



MARIANA FUKUDA DO CARMO

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE BIOCÁRVÕES
PRODUZIDOS A PARTIR DE DIFERENTES BIOMASSAS E
TEMPERATURAS DE PIRÓLISE VISANDO A MELHORIA
DOS SOLOS.**

LAVRAS - MG

2019

MARIANA FUKUDA DO CARMO

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS A
PARTIR DE DIFERENTES BIOMASSAS E TEMPERATURAS DE PIRÓLISE
VISANDO A MELHORIA DOS SOLOS.**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Florestal, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof(a). Dr(a). Jenaina Ribeiro Soares
Orientadora

LAVRAS - MG

2019

MARIANA FUKUDA DO CARMO

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE DIFERENTES BIOMASSAS E TEMPERATURAS DE PIRÓLISE VISANDO A MELHORIA DOS SOLOS.

MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF BIOCHAR PRODUCED FROM DIFFERENT BIOMASSES AND PYROLYSIS TEMPERATURES FOR SOIL IMPROVEMENT.

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Florestal, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 8 de outubro de 2019.

Dra. Jenaina Ribeiro Soares UFLA

Dr. Kalill José Viana da Páscoa UFLA

Me. Breno Assis Loureiro UFLA

Prof(a). Dr(a). Jenaina Ribeiro Soares
Orientadora

LAVRAS - MG

2019

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Engenharia Florestal, por todo aprendizado.

A professora Jenaina Ribeiro Soares, pela orientação e paciência em todos esses anos.

Ao professor Joaquim Paulo da Silva, pela confiança, oportunidade e amizade.

A todos os amigos que encontrei durante o percurso, ao qual levarei por toda vida.

Aos meus pais, Marçal e Marcia, em especial a “Dona onça” pelo amor incondicional e por todo esforço que me fez estar aqui e ao meu irmão Felipe. Amo vocês.

Ao querido Filipe Gialluisi, por tudo.

Aos meus tios, Marisa e Marcio por serem o meu exemplo e a inspiração de seguir nessa profissão.

Ao meu companheiro Pedro Henrique, por todo amor e companheirismo que estamos construindo e por ser metade do meu maior amor, JOAQUIM.

Finalmente a todas as energias cósmicas transcendentais por guiarem meu caminho e pelas infinitas possibilidades do agora.

GRATIDÃO!

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (projetos FAPEMIG TEC-AUC-00026-16, RED-00185-16, RED-00282-16, CEX-APQ-01865-17), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (projetos CNPq 310813/2017-4 e 433027/2018-5), à Financiadora de Estudos e Projetos (projetos FINEP 02/2014 NANO 0501/16 e 02/2016), e ao Prêmio L'ORÉAL/UNESCO/ABC "Para Mulheres na Ciência" (área de Física, Brasil, 2017) pelo suporte de equipamentos e reagentes utilizados.

Agradecemos ainda ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras, (<http://www.prp.ufla.br/labs/microscopiaeletronica/>) e ao seu suporte pela Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

