.

Já de acordo com a emissão acumulada de N-N₂O calculada, que se trata da taxa de emissão correspondente a todo período analisado (24/07/17 a 17/11/17) (TABELA 11) verificou-se que o biocarvão BAC provocou aumento das emissões de N₂O enquanto que o biocarvão BCE diminuiu as emissões com relação a testemunha. Entretanto estatisticamente também não houve diferença entre esses

dois tratamentos, o que provavelmente pode estar associado ao pequeno número de unidades experimentais.

TABELA 11-EMISSÃO ACUMULADA DE N-N₂O DO PLANTIO DE AVEIA PRETA. CURITIBA-PR, 2017.

Tratamentos	Emissão acumulada N-N ₂ O (mg m ⁻²)
T	84,0 ^a
BAC	103,2 ^a
BCE	51,3 ^a

FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: T=testemunha, BAC=biocarvão de acácia e BCE=biocarvão de capim elefante.

NOTA: ^a: Não diferem significativamente entre os tratamentos e médias pelo Teste de Tukey (p < 0,1).

A produção de N₂O está associada aos processos de transformação do N, dentre eles os principais produtores desse gás estão os processos de nitrificação e desnitrificação. Como observado anteriormente, a concentração de uma das espécies envolvidas nesse processo NO₃⁻ (TABELA 10), teve uma tendência de diminuir ao longo das coletas nas parcelas com o biocarvão BCE enquanto que com o BAC houve um pequeno aumento. Isso justificaria em parte o comportamento nos fluxos de emissão acumulada. Assim, acredita-se que o biocarvão estaria atuando como um agente redutor dessa espécie no solo.

De acordo com estudo realizado por Chen et al., (2018) também foi observada redução nas emissões de N₂O ligada à diminuição de nitrato no meio ao se aplicar biocarvão. Essa redução foi atribuída ao efeito redox de substâncias presentes no biocarvão como estruturas aromáticas contendo quinonas e fenóis que são fontes de elétrons para bactérias desnitrificantes. Da mesma forma Cayuela et al., (2013) já haviam atribuído essa função ao biocarvão do termo inglês conhecido como “*electron shuttle*” ou seja, um transportador de elétrons para microrganismos.

Wu et al., (2018) realizaram a aplicação de biocarvões de espiga de milho e polpa de azeitona (pH 8,5 e 9,2 respectivamente) a solo ácido e arenoso em experimentos de incubação. Devido a diferença entre pH atribuíram o efeito de calagem como causa na alteração da estequiometria dos produtos dos processos de nitrificação e desnitrificação, determinante para reduzir emissões de N₂O ao solo principalmente na fase final do experimento na qual as concentrações de nitrato

foram menores. Já para esse trabalho não foi possível atribuir a redução a tais características tendo em vista que os biocarvões aplicados não causaram alterações no pH nem no teor de C no solo.

Outros estudos propõem que as reduções de N_2O com a aplicação de biocarvão sejam mediadas por fenômenos de interação múltipla, como imobilização microbiana de N, sorção eletrostática ou não de NH_4^+ e NO_3^- , melhora na retenção de água do solo, além de efeitos do pH. (LONE et al., 2015; NELISSEN et al., 2014). Além disso, a melhora que o biocarvão traz para a aeração do solo através da sua natureza porosa ou sua agregação ao longo do tempo, disponibiliza mais oxigênio e enzimas sensíveis a tal ambiente como a óxido nítrico redutase que pode levar a inibição de N_2O favorecendo a formação de N_2 , etapa determinante no final do processo de desnitrificação. (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

Logo, várias hipóteses têm sido discutidas e demonstrado a complexidade do entendimento dos possíveis mecanismos envolvidos do biocarvão atuando na redução das emissões de N_2O do solo. (CAYUELA et al., 2014). Apesar de não ser observada diferenças estatísticas entre os tratamentos com e sem o biocarvão, ainda assim eles apresentaram ter potencial para mitigar o gás do efeito estufa N_2O . Além disso, considera-se necessário estudos utilizando maiores quantidades de biocarvão bem como avalia-los a longo prazo.

