

ANÁLISE ESPECTRAL POR FTIR E ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DE BIOCARVÕES COMERCIAIS

Data de aceite: 03/07/2023

Franciele de Souza Rocha

Estudante de graduação em Engenharia Florestal (UFRRJ)

Danielle França de Oliveira Torchia

Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo (UFRRJ)

Kimberly Christina Marques da Silva

Estudante de Licenciatura em Ciências Agrícolas (UFRRJ)

Ayhessa Cristina Santos de Lima

Estudante de graduação em Agronomia (UFRRJ)

Tadeu Augusto Van Tol de Castro

Doutorando do Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo (UFRRJ)

Andrés Calderín García

Professor do Departamento de Solos (UFRRJ)

agrícola e, ao mesmo tempo, reduzir os impactos de produção sobre os recursos naturais. A qualidade do biocarvão está relacionada ao tipo de material de origem e ao tipo de processo de pirólise adotado, da mesma forma que a sua composição química e estrutural. O objetivo deste trabalho foi realizar uma caracterização dos grupos funcionais de quatro tipos de biocarvão comerciais (B1, B2, B3 e B4) através da técnica de FTIR e Quimiométrica. Um espectrômetro FTIR VERTEX 70/70v (Bruker Corporation, Alemanha) foi utilizado para gerar espectros de comprimentos de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} e as análises quimiométricas foram realizadas através do Unscrambler X 10.4 Package software (Camo Software AS, Inc. Oslo, Norway). Como resultado, todos os quatro tipos de biocarvão tiveram um pico forte na banda de 1600 cm^{-1} referentes aos grupos funcionais carbonílicos (C=O) e alcenos (C=C), mas não tão evidente para B1 e B2. A região de 2500 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} refere-se à presença de grupos C-O, o que reforça a presença dos grupos carboxílicos. Foi realizada uma análise de componentes principais (PCA), a qual comprovou forte correlação em termos de composição estrutural entre o B3 e B4, demonstrando assim a semelhança da

RESUMO: O Biocarvão é uma tecnologia eficiente e sustentável, capaz de contribuir na solução de um dos maiores desafios da agricultura brasileira, aumentar a produção

composição estrutural. B1 e B2 não tiveram uma correlação na PCA e como observado nos espectros de FTIR, não tiveram um comportamento parecido.

PALAVRAS-CHAVE: biocarvão, caracterização estrutural, FTIR, produção sustentável.

SPECTRAL ANALYSIS BY FTIR AND CHEMOMETRIC ANALYSIS OF COMMERCIAL BIOCHARS

ABSTRACT: Biochar is an efficient and sustainable technology, capable of contributing to the solution of one of the biggest challenges of Brazilian agriculture, Increase agricultural production and at the same time reduce the impacts of this production on natural resources. The quality of biochar is related to the type of source material and type of pyrolysis process when adopting, as well as its chemical and structural composition. The objective of this work was to characterize the commercial groups of four types of biochar (B1, B2, B3 and B4) through the FTIR and Chemometric technique. A VERTEX 70/70v FTIR spectrometer (Bruker Corporation, Germany) was used to generate wavelengths between 400 and 4000 cm^{-1} and as chemometric measurements performed using the Unscramb X 10.4 Package software (Camo Software AS, Oslo, Norway). As a result, all samples had a strong peak in the 1600 cm^{-1} band resulting in carbonyl (C=O) and alkene (C=C) functional groups, but not so evident for B1 and B2. The region from 2500 cm^{-1} to 3200 cm^{-1} refers to the presence of C-O groups, which reinforces the presence of carboxylic groups. A principal component analysis (PCA) was performed, which proves the strength of the structural composition terms B3 and B4, thus demonstrating the similarity of the structural composition. B1 and B2 did not have a distinct appearance in PCA and, as observed in FTIR, did not have a similar behavior.

KEYWORDS: biochar, FTIR, structural characterization, sustainable production.