RESUMO

O biocarvão é uma biomassa carbonizada, rica em carbono e seu processo de síntese envolve o tratamento térmico em atmosfera controlada muitas vezes na ausência de oxigênio. Ele é destinado à utilização em solos, pois a estrutura do seu material carbonáceo tem sido relacionada ao aumento da retenção de nutrientes no solo e ao consequente aumento de produtividade. Os biocarvões têm sido vistos ainda como uma alternativa para retirar carbono da atmosfera por meio da sua estabilização em estruturas menos reativas, impedindo que a degradação da biomassa devolva para a atmosfera o carbono por meio do ciclo biogeoquímico da matéria. Os ambientes tropicais são caracterizados pela ocorrência de solos pobres em nutrientes e, sendo assim, a possibilidade de aumentar a produtividade agrícola fez com que houvesse o interesse no estudo das estruturas carbonáceas dos biocarvões. Estes estudos tem tido a finalidade de proporcionar a estes solos, características semelhantes às da Terra Preta de Índio encontrada na região amazônica, caracterizadas por alta resiliência, retenção de nutrientes, e fertilidade. Sobre esta perspectiva, foi realizado o estudo morfológico de biocarvões de biomassas diferentes (madeira do *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citrodora*, e também casca de café de *Coffea arabica*) e produzidos a diferentes temperaturas: 350, 400, 450, 500, 550, 750 e 900 °C. As propriedades morfológicas dos poros dos biocarvões foram avaliadas segundo as diretrizes a seguir: Microscopia Eletrônica de Varredura e sistema de processamento de imagens *Environment for Visualizing Images* (ENVI). Parte da porosidade em biocarvões é decorrente da liberação de materiais voláteis e da resistência das estruturas encontradas em cada biomassa. Com o aumento na temperatura de pirólise ocorre o derretimento, fusão e quebras de partículas que modificam as estruturas originais das biomassas e podem ocasionar a formação de porosidade. As análises indicaram que na temperatura de 450 °C, as mudanças estruturais que ocorrem, foram menos abruptas do que as observadas na temperatura de 900 °C, na qual foram observadas estruturas mais deterioradas. A porosidade do biocarvão de casca de café não aumentou à medida que aumentava a temperatura de pirólise, mas implicou na formação de poros menores e em quantidades maiores. A biomassa utilizada e a porosidade do biocarvão, além da estrutura química, influenciam a produtividade de culturas. Sua aplicação altera textura, estrutura, porosidade e densidade do solo; influencia aeração, retenção, disponibilidade de água e o aumento na retenção de nutrientes. Portanto, os resultados apresentados aqui são relevantes para a elaboração de diretrizes para o uso de biocarvões de estruturas específicas em solos de características diversas.

Palavras-chave: Terra Preta de Índio, Biocarvão, Condicionador de Solos, Microscopia Eletrônica de Varredura.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Terra preta de índio como modelo estrutural para biocarvões.	8
2.2 Biocarvão.....	10
2.4 Pirólise.	13
2.5 Efeito dos biocarvões sobre o solo.....	16
2.6 Microscópio eletrônico de varredura (mev) na caracterização do biocarvão.....	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1 Matéria prima.	23
3.2 Preparação dos biocarvões.	23
3.3 Caracterização do biocarvão.	25
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (mev).....	26
3.3.2 Sistemas de processamento de imagens envi.....	26
3.3.3 Classificação de porosidade.	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5. CONCLUSÕES.....	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1. INTRODUÇÃO

O uso de biocarvões como aditivos para melhorar propriedades em solos foi inspirado nas Terras Pretas de Índio (TPI), que são solos encontrados na região amazônica com altos índices de matéria orgânica (MO), Ca, P, C, Mg, Zn e Mn. Sua origem está associada a civilizações pré-colombianas, identificadas pela presença de cerâmicas, queima de outros resíduos e por profundos horizontes negros, geralmente até 1 m de profundidade. Essa cor escura se deve a partículas de materiais carbonáceos estáveis, que chamamos Carbono Preto ou, do inglês *Carbon Black* - CB. Essa grande quantidade de CB (70 vezes superior aos solos adjacentes) tem sido associada a estabilidade da matéria orgânica do solo e a sua maior capacidade de retenção de nutrientes (RODRIGUES, 1996; WOODS; MCCANN, 1999). Estes solos são considerados muito férteis comparados aos solos circundantes da região, que apresentam grande intemperismo devido às altas temperaturas encontradas nos trópicos, influenciando assim a intensa ação biológica e da chuva, ocasionando baixa fertilidade e com elevada acidez. A degradação da matéria orgânica acaba liberando gás carbônico (CO₂) que é um dos principais gases que contribuem para o efeito estufa (SOUZA, 2013).

