

XII



**Encontro Brasileiro de Substâncias
Húmicas e Matéria Orgânica Natural**

Matéria orgânica e suas multifuncionalidades

16 a 20 de outubro de 2017 / Sinop / MT

Livro de Resumos

Editor – Etelvino Henrique Novotny



Determinação da área superficial específica de carvões por ressonância magnética nuclear em baixo campo (relaxometria)

Etelvino Henrique Novotny¹, Catarina Mendes Rebello², Juliana S. Sette de Oliveira³, Dalila Araújo Lopes⁴

⁽¹⁾ Pesquisador; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; etelvino.novotny@embrapa.br; ⁽²⁾ Estudante; UniRio; Rio de Janeiro, RJ; catarina_khoury@hotmail.com; ⁽³⁾ Estudante; PUC-Rio; Rio de Janeiro, RJ; juliana.sette@yahoo.com.br;

⁽⁴⁾ Estudante; UFRRJ; Rio de Janeiro, RJ; dalilaraujo09@hotmail.com

Resumo

A área superficial específica (ASE) de material carbonizado, tal como carvões e biocarvões, é um importante parâmetro relacionado com diversos processos ambientais, tais como adsorção, retenção de água e atividade microbiana. Sua determinação é morosa, onerosa e um desafio metodológico. Diante disso propõem-se a determinação da área superficial específica de carvões utilizando a ressonância magnética nuclear em baixo campo (relaxometria) e regressão multivariada por mínimos quadrados mínimos parciais. Obteve-se um excelente modelo preditivo, sendo possível determinar de forma exata e precisa a ASE em questão de minutos (máximo 5 min).

Palavras Chave: Biocarvão, C pirogênico, Relaxometria, porosidade, área superficial específica, PLS.

Introdução

A ASE e o volume dos poros de materiais carbonizados são propriedades críticas em muitos processos ambientais, incluindo a adsorção de compostos orgânicos; catálise; capacidade de retenção de água; atividade microbiana etc (Brewer et al., 2014; Sigmund et al., 2017) e seu conhecimento é fundamental para compreender e prever alguns dos efeitos da adição de biocarvão (carvão para uso agrícola) aos solos. Tanto que se recomenda a determinação da ASE pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET) pelo *European Biochar Certificate* (EBC, 2015) e pelas diretrizes analíticas da *International Biochar Initiative* (IBI, 2015). Porém, a caracterização precisa da estrutura porosa e da distribuição dos tamanhos dos poros em biocarvão é um grande desafio por que: essas propriedades variam em pelo menos cinco ordens de magnitude, de sub-nanométricos a poros de dezenas de micrometros; e não existe uma técnica única capaz de medir o volume dos poros precisamente em todo esse intervalo, e, como resultado, a caracterização efetiva da porosidade de biocarvão tem sido infrutífera e apresenta sérias dificuldades experimentais (Brewer et al., 2014).

Além disso, os métodos disponíveis são morosos e de alto custo e a degasificação, necessária para alguns desses métodos (e.g. BET), requer o aquecimento da amostra, que pode resultar na volatilização de compostos orgânicos, e assim alterar a porosidade do material (Sigmund et al., 2017). Devido à importância desses parâmetros, as dificuldades experimentais e o longo tempo e elevado custo envolvidos nessas determinações, urge o



desenvolvimento de metodologias alternativas para sua determinação. Nesse sentido, a relaxometria por RMN de prótons (^1H) é uma ferramenta com grande potencial, visto que tem sido usado há décadas na prospecção de petróleo (Dunn et al., 2002); na predição de propriedades físico-químicas de fluidos complexos (Prestes et al., 2007; Ramos et al., 2009); e na avaliação de fluidos saturantes em meios porosos (Jaeger et al., 2009), modelo em que o biocarvão se enquadra perfeitamente.

Materiais e métodos

Utilizou-se vinte e uma amostras de carvão, sendo cinco delas de ossos suínos, cujas ASEs foram determinadas pelo método BET - Brunauer, Emmett, Teller (adsorção multimolecular de CO_2). Essas amostras foram saturadas com água (~ 15 h) e centrifugadas até o equilíbrio (2 h de centrifugação) em tubos específicos com filtro (Spin Filter). Utilizou-se doze velocidades angulares resultando em tensões médias de 7; 10; 14; 20; 28; 40; 55; 91; 142; 195; 219; 271 kPa. O tempo de relaxação transversal (T_2) dos ^1H da água foi determinado a 45°C em um espectrômetro SpecFit (Fine Instrument Technology) de 0,3 T (15 MHz para o ^1H) usando uma sonda de 50 mm. As medidas de T_2 foram realizadas utilizando a sequência de pulsos CPMG com seis tempos entre ecos ($\tau_e = 194; 386; 770; 1538; 3074$ e $6146 \mu\text{s}$), 5100 ecos e tempo de espera de reciclagem de 10 s. O tempo total de cada experimento variou de 40 s (4 transientes, $\tau_e = 194 \mu\text{s}$; em baixas tensões) a 28 min (40 transientes, $\tau_e = 6146 \mu\text{s}$; nas maiores tensões). Com as doze tensões e seis tempos entre ecos realizou-se 72 experimentos para cada amostra.