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos maiores desafios do setor agropecuário brasileiro é manter o crescimento da produção e, ao mesmo tempo, reduzir os impactos dessa produção sobre os recursos naturais (SAMBUICHI et al., 2012), e isso vem sendo cada vez mais necessário uma vez que o Brasil é um dos líderes mundiais em agricultura (BOLFE et al., 2017). O setor agropecuário brasileiro, que representa cerca de 27% do PIB, vem avançando em termos ambientais devido a evolução tecnológica, que tem contribuído para o desenvolvimento de sistemas produtivos mais sustentáveis, baseados numa agricultura mais conservacionista, na agricultura de baixo carbono e em sistemas integracionistas (como Integração-lavoura-pecuária) (VIEIRA FILHO et al., 2019) e de insumos agrícolas com caráter mais sustentável. Indo nesse viés, o biocarvão surge como um grande potencial insumo agrícola de caráter sustentável.

O termo biocarvão ou biochar foi proposto a partir de estudos de “Terra Preta de Índio (TPI)”, que são solos antropogênicos formados através de anos de atividade antrópica e deposição de material carbonizado ao solo, localizados em algumas porções da região Amazônica, com elevada fertilidade, altos índices de pH, atividade biológica (JÚNIOR et al., 2022), alta capacidade de troca catiônica (TRAZZI et al., 2018), e o biocarvão é um material

com elevada capacidade adsorviva e absorviva, rico em carbono orgânico (50 a 90%), é constituído de elementos químicos como cálcio, potássio e magnésio, elementos que são vitais a nutrição vegetal (JÚNIOR et al., 2012).

Quando aplicado ao solo, o Biocarvão melhora vários aspectos físicos, químicos e biológicos dos solos, como por exemplo aumento da CTC do solo, aumento do conteúdo de carbono orgânico do solo, aumento na retenção de água do solo, aumento no valor de pH do solo, provimento de refúgio para a microbiota nos microporos do biocarvão e entre outros. De acordo com o trabalho de Trazzi et al. (2018), o uso do biocarvão na agricultura tem proporcionado aumentos significativos na produtividade agrícola, cerca de 10%, porém, foi observado que a variabilidade no incremento de produtividade foi grande, entre -28% a 39%.

O tipo de matéria prima utilizada (animal, vegetal, biossólido), bem como o tipo de degradação térmica (pirólise) adotado afetam a qualidade do biocarvão. A fim de entender melhor os seus efeitos no solo e como isso pode influenciar o crescimento e desenvolvimento de culturas agro-florestais, pesquisas a respeito de suas propriedades químicas e físicas vem ganhando notoriedade. Em relação às propriedades químicas, a composição estrutural e química do biocarvão é bastante relativa, sendo particular para cada tipo de biocarvão.

Durante a pirólise, diversos eventos ocorrem na área externa do biocarvão e em sua superfície porosa como quebra de ligações químicas e rearranjos, produzindo dessa forma, grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas, aldeídos, amênina, cetona, nitro e éster, os quais possuem a capacidade de participar na doação e recebimento de elétrons (JÚNIOR et al., 2022). Diante disso, foi utilizado a técnica de análise espectral por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análise quimiométrica, em biocarvões comerciais, a fim de quantificar a presença de grupos funcionais na superfície de quatro tipos de biocarvões comerciais (B1, B2, B3, e B4).