Nesse contexto pesquisas vêm sendo realizadas para conhecer melhor as características químicas e físicas dessas TPI's e assim utilizar essas informações na engenharia de biocarvões que ajudem na melhoria da qualidade dos solos. Também é ponto fundamental encontrar modelos de tratamento térmico que possibilitem formar estruturas que agreguem nutrientes e também promovam a mitigação da emissão dos gases de efeito estufa por meio do estoque de carbono estável no solo.

Algumas práticas convencionais de manejo da biomassa, como a deposição em aterros, também liberam outros tipos de gases como o óxido nitroso (N₂O) e metano (CH₄), que contribuem para o aumento do efeito estufa. Pensar em estratégias de manejo que evitem estas emissões são formas que podem vir a contribuir consideravelmente para mitigar problemas ambientais. Vários resíduos orgânicos podem vir a ser utilizados para a produção de biocarvão. No processo de produção de biocarvão, a liberação de gases de efeito estufa inicial acaba por ser mais rápida do que ocorreria durante a decomposição natural, ainda assim, a maioria da porção remanescente é provavelmente mais estável, por centenas de anos quando adicionada ao solo (GAUNT; COWIE, 2009).

Ekebafé (2013) relata algumas vantagens da aplicabilidade do biocarvão para melhoria da qualidade dos solos como: aumento da retenção de água e aeração no solo; aumento da capacidade de troca catiônica (CTC); aumento do pH, diminuição da acidez e da toxidez por metais pesados, sequestro de carbono; aumento na disponibilidade de nutrientes (nitrogênio

(N), enxofre (S), fósforo (P) e cálcio (Ca)) para as plantas. Sohi (2010) diz que os biocarvões também possuem cinzas que são fontes de K, P e outros elementos que podem estar em formas mais solúveis e acessíveis do que na matéria-prima não pirolisada e que o efeito do biocarvão na disponibilidade destes elementos pode explicar alguns impactos na produção de algumas culturas em curto prazo, especialmente pelo fato de que alguns elementos não podem ser disponibilizados simplesmente pelo aumento da quantidade de matéria orgânica no solo.

Os benefícios do uso do biocarvão estão associados às mudanças que ocorrem na estrutura do material, durante o processo de pirólise (AL-WABEL et al., 2013). A morfologia dos mesmos apresenta em sua estrutura alta porosidade e área superficial específica, conferindo condições propícias à absorção de compostos orgânicos solúveis, no qual favorece a disponibilidade de nutrientes e retenção de água no solo (MADARI et al., 2006). Sohi (2010), também afirma que os biocarvões são bastante estáveis no solo e tem potencial de aumentar diretamente a capacidade de retenção de água em longo prazo, por meio de sua natureza frequentemente porosa, reflexo das estruturas celulares da matéria-prima.

A condição da temperatura de pirólise é o mais importante parâmetro a se considerar quando se quer a produção de biocarvão (ENDERS et al., 2012). Por isso, múltiplos estudos tentam explorar as relações entre as propriedades dos biocarvões e a temperatura de produção, a fim de aperfeiçoar procedimentos que obtenham materiais com propriedades desejadas e com rendimentos elevados (ZHAO et al., 2013).

Disposto o que foi apresentado acima e visando a proposta da utilização dos biocarvão para a melhoria do solo, seja aumentando a disponibilidade de nutrientes no solo, o aumento da CTC, do pH e entre outros benefícios, este projeto objetivou caracterizar a morfologia dos biocarvões de três tipos de biomassa diferentes e submetidas a temperaturas crescentes 350, 400, 450, 500, 550, 750 e 900 °C de pirólise.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Terra preta de índio como modelo estrutural para biocarvões.