6 CONCLUSÕES

Apesar de produzidos a uma mesma temperatura, os biocarvões do forno (3) apresentaram maior grau de degradação dos constituintes da biomassa, conseqüentemente produzindo compostos de considerável aromaticidade em virtude de características do processo.

Com o auxílio das técnicas de caracterização foi possível observar grupos funcionais presentes nas amostras como estruturas aromáticas além do comportamento de degradação dos constituintes celulose, hemicelulose e lignina para os biocarvões produzidos pelas diferentes biomassas e processos. Quanto aos radicais livres presentes, através da técnica de EPR, para todos os casos observou-se que há um aumento na quantidade de radicais uma vez que as biomassas são pirolisadas principalmente pelos processos (2) e (3), além de que o fator-g indicou que esses radicais anteriormente centrados próximos a átomos de oxigênio tendem a se tornar mistura com radicais também centrados próximos a átomos de carbono. Esse resultado condiz com as análises elementares uma vez que o teor de carbono aumentou e o de oxigênio diminuiu com a pirólise.

Os resultados de análise elementar também contribuíram para o entendimento do grau de carbonização dos processos de pirólise utilizados, sendo que os biocarvões obtidos pelo processo (1) foram os que mantiveram estruturas mais próximas das suas biomassas originais, ou seja, não tão pirolisadas. O que foi também observado quando verificado parâmetros obtidos do Raman com relação a diminuição do W_G . Além disso, também pode-se observar que há a presença de um certo grau de organização das estruturas presentes nos biocarvões, apesar da predominância da forma amorfa.

Com relação à capacidade de adsorção de contaminantes e a capacidade de agir como trocador de cátions, o estudo utilizando o azul de metileno revelou que os biocarvões de capim elefante e bagaço de cana foram capazes de remover maior quantidade do corante destacando-se o processo (3).

A escolha dos íons de Cu^{2+} e VO^{2+} como pontas de prova de EPR para o estudo dos sítios de complexação dos biocarvões preparados se baseou no fato de serem excelentes sondas paramagnéticas. Logo, através da técnica de EPR e

DRUV-Vis, foi possível verificar que houve a complexação com o íon cobre divalente (ácido de dureza intermediária de Pearson) apenas com os biocarvões BAC1Cu, BAC3Cu, BCE1Cu, BCE3Cu e BCA3Cu. Já com o íon vanadilo (ácido duro) ($\text{VO}(\text{O}_4)$) não ocorreu a complexação apenas com o biocarvão BCA2.

Os experimentos de aplicação dos biocarvões ao solo não apresentaram diferenças significativas no pH do solo bem como na concentração das espécies estudadas, com exceção do nitrato, havendo uma tendência de redução no decorrer do experimento das parcelas tratadas com biocarvão de capim elefante (BCE). Além disso notou-se que o biocarvão de capim elefante (BCE) reduziu as emissões de N_2O enquanto que o biocarvão de casca esgotada de acácia (BAC) provocou aumento com relação a testemunha, esse resultado de acordo com estudos anteriores pode estar relacionado a alteração do nitrato no solo devido a capacidade redutora do biocarvão. Entretanto estatisticamente não houve diferença significativa entre os tratamentos o que pode estar relacionado com o pequeno número de unidades experimentais e com a quantidade dos biocarvões aplicada no solo.

