

ANÁLISE ESTRUTURAL DE BIOCHARS COMERCIAIS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RMN E ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

Data de aceite: 03/07/2023

Kimberly Christina Marques da Silva

Estudante de Licenciatura em Ciências
Agrícolas (UFRRJ)

Danielle França de Oliveira Torchia

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

Franciele de Souza Rocha

Estudante de graduação em Engenharia
Florestal (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)

o fornecimento de informações a respeito das diferentes composições químicas dos biocarvões que permite caracterizar grupos de compostos (CP/MAS ^{13}C NMR) por meio de tecnologias que possibilitam identificar características estruturais como alifaticidade e aromaticidade, os quais geram as propriedades de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade. Assim, objetivou-se verificar as diferenças químicas relacionadas à característica estrutural de biocarvões comerciais. Foram selecionados 4 biocarvões (B1, B2, B3 e B4) e realizada análise espectroscópica de ^{13}C RMN. Os resultados indicaram a presença de carbonos aromáticos na região de ~ 121 ppm e uma menor intensidade nos carbonos alifáticos na região de ~ 36 ppm, entretanto, ressalta-se que B2 tem características diferenciadas dos demais, pois evidencia a presença de domínio hidrofílico nas estruturas alifáticas na região de ~ 80 ppm. Dessa forma, verificou-se que os biocarvões comerciais apresentam algumas características estruturais diferentes, as quais podem influenciar na sua aplicabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: alifaticidade, aromaticidade, ressonância magnética nuclear

RESUMO: O uso do biocarvão vem sendo avaliado como alternativa para amplificar melhorias na qualidade e fertilidade do solo. Portanto, é necessário

STRUCTURAL ANALYSIS OF COMMERCIAL BIOCHARS THROUGH NMR TECHNIQUE AND CHEMIMETRIC ANALYSIS

ABSTRACT: The use of biochar has been evaluated as an alternative to amplify improvements in soil quality and fertility. Therefore, it is necessary to provide information about the different chemical compositions of biochars, which allows characterizing groups of compounds (CP/MAS ^{13}C NMR) through technologies that make it possible to identify structural characteristics such as aliphaticity and aromaticity, which generate hydrophobicity properties. and hydrophilicity. Thus, the objective was to verify the chemical differences related to the structural characteristic of commercial biochars. Four biochars (B1, B2, B3 and B4) were selected and ^{13}C NMR spectroscopic analysis was performed. The results indicated the presence of aromatic carbons in the region of ~ 121 ppm and a lower intensity in the aliphatic carbons in the region of ~ 36 ppm, however, it is emphasized that B2 has different characteristics from the others, as it shows the presence of a hydrophilic domain in the structures aliphatic in the region of ~ 80 ppm. Thus, it was found that commercial biochars have some different structural characteristics, which may influence their applicability.

KEYWORDS: aliphaticity, aromaticity, , nuclear magnetic resonance

INTRODUÇÃO

O biocarvão é um material orgânico rico em carbono e minerais e destaca-se por seu teor de carbono recalcitrante e aumento a porosidade, isto é, fornece melhorias químicas e físicas devido às propriedades hidrofílicas, hidrofóbicas, ácidas ou básicas quando adicionado ao solo, principalmente pelo aumento da área de superfície específica, que proporciona o aumento da capacidade de troca catiônicas e adsorção de nutrientes (ATKINSON et al., 2010). Sendo um material versátil devido a variedade de biomassa, é um produto sólido produzido através de variações de decomposição térmica (pirólise), ou seja, degradação termoquímica em condições de baixa concentração ou ausência de oxigênio em elevadas temperaturas (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

Os solos tropicais são profundamente intemperizados e de baixa fertilidade, que se encontram a todo momento em processos contínuos de construção, sendo dependente da matéria orgânica para o fornecimento de nutrientes primordiais que viabiliza o favorecimento sustentável e o gerenciamento de fontes de energias para os organismos que trazem benefícios para o solo, como algas, fungos e bactérias. Portanto, o biocarvão desempenha um papel fundamental para essas finalidades, sendo capaz de modular atributos de eficiência nutricional físicas, químicas e biológicas do solo, principalmente solos arenosos, pouco argilosos e degradados (UCHIMIYA et al., 2010).

