



Caracterização morfológica de *biochars* produzidos a partir de diferentes biomassas e temperaturas de pirólise ⁽¹⁾.

Rafaela Feola Conz ⁽²⁾; Thalita Fernanda Abbruzzini ⁽³⁾; Carlos Eduardo Pellegrino Cerri ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP Processo 2012/19332-0).

⁽²⁾ Mestranda em Solos e Nutrição de Plantas; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"; Piracicaba, SP; rafafc2@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Doutoranda em Solos e Nutrição de Plantas; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"; Piracicaba, SP; thalita.ufla@gmail.com; ⁽⁴⁾ Professor Associado; Departamento de Ciência do Solo; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"; Piracicaba, SP, cepcerri@usp.br

RESUMO: O *biochar* é um material rico em carbono e estudado com diferentes fins agrônômicos e/ou ambientais. No entanto, sua estrutura é afetada principalmente pela biomassa de origem e condições de pirólise. O objetivo do trabalho foi caracterizar morfológicamente *biochars* produzidos de diferentes biomassas e temperaturas de pirólise utilizando microscopia eletrônica de varredura. Selecionou-se a serragem (SR); palha de arroz (PA), palha de cana-de-açúcar (PC) e esterco de galinha (EG), submetidas a pirólise a 350°C, 450°C e 550°C. No *biochar* de PC, observa-se a preservação de vasos, estômatos e quitina de hifas fúngicas em superfície. No entanto, a 550°C há uma perda dessas estruturas e da rugosidade das partículas, bem como a formação de perfurações e rachaduras. Não houve grandes mudanças morfológicas no *biochar* de PA, provavelmente devido à sua grande concentração de sílica. No entanto, a maior temperatura parece causar coalescência de poros, aumentando a estrutura macroporosa. No *biochar* de SR observa-se macro e microporos em todas as temperaturas. Porém, as vesículas nos macroporos, indicam o derretimento da superfície na maior temperatura de pirólise. O *biochar* de EG apresenta uma estrutura complexa em temperaturas menores e perda por volatilização a 550°C. A estrutura do *biochar* varia com a biomassa original e temperatura de pirólise. Elementos de vaso, poros e rachaduras são importantes para a adsorção de líquidos-sólidos e constituem refúgios para a biota do solo. No entanto, altas temperaturas promovem deformações plásticas e destruição completa por volatilização, principalmente de *biochars* produzidos a partir de biomassa com alto teor de cinzas.

Termos de indexação: Carbono pirogênico, Resíduos orgânicos, Microscopia eletrônica de varredura.

INTRODUÇÃO

O *biochar* (BC) é um material rico em carbono (C) resultante da degradação térmica de biomassa,

vegetal ou animal, sob condições anóxicas, em um processo chamado pirólise. Na última década, a adição de BC ao solo tem sido estudada com diferentes objetivos, tais como: manejo de resíduos orgânicos; melhoria de atributos químicos e físicos do solo; mitigação das mudanças climáticas, produção de energia entre outros (Lehmann & Joseph, 2010).

Apesar do C ser seu maior constituinte, suas características físicas e estruturais finais são significativamente afetadas pela qualidade da matéria-prima e condições de pirólise (Brown et al., 2010). As condições de pirólise incluem a taxa de aquecimento, temperatura final, pressão, tempo de residência, pré-tratamento (secagem, ativação química etc), fluxo de inputs auxiliares (CO₂, O₂, vapores etc) e pós-tratamento (moagem, peneiramento, ativação etc). Embora todos esses parâmetros contribuam para a estrutura final do BC, a temperatura final de pirólise é considerada a mais importante com relação às mudanças físicas durante o processo de pirólise (Downie et al., 2010).

A estrutura macroporosa (poros de aproximadamente 1 mm de diâmetro) de BCs produzidos de biomassa vegetal herda a arquitetura da matéria-prima. A área superficial do BC depende majoritariamente da perda de massa durante a pirólise, dando origem a poros e rachaduras na estrutura do BC com os movimentos de contração e expansão do material (Crombie et al., 2013).