Portanto, os resultados demonstraram que o uso de resíduos de biomassas para produção de biocarvão a temperatura baixa ($350\text{ }^\circ\text{C}$), principalmente a de capim elefante, pode ser vista como uma estratégia de adaptação potencialmente eficaz que poderia contribuir não só apenas como adsorventes de espécies contaminantes e como material com capacidade de quelar íons, mas também como uma solução promissora para mitigar emissões de N_2O , gás do efeito estufa. Além de ser uma aplicação para toneladas de resíduos que são geradas anualmente em nosso país e que muitas vezes não tem utilidade para a unidade geradora, podendo causar diversos problemas ambientais quando não dispostos de forma adequada.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–23, 2014.
- AHMED, M. B. et al. Insight into biochar properties and its cost analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 76–86, 2016.
- AL-WABEL, M. I. et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.
- AMIN, F. R. et al. Biochar applications and modern techniques for characterization. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 5, p. 1457–1473, 2016.
- ANGELO, L. C. et al. Loading of VO^{2+} and Cu^{2+} to partially oxidized charcoal fines rejected from Brazilian metallurgical industry. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 2, p. 353–359, 2014.
- ANGELO, L. C. **Estudo de rotas de funcionalização de finos de carvão vegetal para desenvolvimento de condicionador orgânico de solos**. 141 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- ANITHA, C. et al. Spectroscopic studies and biological evaluation of some transition metal complexes of azo Schiff-base ligand derived from (1-phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazol-5-one) and 5-((4-chlorophenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzaldehyde. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 96, p. 493–500, 2012.
- BATISTA, E. et al. Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. **Scientific reports**, v. 8, n. June, p. 1–9, 2018.
- BEESELEY, L. et al. A review of biochars' potential role in the remediation,

revegetation and restoration of contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 12, p. 3269–3282, 2011.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399–403, 2004.

CARRIER, M. et al. 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**, v. 96, p. 24–32, 2012.

CAYUELA, M. L. et al. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 191, p. 5–16, 2014.

CELY, P. et al. Factors driving the carbon mineralization priming effect in a sandy loam soil amended with different types of biochar. **Solid Earth**, v. 5, n. 1, p. 585–594, 2014.

CHAN, J. M. et al. Acacia mearnsii industry overview: current status, key research and development issues. **Southern Forests**, v. 77, n. 1, p. 19–30, 2015.

CHEN, G. et al. Redox-active reactions in denitri fi cation provided by biochars pyrolyzed at different temperatures. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 1547–1556, 2018.

CHIA, C. H. et al. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 248–257, 2012.

DE CONTO, D. et al. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 153–160, 2016.

DE JESUS, J. H. F. et al. Evaluation of waste biomasses and their biochars for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 186–195, 2017.

DE LIMA, S. M. et al. A new oxovanadium(IV)-cucurbit[6]uril complex: Properties and potential for confined heterogeneous catalytic oxidation reactions. **Polyhedron**,

v. 29, n. 15, p. 3008–3013, 2010.

DEHKHODA, A. M.; ELLIS, N.; GYENGE, E. Effect of activated biochar porous structure on the capacitive deionization of NaCl and ZnCl₂ solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 217–228, 2016.

DEMIRBAS, A. Bio-fuels from agricultural residues. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 30, n. 2, p. 101–109, 2008.

DONG, X. et al. Mechanistic Investigation of Mercury Sorption by Brazilian Pepper Biochars of Different Pyrolytic Temperatures Based on X - ray Photoelectron Spectroscopy and Flow Calorimetry. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 12156–12164, 2013.

DOUMER, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015.

FENG, Z.; ZHU, L. Impact of biochar on soil N₂O emissions under different biochar-carbon/fertilizer-nitrogen ratios at a constant moisture condition on a silt loam soil. **Science of The Total Environment**, v. 584–585, p. 776–782, 2017.

FERREIRA, S. D. et al. Use of Biochar Produced from Elephant Grass by Pyrolysis in a Screw Reactor as a Soil Amendment. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1–12, 2018.

FRANÇA, A. A. de. **Aproveitamento das cinzas de cascas de arroz como matéria-prima para o preparo de carvão ativado e de fertilizantes minerais de silício e potássio**. 132 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

FRANCIOSO, O. et al. Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt *Pinus pinea* forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies. **Journal of Molecular Structure**, v. 994, n. 1–3, p. 155–162, 2011.