Nas últimas décadas, o aumento por contaminação química na produção agrícola trouxeram preocupações ambientais, afetando a área de vegetação, ar, água, fauna e conseqüentemente a saúde pública (FERRARI, 1985). Em contrapartida, o biocarvão apresenta características fundamentais, dentre as finalidades para retenção de calor do solo, adsorção de poluentes orgânicos, atua contra ações erosivas que contribui para

retenção de água do solo e estimula o desenvolvimento das raízes. Além disso, permite mitigar as ações antrópicas, pela redução dos efeitos de gases do efeito estufa (GEE) e reformular tecnologias mais sustentáveis. Desta forma, o presente trabalho visa identificar os tipos de carbono presentes em quatro diferentes biocarvões comerciais e identificar as propriedades geradas por esses grupos, as quais irão definir as funções no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

A análise de CP-MAS ^{13}C RMN foi realizada usando um instrumento Bruker AVANCE II NMR de 400 MHz equipado com uma sonda MAS estreita de 4 mm e operando em um ^{13}C sequência de ressonância de 100 a 163 MHz. As amostras foram colocadas em um rotor (suporte de amostra) de dióxido de zircônio (ZrO_2) com caps Kel-F a uma frequência de rotação de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram selecionados através da coleta de 3000 pontos de dados para um número fixo de varreduras em um tempo de captura de 34 ms com um atraso de reciclagem de 5s. Os espectros foram tratados através do Software ACD/Labs 2020.1.1. 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 ^{13}C NMR (Figura 1) mostraram padrão espectral e estrutural semelhante entre os biochars. O pico na região de ~ 121 ppm indica a presença predominante de grupos de carbono aromáticos, relacionados com a condensação das estruturas aromáticas no processo de carbonização (GARCÍA et al., 2019). Com aumento térmico há uma indução da desidratação e degradação seletiva de estruturas de carboidratos e proteínas, o que proporciona uma adição de constituintes aromáticos que foram formados recentemente (GARCÍA et al. 2016).

Há em menor intensidade a presença de grupos $\text{C}_{\text{Aliphatic}}\text{-H,R}$ caracterizado pelo sinal na região de ~ 36 ppm. O pico presente na região de ~ 164 ppm indica a presença do grupo CCOOH-H,R , mais evidente em B1. B2, B3 e B4 também apresentaram picos nessa região, entretanto em menor intensidade. A baixa intensidade mostra que houve intensa descarboxilação, resultando na remoção de grupos funcionais carboxílicos (FREGOLENTE et al., 2021). O pico na região de ~ 205 ppm indica a presença de grupos carbonílicos (GARCÍA et al., 2019).

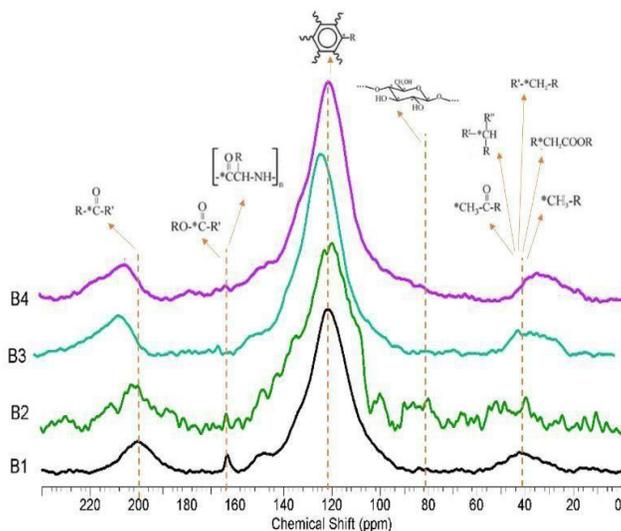


Figura 1. Espectros de RMN de diferentes biocarvões comerciais.

Na PCA (Figura 2) verifica-se que os biochars estudados se dividem em dois grupos, um na parte positiva da PC-1 (B1 e B2) e outro na parte negativa da PC-1 (B3 e B4). Pode-se inferir que a semelhança de B3 e B4 se dá pela forte presença do pico na região aromática, o qual também é evidenciada em maior intensidade em B1 e em menor intensidade em B2. As características espectrais de B2 foram diferentes dos demais, motivo pelo qual ele se encontra isolado na a valores positivos da PC-1, podendo estar relacionado com o pico presente na região de ~200 ppm, o qual corresponde a presença de grupos C=O e também a região de ~80 ppm, que representa estruturas alifáticas alifáticas oxigenadas (GARCÍA, 2019).