Para os modelos preditivos da ASE foi utilizado o método de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) com validação cruzada completa. Visando modelos parcimoniosos (com apenas uma variável latente), efetuou-se o pré-processamento dos decaimentos (ecos pares) utilizando a técnica de correção ortogonal do sinal (OSC) utilizando também apenas uma componente. Calculou-se as figuras de mérito de calibração multivariada para a seleção das melhores condições experimentais (velocidade angular e tempo entre ecos), quando os modelos eram estatisticamente equivalentes selecionou-se as condições experimentais mais convenientes, ou seja, menor velocidade radial, visando a longevidade da centrífuga e maior conteúdo de água retida nas amostras, resultando em sinal mais intenso e por conseguinte necessitando menor número de transientes.

Resultados e discussões

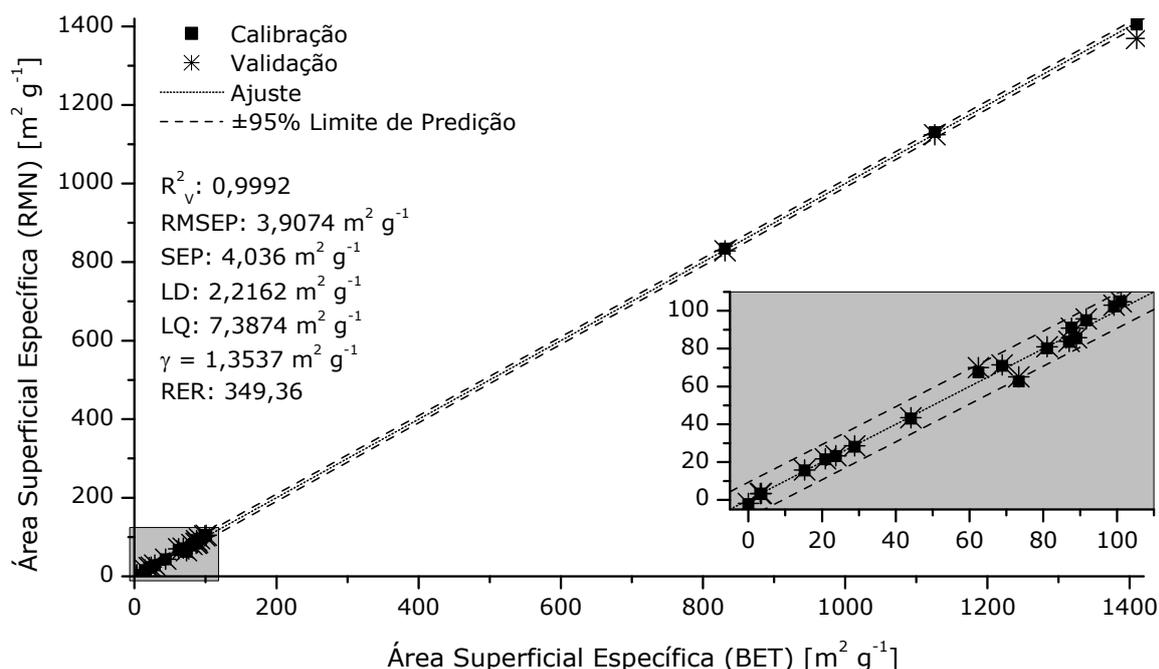
A maioria dos carvões apresentou ASE entre 0 e $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 1), sendo que três amostras tiveram valores entre 800 e $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De todas as combinações possíveis, a que resultou em melhores modelos e maior conveniência experimental (menor velocidade radial) foi a tensão de 28 kPa



(2000 RPM; força centrífuga relativa de 635 g) com $\tau_e = 194 \mu\text{s}$. Nessas condições o tempo total dos experimentos variou de 40 s a 5 min, com média geral ($n = 21$) de 2 min e 15 s. Mesmo com o tempo de preparo das amostras, com a centrifugação de 2 h, o tempo total de análise é drasticamente reduzido.

Obteve-se um excelente modelo preditivo, exato (baixo RMSEP); preciso (baixo SEP); com excelente sensibilidade analítica (γ), possibilitando distinguir amostras com ASE muito próximas; e com limites de detecção e quantificação muito inferiores aos valores corriqueiros para biocarvões. E o RER (amplitude de variação dos dados de referência) é 20 vezes superior ao desejável ($\text{RER} \geq 15$) para quantificação (Liu et al., 2010).