GHANI, W. A. W. A. K. et al. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, 2013.

GRASEL, F. S. et al. Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*). **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 4-14, 2017.

HOCKADAY, W. C. et al. Direct molecular evidence for the degradation and mobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral analysis of dissolved organic matter from a fire-impacted forest soil. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 4, p. 501–510, 2006.

IBGE. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?et=downloads>>. Acesso em: 31 jul. 2018.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. **Chemosphere**, v. 134, p. 232–240, 2015.

JIEN, S. H.; WANG, C. S. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. **Catena**, v. 110, p. 225–233, 2013.

JINDO, K. et al. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6613–6621, 2014.

JIRKA, S.; TOMLINSON, T. State of the Biochar Industry 2013 - A Survey of Commercial Activity in the Biochar Field. **International Biochar Initiative (IBI)**, p. 1–61, 2014.

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. John Wiley & Sons, Inc., 2007.

JOSEPH, S D. et al. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, n. iv, p. 501–515, 2010.

KALINKE, C. **Avaliação da potencialidade eletroanalítica de biochar, obtido em diferentes temperaturas, em eletrodos modificados para determinação de espécies de interesse**. 143 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

KRAUSE, H. et al. Biochar affects community composition of nitrous oxide reducers in a field experiment. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 119, p. 143–151, 2018.

LAWRINENKO, M.; LAIRD, D. A. Anion exchange capacity of biochar. **Green Chemistry**, v. 17, n. 9, p. 4628–4636, 2015.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: An Introduction**. In: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Londres: Earthscan, 2009

LENG, L. et al. Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. **Applied Surface Science**, v. 346, p. 223–231, 2015.

LEONES, R. et al. Ionic, paramagnetic and photophysical properties of a new biohybrid material incorporating copper perchlorate. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 76–81, 2015.

LIAO, S. et al. Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 15, p. 8581–8587, 2014.

LIMA, I. M.; MCALOON, A.; BOATENG, A. A. Activated carbon from broiler litter: Process description and cost of production. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 6, p. 568–572, 2008.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2008.

LONE, A. H. et al. Biochar for Sustainable Soil Health: A Review of Prospects and Concerns. **Pedosphere**, v. 25, n. 5, p. 639–653, 2015.

MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in Biochar Research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**, p. 53–58, 2011.

MANDAL, S. et al. The effect of biochar feedstock, pyrolysis temperature, and application rate on the reduction of ammonia volatilisation from biochar-amended soil. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 942–950, 2018.

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de acacia mearnsii. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

MANGRICH, A. S. et al. Improving the Water Holding Capacity of Soils of Northeast Brazil by Biochar Augmentation. **ACS Symposium Series**, v. 1206, p. 339–354, 2015.

MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. DE F.; NOVOTNY, E. H. Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, v. 47, n. 281, p. 48–52, 2011.

MARAFON, A. C. et al. **Uso da Biomassa para a Geração de Energia**. p. 1-28, 2016.

MARTINSEN, V. et al. pH effects of the addition of three biochars to acidic Indonesian mineral soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 61, n. 5, p. 821–834, 2015.

MENDONÇA, F. G. DE et al. Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment. **Bioresource Technology**, v. 246, n. July, p. 28–33, 2017.

MENEGOL, D. et al. Increased release of fermentable sugars from elephant grass by enzymatic hydrolysis in the presence of surfactants. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 1252–1256, 2014.

MEYER, S.; GLASER, B.; QUICKER, P. Technical, economical and climate related aspects of biochar production technologies: A literature review. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 22, p. 9473-9483, 2011.

MILLER JR, G. T. **Ciência ambiental**. Cengage learning, 2006.

NANDA, S. et al. Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 2, p. 201–235, 2016.