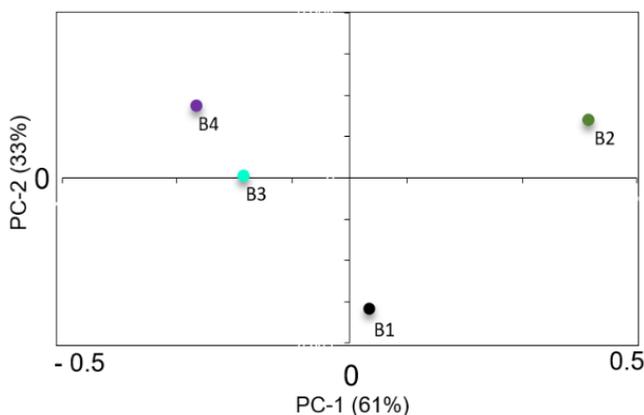


Figura 2. Análise de componentes principais dos espectros de RNM de diferentes biocarvões comerciais.

Na análise de MCR (Figura 3) foi possível identificar os dois domínios (hidrofílico e hidrofóbico) nos espectros de RMN dos biocarvões estudados. O domínio hidrofílico corresponde à presença de carbonos alifáticos funcionalizados, mais evidente em B2, e carboxílicos, evidenciados em B1 e B2, que é responsável pela propriedade de hidrofiliicidade. O domínio hidrofóbico corresponde à presença de estruturas aromáticas, principalmente anéis aromáticos, o que gera a propriedade de hidrofobicidade (TORCHIA et al., 2020; GARCÍA et al., 2016). Diante disso, é possível verificar que a presença de grupos diferentes nos biocarvões estudados conferiu a eles propriedades também diferentes. Essas propriedades geradas irão definir as funções desses materiais quando inseridos ao solo, ou seja, irão estabelecer a aplicabilidade.

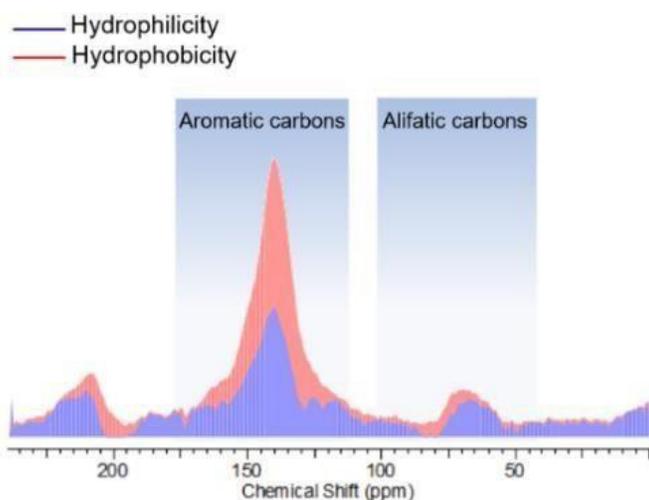


Figura 3. Presença de domínios hidrofílicos e hidrofóbicos através da análise de MCR.

CONCLUSÕES

A técnica de RMN e análises quimiométricas mostraram-se ferramentas eficientes para ser usada na caracterização dos grupos (C-alifáticos, C- aromáticos, carboxilas, carbonilas). Todos os biochars apresentaram pico intenso na região aromática, entretanto, B2 com menor intensidade. Houve uma predominância de grupos alifáticos e carbonila no B2 e, em intensidades menores, nos outros biocarvões.

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

ATKINSON, C.J.; FITZGERALD, J.D.; HIPPS, N.A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant and Soil**, v. 337, n. 1-2, p. 1–18, 2010.

FERRARI, A. **Agrotóxico: a praga a dominação**. Porto Alegre: Mercado Aberto, 1986. p. 110-112.

FREGOLENTE, L.G. et al. Insights on Molecular Characteristics of Hydrochars by ¹³C-NMR and Off-Line TMAH-GC/MS and Assessment of Their Potential Use as Plant Growth Promoters. **Molecules**, v. 26, 2021.

GARCÍA, A.C. et al. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants. **Scientific Reports**, v. 6, n. 20798, 2016.

GARCÍA, A.C. et al. Revisão Sobre a Relação Estrutura-Função das Substâncias Húmicas e a sua Regulação do Metabolismo Oxidativo em Plantas. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 3, 2019.

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

UCHIMIYA, M. et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: roles of natural organic matter. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 935–40, 2010.