MATERIAL E MÉTODOS

Os espectros de FTIR foram obtidos na região do número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} , coletando 32 varreduras em cada medida. Para isso, um espectrômetro FTIR VERTEX 70/70v (Bruker Corporation, Alemanha) foi acoplado a um dispositivo de refração total atenuado de diamante de platina (ATR), consistindo de um disco diamantado que funciona como um refletor interno. Os materiais foram colocados no cristal ATR para gravar o espectro. Como um espectro branco, os espectros de ar registro foi usado antes de cada análise. Coleção de espectros e a gravação foi realizada usando o software OPUS-Bruker. As análises quimiométricas foram realizadas através Unscrambler X 10.4 Package software (Camo Software AS. Inc. Oslo, Norway) (GARCÍA et al., 2016).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR dos diversos biocarvões comerciais estão ilustrados na Figura 1. Em todos biocarvões nota-se uma banda forte na região de $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ referente à presença de grupos C=C e C=O, entretanto, essa banda é menos evidente em B1 e B2. Os grupos C=O no biocarvão mostra a presença de carboxilas, grupos carbonila e cetonas. A banda presente na região de $\sim 2500 - 3200\text{ cm}^{-1}$ refere à presença de grupos C-O, o que reforça a presença dos grupos carboxílicos (FASCIO e LOPES, 2004). A forte banda característica dealcenos (C=C) mostra que com o processo de degradação térmica elementos como O e H podem ter sido perdidos, conferindo aos biocarvões maior recalcitrância e menor presença de grupos funcionais em sua superfície (TORCHIA et al., 2020).

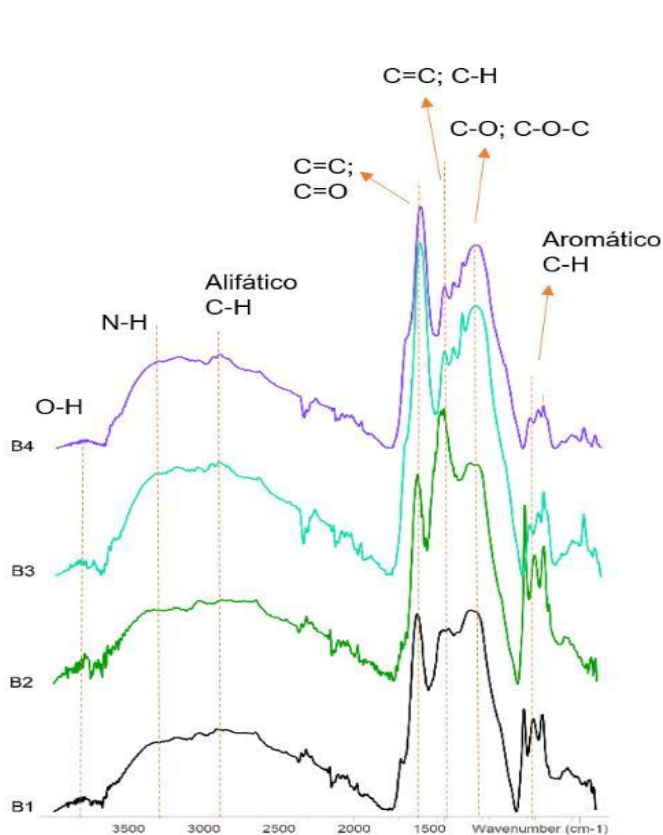


Figura 1 – Espectros de FTIR de diferentes biocarvões comerciais.

A banda larga presente na faixa de $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ é atribuída às vibrações de alongamento O-H e N-H (VERRILLO et al. 2022). Nota-se uma intensidade menor desta banda em B1 e B2, o que infere numa presença menor de grupos -OH e -NH pertencentes a carboxilas ou amidas nesses biocarvões. Grupos C-H, pertencentes à fragmentos CH_3

(~2900 cm^{-1}) foram mais fortes intensos em B3 e B4. A menor intensidade dos grupos alifáticos nos biocarvões B3 e B4 pode estar relacionada com a biomassa de origem ou também com a temperatura em que foram produzidos, podendo ter sido mais amena em comparação aos demais, o que preservaria mais os grupamentos funcionalizados. Em contrapartida, biocarvões produzidos em temperatura mais elevadas tendem a apresentar características estruturais mais aromáticas, o que estaria relacionada com a produção de B1 e B2 (TORCHIA et al., 2020).