Devido a essas características, a adição de BC ao solo influencia propriedades físicas, como porosidade e densidade, além de ser potencialmente importante para o aumento da retenção de água no solo (Saarnio et al., 2013); sorção de metais pesados e substâncias orgânicas (Freddo et al. 2012); meio favorável para atividade microbiana (Lehmann et al., 2011); redução da perda de nutrientes por lixiviação (Angst et al., 2013) entre outros.

No entanto, a variação nas características físicas observadas em BCs produzidos a partir de diferentes matérias-primas e condições de pirólise implica que alguns serão mais efetivos que outros

para determinadas aplicações. Deste modo, torna-se importante a caracterização morfológica do BC anteriormente à sua aplicação ao solo.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a morfologia de BCs produzidos a partir de quatro matérias-primas diferentes submetidas a temperaturas crescentes de pirólise.

MATERIAL E MÉTODOS

Seleção e coleta das matérias-primas

Para a seleção das matérias-primas na produção de BC, considerou-se a quantidade produzida de determinados resíduos em diferentes setores, bem como o uso e destinação de resíduos da produção agrícola. Dessa forma, foram selecionadas quatro matérias-primas, a saber: 1) Serragem (SR); 2) Casca de arroz (CA), 3) Palha de cana-de-açúcar (PC) e 4) Esterco de galinha (EG).

A casca de arroz e o dejetos de galinha foram coletados em uma granja de aves de postura do Departamento de Genética da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP). A casca de arroz coletada é utilizada para forrar as instalações, porém foram coletadas antes de serem utilizadas para tal finalidade. O esterco de galinha foi coletado diretamente do material depositado no piso da instalação e é misturado à serragem semanalmente.

A serragem foi obtida no Laboratório de Propriedades Físicas e Processamento da Madeira da, do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP. Esse material é proveniente do manuseio de toras e placas de madeira de eucalipto. Finalmente, a palha de cana-de-açúcar foi coletada em uma área de cultivo de cana-de-açúcar localizada dentro de uma usina localizada em Piracicaba-SP. Foi selecionada uma área recém colhida e que, portanto, apresentava uma grande quantidade de palha acumulada na superfície do solo ($\approx 10 \text{ Mg ha}^{-1}$).

Condições de pirólise

Para a produção dos biochars foi realizada a pirólise lenta, com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$. As temperaturas finais de pirólise para cada uma das quatro matérias-primas foi de 350° C , 450° C e 550° C , totalizando a produção de 12 carvões diferentes. O processo foi iniciado com a ativação de resistências elétricas. As temperaturas finais de pirólise foram mantidas relativamente constantes ($\Delta \approx 20^\circ \text{ C}$) por 2 horas para garantir completa carbonização da biomassa original. Após o término do processo de pirólise, o aquecedores foram desligados e aguardou-se o esfriamento do reator para a retirada do material.

Exame morfológico dos biochars

A caracterização morfológica dos biochars produzidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da ESALQ/USP, utilizando o equipamento LEO 435VP. Anteriormente à análise da estrutura, as amostras foram fixadas em stubs de alumínio com esmalte incolor acrescido de grafite e recobertas com ouro pela técnica de *sputtering*, para garantir condutividade elétrica efetiva e produção de imagens de alta qualidade, utilizando o equipamento Sputter SCD 050 Baltec.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as imagens da superfície (a, c, e) e corte transversal (b, d, f) do biochar produzido a partir da palha de cana-de-açúcar.