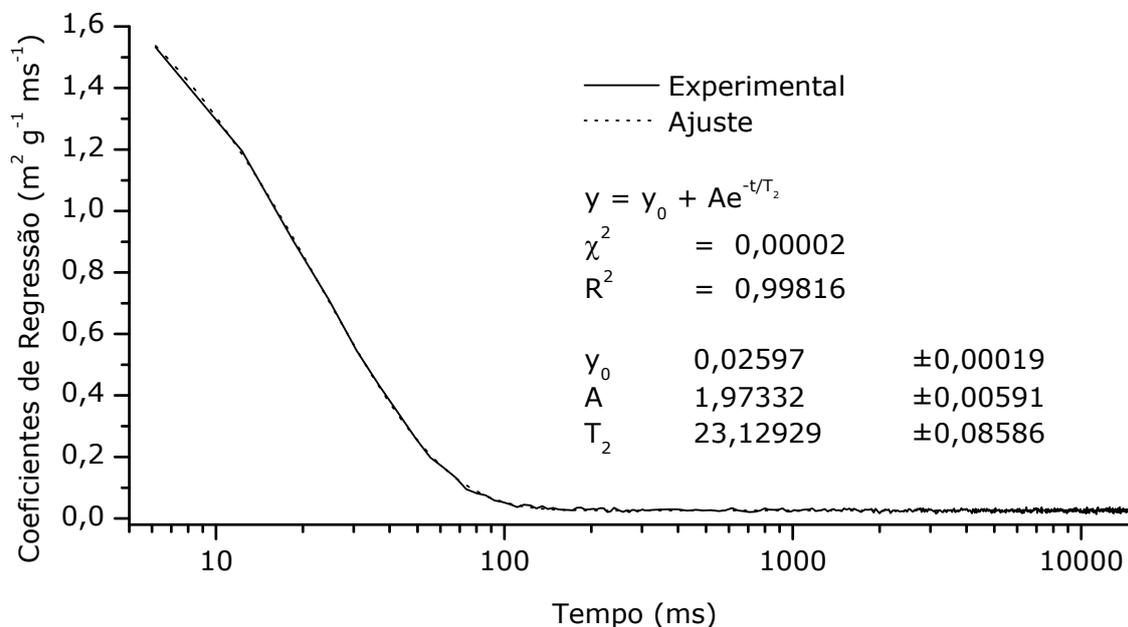
Figura 1. Modelo de regressão PLS com os dados de referência e preditos. R^2_v : coeficiente de determinação do conjunto de validação; RMSEP: Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio de Previsão; SEP: Erro padrão de previsão; LD: Limite de Detecção; LQ: Limite de Quantificação; RER: amplitude de variação dos dados de referência. Em cinza, detalhe ampliado próximo a origem.



Os coeficientes de regressão obtidos foram satisfatoriamente ajustados por um decaimento exponencial simples, com T_2 de 23 ms (Figura 2), isso indica que são as moléculas de água com esse tempo de relaxação transversal que se correlacionam com a ASE. Por essa relaxação eficiente pode-se inferir que são moléculas de água em forte interação com a superfície do carvão ou em microporos. Visto que é a quantidade dessa água que se correlaciona com a ASE, é possível que se trate da monocamada de água em contato com a superfície do carvão, hipótese a ser verificada.



Figura 2. Coeficientes de regressão do modelo preditivo PLS e seu ajuste mono-exponencial.



Conclusões

É possível estimar, exata e precisamente, a área superficial específica de carvões utilizando dados de relaxometria obtidos em medidas de no máximo 5 min.

Agradecimentos

À Fine Instrument Technology pelo apoio e colaboração técnica; à Prof^a. Maria Lucia Bianchi e Dr. Jose Alexander Rodríguez por fornecer as amostras de carvão e análises de área superficial específica (BET); JSST é grata à Embrapa pela concessão da bolsa IC; e EHN, CMR e DAL ao CNPq pelas bolsas Produtividade em Pesquisa, PIBIC e Mestrado, respectivamente.

Referências

- SIGMUND, G., et al. **Sci Total Environ.** v. 580, p. 770-775, 2017.
- BREWER, C. E., et al. **Biomass Bioenergy.** v. 66, p. 176-185, 2014.
- EBC - European biochar certificate - guidelines for a sustainable production of biochar. 2015.
- IBI. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. 2015.
- DUNN, K.-J. et al. Nuclear Magnetic Resonance Petrophysical and Logging Applications, Amsterdam: Pergamon, 2002.
- JAEGER, F. et al. **Eur J Soil Sci.** v. 60, p. 1052-1064, 2009.
- PRESTES, R. A. et al. **Analytica Chimica Acta.** v. 596, p. 325-329, 2007.
- RAMOS, P. F. O. et al. **Chemometr Intell Lab.** v. 99, p. 121-126, 2009.
- LIU, L. et al. **Carbohydr Polym.** v.81, p.820-829, 2010.