NASCIMENTO, R. J. DO; ARAÚJO, C. R. DE; MELO, E. DE A. Atividade antioxidante de extratos de resíduo agroindustrial de goiaba (*Psidium guajava* L.).

Alim. Nutr., v. 21, p. 209–216, 2010.

NELISSEN, V. et al. Effect of different biochar and fertilizer types on N₂O and NO emissions. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 70, p. 244–255, 2014.

NOVOTNY, E. H.; MARTIN-NETO, L. Effects of humidity and metal ions on the free radicals analysis of peat humus. **Geoderma**, v. 106, n. 3–4, p. 305–317, 2002.

OJEDA, G. et al. Are soil-water functions affected by biochar application? **Geoderma**, v. 249–250, p. 1–11, 2015.

PEARSON, G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PUGA, A. P. et al. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 86–93, 2015.

QAMBRANI, N. A. et al. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. November 2016, p. 255–273, 2017.

REHRAH, D. et al. Production and characterization of biochars from agricultural by-products for use in soil quality enhancement. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 301–309, 2014.

REZENDE, E. I. P. et al. Biocarvão (Biochar) e sequestro de carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 426–433, 2011.

ROCHA, M. S. R. DOS S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; DA CRUZ, A. J. G. Avaliação Do Potencial Energético De Resíduos Agroindustriais Provenientes De Diferentes Regiões Brasileiras. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 217–235, 2017.

RUTHERFORD, D. W. et al. Effect of formation conditions on biochars: Compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 693–701, 2012.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling,

process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.

SHENG, C. Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2316–2324, 2007.

SINGH, R. et al. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**, v. 98, p. 226–237, 2016.

SMITH, M. W. et al. Chemical and morphological evaluation of chars produced from primary biomass constituents: Cellulose, xylan, and lignin. **Biomass and Bioenergy**, v. 104, p. 17–35, 2017.

SOUZA, B. S.; MOREIRA, A. P. D.; TEIXEIRA, A. M. R. F. TG-FTIR coupling to monitor the pyrolysis products from agricultural residues. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 637–642, 2009.

SRINIVASAN, P. et al. A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 495–505, 2015.

STAINSACK, J. et al. Spectroscopic investigation of hard and soft metal binding sites in synthetic melanin. **Inorganica Chimica Acta**, v. 356, p. 243–248, 2003.

STREZOV, V.; EVANS, T. J.; HAYMAN, C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8394–8399, 2008.

SULIMAN, W. et al. Biomass and Bioenergy Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 37–48, 2016.

SUN, L.; WAN, S.; LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 406–413, 2013.

TABBI, G. et al. High Superoxide Dismutase Activity of a Novel , Intramolecularly Imidazolato-Bridged Asymmetric Dicopper (II) Species . Design , Synthesis , Structure , and Magnetism of Copper (II) Complexes with a Mixed Pyrazole - Imidazole Donor Set. **Inorganic Chemistry**, v. 1669, n. 6, p. 1168–1175, 1997.

TAN, X. et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70–85, 2015.

THAKER, B. T.; BARVALIA, R. S. Bidentate coordinating behaviour of chalcone based ligands towards oxocations: VO(IV) and Mo(V). **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 112, p. 101–109, 2013.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C. A química no efeito estufa. **Química e Sociedade**, n. 4, p. 10–14, 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.

TROY, S. M. et al. The impact of biochar addition on nutrient leaching and soil properties from tillage soil amended with pig manure. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 3, 2014.

TRUBETSKAYA, A. et al. Characterization of free radicals by electron spin resonance spectroscopy in biochars from pyrolysis at high heating rates and at high temperatures. **Biomass and Bioenergy**, v. 94, p. 117–129, 2016a.

TRUBETSKAYA, A. et al. Comparison of high temperature chars of wheat straw and rice husk with respect to chemistry, morphology and reactivity. **Biomass and Bioenergy**, v. 86, p. 76–87, 2016b.