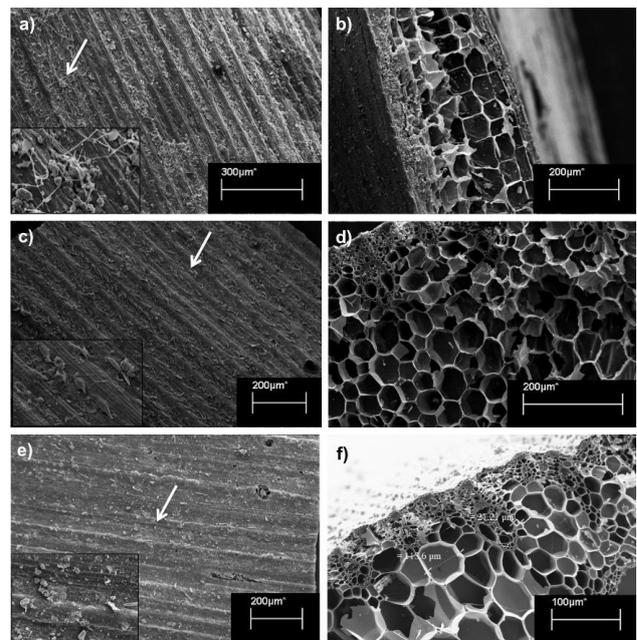


Figura 1 – Micrografia do biochar de palha de cana-de-açúcar produzido a 350° C (a, b); 450° C (c, d) e 550° C (e, f). As setas brancas indicam os detalhes em destaque no canto inferior esquerdo (a, c, e).

O produto final (biochar) guarda grande similaridade com a biomassa original, uma vez que pode-se observar elementos de vaso, estômatos preservados e quitina derivada de hifas fúngicas na superfície do carvão. Nas temperaturas de 350° C e 450° C observa-se preservação dessas estruturas, que podem servir como habitat favorável para microorganismos do solo. Na temperatura de 550° C , observa-se uma diminuição das estruturas herdadas do material vegetal original e menor presença de hifas fúngicas. Além disso, é claramente visível a diferença entre a rugosidade da epiderme externa

das partículas, com o aumento da temperatura de pirólise, bem como a formação de poros e rachaduras. As cavidades observadas nos cortes transversais podem ser usadas como um refúgio contra predadores e a presença de compostos condensáveis e formas de C lábil dentro dessas estruturas são fontes importantes de C e energia para a biota do solo.

Em relação ao biochar produzido a partir da palha de arroz (Figura 2), nota-se que, diferente do biochar de PC, não há presença de hifas fúngicas na superfície do material. No entanto, não há grandes mudanças morfológicas com aumento da temperatura (a,c,e). Apesar da aparência ligeiramente fraturada a 550 °C, a palha mantém seu formato natural, provavelmente devido à grande concentração de sílica dentro da epiderme externa em direção ao meio da estrutura da epiderme. No entanto, nos cortes transversais (b,d,f) nota-se que o aumento da temperatura parece causar coalescência de poros, o que pode levar a um aumento da estrutura macroporosa em relação aos poros menores (Downie et al., 2010).

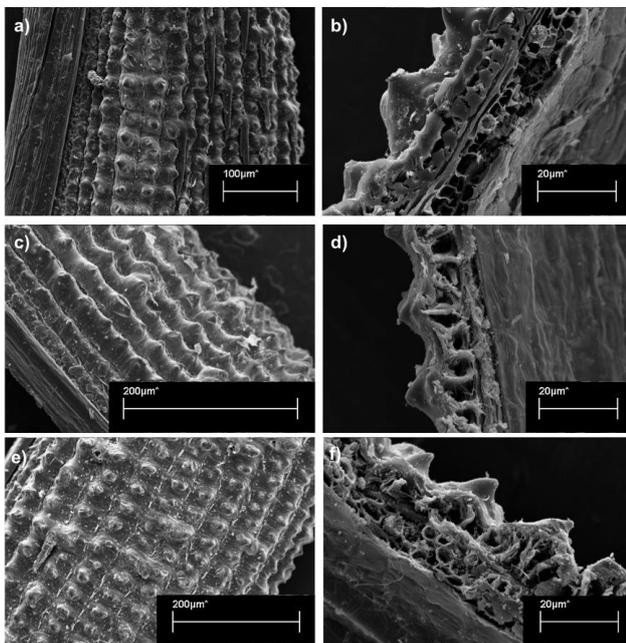


Figura 2 – Micrografia do biochar de palha de arroz produzido a 350 °C (a, b); 450 °C (c, d) e 550 °C (e, f).