A Figura 2 mostra a análise de componentes principais (PCA) (96% da variância explicada total). Verifica-se que B3 e B4 possuem características estruturais semelhantes, os quais estão agrupados na parte positiva da PC-1 (90% da variância explicada).

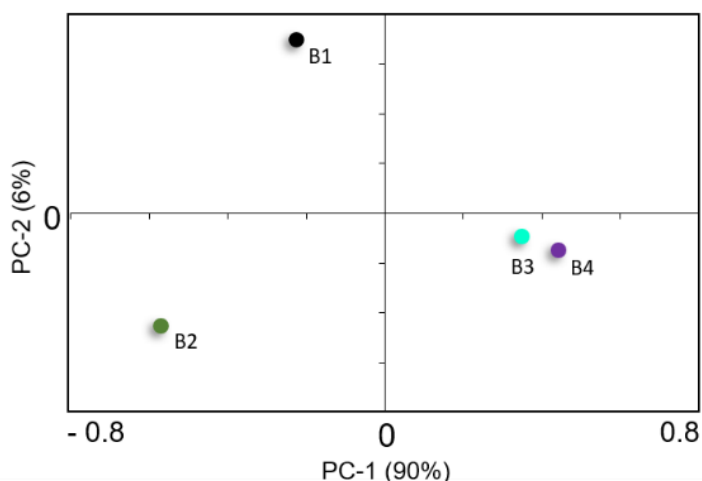


Figura 2 – Análise de PCA dos espectros de RMN de biocarvões comerciais.

Essa semelhança se dá pela presença da banda referente aos grupos C=C e C=O, que é apresentada de forma mais intensa nesses biocarvões. B1 e B2 estão agrupados em valores negativos da PC-1, entretanto não possuem características espectrais tão semelhantes quanto B3 e B4 possuem.

CONCLUSÕES

As maiores bandas dos espectros de FTIR dos quatro tipos de biocarvão, ocuparam a região entre 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , região representada pelos grupos alcenos (C=C), carbonila (C=O) e C=C, C-H, respectivamente. B1, B3 e B4 tiveram bandas mais intensas em 1600 cm^{-1} , que se refere aos grupos funcionais C=C e C=O, enquanto que o B2 foi em 1500 cm^{-1} referente aos grupos funcionais C=C e C-H. O B4 e B3 apresentaram

características de grupos funcionais semelhantes e se diferenciam do B1 e B2. B1 e B2 também são diferentes entre si como demonstrado na PCA, ambos não tiveram correlação igual o B3 e B4. Biocarvões comerciais podem apresentar características estruturais diferentes, o que pode influenciar na sua aplicabilidade.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Química Biológica do solo, ao PPGA-CS e à UFRRJ. Também agradecemos às agências de fomento CAPES, FAPERJ e CNPQ pela disponibilização de recursos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BOLFE, E.L. et al. MATOPIBA: análise do uso da terra e a produção agrícola. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 18, 2017, Santos. **Anais...** Santos: Inpe, 2017.

FASCIO, M. et al. Flow chart for infrared spectra interpretation of organic compounds. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

JÚNIOR, C.D.C. et al. Uso agrícola e florestal do biochar: estado da arte e futuras pesquisas. **Research, Society and Development**, Vargem Grande Paulista, v. 11, n. 2, e55711225999-e55711225999, 2022.

TORCHIA, D.F.O. et al. Production and characterization of biochar obtained from different biomass and pyrolysis temperature. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 39, p. 415-427, 2021.

TRAZZI, P.A. et al. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 28, p. 875-887, 2018.

VIEIRA FILHO, J.E.R. et al. **Diagnóstico e desafios da agricultura brasileira**. Rio de Janeiro: IPEA, 2019. 340 p.

VERRILLO, M. et al. Valorisation of lignins from energy crops and agro-industrial byproducts as antioxidant and antibacterial materials. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 102, n. 7, 2022.