UNIVERSIDADE DA CALIFÓRNIA. Disponível em: <<https://www.universityofcalifornia.edu/longform/what-you-need-know-about-food-waste-and-climate-change>>. Acesso em: 14 Mai. 2018.

VAN ZWIETEN, L. et al. An incubation study investigating the mechanisms that impact N₂O flux from soil following biochar application. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 191, p. 53–62, 2014.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704–717, 2017.

VERHEIJEN, F. et al. Biochar application to soils: a critical review of effects on soil properties, processes and functions. **JRC Scientific and technical Report**, p. 1-149, 2009.

WALKER JR, P. L.; MARSH, H. THE EFFECTS OF IMPREGNATION OF COAL BY ALKALI SALTS UPON CARBONIZATION PROPERTIES. **Fuel Processing Technology**, v. 2, p. 61–75, 1979.

WANG, H. et al. Slow pyrolysis polygeneration of bamboo (*Phyllostachys pubescens*): Product yield prediction and biochar formation mechanism. **Bioresource Technology**, v. 263, n. March, p. 444–449, 2018.

WANG, Y.; LIU, R. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 55–63, 2017.

WANG, Z. et al. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil. **Environmental Pollution**, v. 174, p. 289–296, 2013.

WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, 2015.

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

WINIWARTER, W. et al. Technical opportunities to reduce global anthropogenic emissions of nitrous oxide. **Environmental research letters**, v. 13, n. 1, p. 1-12, 2018.

WU, D. et al. Effect of biochar origin and soil pH on greenhouse gas emissions from sandy and clay soils. **Applied Soil Ecology**, v. 129, p. 121-127, 2018.

YUAN, S.; TAN, Z.; HUANG, Q. Migration and transformation mechanism of nitrogen in the biomass–biochar–plant transport process. **Renewable and Sustainable**

Energy Reviews, v. 85, p. 1–13, 2018.

ZHANG, H. et al. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 136–146, 2017.

ZHANG, L.; LIU, X. Nitrogen Transformations Associated with N₂O Emissions in Agricultural Soils. **Nitrogen in Agriculture - Updates**, 2018.

ANEXO 1 - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. **MATOS, T. T. S.**, SCHULTZ, J., KHAN, M., ZANOELO, E., MANGRICH, A. S., ARAÚJO, B. R., NAVICKIENE, S., ROMÃO, L. P. S. Using Magnetized (Fe_3O_4 / Biochar Nanocomposites) and Activated Biochar as Adsorbents to Remove Two Neuro-Active Pesticides from Waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.28, p.1975-1987, 2017. DOI: 10.21577/0103-5053.20170042
2. **MATOS, T. T. S.**, MANGRICH, A. S., BATISTA, E. M. C., SCHULTZ, J., FORNARI, M. R., WISNIEWSKI, A., CARREGOSA, I. S. C. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy as a tool for the characterization of biochar from Guava waste. **Journal of Soils and Sediments**. pp. 1-10. 2018. DOI: 10.1007/s11368-018-2048-6
3. BATISTA, E. M. C., SCHULTZ, J., **MATOS, T. T. S.**, FORNARI, M. R., FERREIRA, T. M., SZPOGANICZ, B., FREITAS, R. A., MANGRICH, A. S. Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. **Scientific Reports**, v. 8, n. 10677, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-28794-z

ANEXO 2 - PREMIAÇÃO

Premio IHSS Travel Award do congresso International Humic Substances Society (IHSS) 2018 com o trabalho "Upgrading from the lab to a pilot plant and an industrial bath process in the production of biochar from three types of Brazilian biomasses residues". 16-21 de setembro. Varna, Bulgária.

**ANEXO 3 – FOTOS DO EXPERIMENTO DO EFEITO DOS BIOCARVÕES
BCE E BAC NAS EMISSÕES DE N₂O DO SOLO**