A Figura 3 mostra as estruturas do biochar de serragem (SR) em diferentes temperaturas de pirólise. De maneira geral, pode-se observar homogeneidade do produto final, mostrando poros, fibras e células do parênquima axial em todas as temperaturas. Nas temperaturas de 450 °C (c) e 550 °C (e) pode-se observar obstruções em elementos

de vasos e, na última temperatura avaliada, a presença de vesículas dentro dos macroporos, indicadas na Figura 3f. Durante a pirólise de materiais ligno-celulósicos, os compostos voláteis são aquecidos e liberados, interagindo com a biomassa e promovendo o derretimento da superfície, bem como a formação de vesículas ou bolhas (Biangini et al., 2008). Deve-se ressaltar o tamanho dos poros presentes nesse material. Os macroporos (≈ 1 mm de diâmetro) desempenham um papel fundamental na retenção de água e processos de adsorção no solo (Ogawa et al., 2006; Yu et al., 2006), além de permitirem maior facilidade no crescimento de raízes no solo. Os microporos, como já mencionado, são um habitat favorável para micro-organismos, além de melhorar a aeração do solo (Downie et al., 2010).

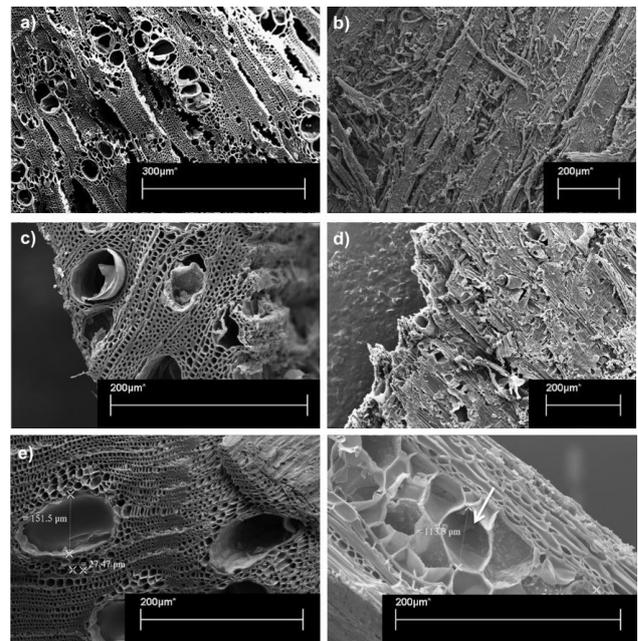


Figura 3 – Micrografia do biochar de serragem produzido a 350 °C (a, b); 450 °C (c, d) e 550 °C (e, f). A seta branca na Figura f indica a localização das vesículas no interior dos macroporos.

A análise das partículas de biochar de esterco de galinha (Figura 4), mostra a sua heterogeneidade e estrutura amorfa complexa, o que deve-se principalmente ao alto teor de cinzas desse material, fator que contribui significativamente para a perda de estrutura e propriedades termoplásticas durante a pirólise (Downie et al., 2010).

Pode-se observar algumas estruturas de material vegetal provenientes da serragem incorporada semanalmente ao esterco. No entanto, nota-se que na maior temperatura de pirólise (550 °C) ocorre a permanência dessas estruturas vegetais mais

recalcitrantes em relação à própria biomassa de origem animal, de maneira que o aumento da temperatura promoveu a destruição completa da estrutura por volatilização.

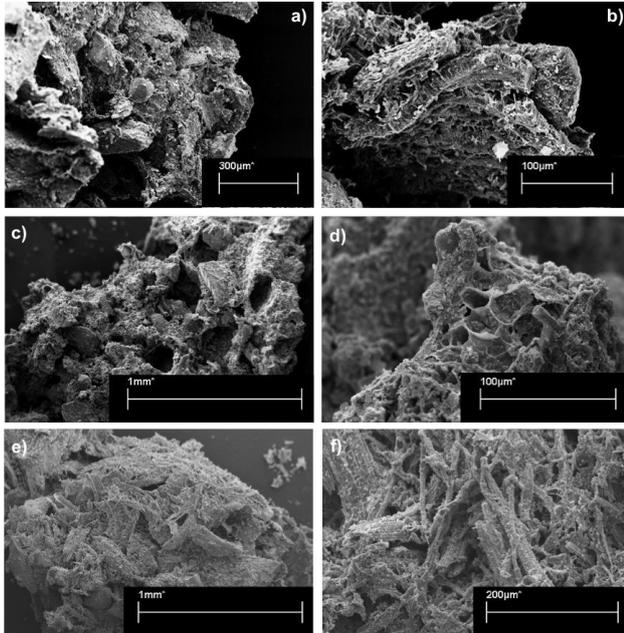


Figura 4 – Micrografia do biochar de esterco de galinha produzido a 350 °C (a, b); 450 °C (c, d) e 550 °C (e, f).

CONCLUSÕES

A estrutura final do biochar varia de acordo com a matéria-prima e temperatura de pirólise.

De maneira geral, biochars produzidos a partir de biomassa vegetal herdaram a arquitetura do material de origem de maneira mais marcante que *biochar* produzido a partir de biomassa animal.

O aumento da temperatura de pirólise promove aumento da complexidade estrutural dos *biochars*. A preservação de elementos de vasos e formação de poros e rachaduras com o aumento da temperatura apresentam um papel importante nos processos de adsorção e líquidos e sólidos no solo, além de serem potenciais refúgios para a microbiota do solo. No entanto, altas temperaturas promovem deformações plásticas e perda de estrutura por derretimento e volatilização, principalmente quando produzidos a partir de matérias-primas com alto teor de cinzas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Francisco A.O. Tanaka pelo treinamento no MEV, disponibilização do equipamento e auxílio na interpretação das imagens. À FAPESP pelo recurso financeiro concedido para realização do

estudo. À Fundação AGRISUS pelo auxílio financeiro para participação no XXXV CBCS.

REFERÊNCIAS

ANGST, T.E.; PATTERSON, C.J.; REAY, D.S.; ANDERSON, P.; PESHKUR, T.A.; SOHI, S.P., 2013. Biochar Diminishes Nitrous Oxide and Nitrate Leaching from Diverse Nutrient Sources. *Journal of Environmental Quality*, 42:672–682, 2013.

BIAGINI, E.; NARDUCCI, P.; TOGNOTTI, L. Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization. *Fuel*, 87:177–86, 2008.

BROWN, R. Biochar Production Technology. In: LEHMANN, J., JOSEPH, S. (ed.). *Biochar for Environmental Management*. Earthscan Publications Ltd, 2009, p. 301-312.

CROMBIE, K.; ONDREJ, M.; SARAN, S.P.; PETER, B.; ANDREW, C. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Global Change Biology Bioenergy*. 5:122–131, 2013.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. In: LEHMANN, J., JOSEPH, S. (ed.). *Biochar for Environmental Management*. Earthscan Publications Ltd, 2009, p. 301-312.

FREDDO, A.; CAI, C.; REID, B.J. Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar. *Environmental Pollution*, 171:18–24, 2012.

LEHMANN, J., JOSEPH, S. (ed.). *Biochar for Environmental Management*. Earthscan Publications Ltd, 416p.

LEHMANN, J.; RILLIG, M.C.; THIES, J.; MASIELLO, C.A.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota: A review. *Soil Biology Biochemistry*, 43:1812-1836, 2011.

OGAWA, M.; OKIMORI, Y.; TAKAHASHI, F. Carbon sequestration by carbonization of biomass and forestation: Three case studies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11:421–436, 2006.

SAARNIO, S.; HEIMONEN, K.; KETTUNEN, R. Biochar addition indirectly affects N₂O emissions via soil moisture and plant N uptake. *Soil Biology Biochemistry*, 58:99–106, 2013.

YU, X.Y.; YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 8545–8550, 2006.