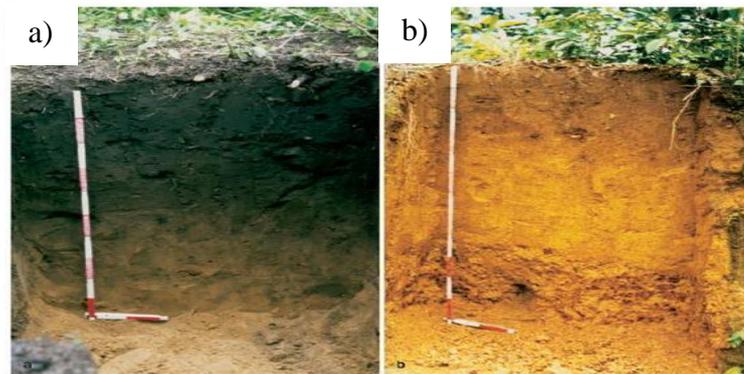
A Amazônia é uma floresta tropical úmida densa, com ampla diversidade na vegetação e condições climáticas. Seu solo, devido ao alto índice de pluviosidade assim como elevadas temperaturas, apresenta modificações em seu material de origem e lixiviação em suas bases, sendo pobres em nutrientes, pouco férteis e ácidos, com coloração amarela ou vermelha (SOMBROEK, 2000). Encontra-se na região amazônica tipos de solos como Latossolos, Argissolos, Solos de Várzea, Solos de Igapó, Solos Eutróficos e Terra Preta de Índio (BRASIL, 1978).

Dentre esses horizontes de solos destacam-se as Terras Pretas de Índio (TPI's) que segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), é classificado como horizonte A Antrópico, sendo um “horizonte formado ou modificado pelo uso contínuo do solo, pelo homem como lugar de residência ou cultivo, por períodos prolongados, com adições de material orgânico em mistura ou não com material mineral, ocorrendo, às vezes, fragmentos de cerâmicas e restos de ossos e conchas”.

Autores como (KERN; COSTA, 1997) e (LEHMANN et al.,2003) sugerem que TPI's são solos que sofreram transformações oriundas das atividades do período Pré-colombiano, onde ocorreram depósitos de resíduos como folhas, sementes, cascas de mandioca, assim como restos de ossos, sangue e carapaças de alguns répteis e resíduos de fogueira.

Segundo Glaser (2007) as áreas de TPI's passaram a apresentar altos valores no índice de Matéria Orgânica do Solo (MOS) comparadas às áreas adjacentes às quais não tiveram essa colonização, assim como o aumento do teor de nutrientes como C, Ca, Mg, Mn, Zn e P, possivelmente atribuídos a biomassa de plantas aquáticas, dejetos de seres vivos (P e N), sobras de ossos de peixes e mamíferos (P e Ca), e os resíduos de combustão incompleta (Mg, K, P, Ca e carvão), caracterizando um solo de cor escura (FIGURA 1).

Figura 1 - Diferença na coloração entre dois perfis de solos amazônicos. Na figura a) trata-se de um sítio de TPI e a figura b) diz respeito a um solo encontrado na região adjacente ao sítio de TPI.



Fonte: Glaser (2007)

A cor escura encontrada nesse horizonte, preta a bruno acinzentada (KÄMPF E KERN, 2005) está diretamente ligada à elevada concentração de formas aromáticas de carbono (*black carbon*), sendo essas formas de origem predominantemente pirogênica, apresentando grande estabilidade, assim como densidade de cargas negativas, fazendo com que exista elevada capacidade de troca de cátions (CTC) (GLASER, 2007).

A presença de 35% a 45% do carbono orgânico está na forma de carbono pirogênico, comparado a 14% em solos não constituídos de horizonte A antrópico, o que é umas das características mais importantes das TPI's (GLASER et al., 2000). O carbono pirogênico, pela sua natureza livre, particulada, protegida e em complexos organo-minerais, contribui para formação das propriedades físicas dos solos, que contribuem para sua fertilidade (CUNHA et al., 2007).

As terras pretas quando comparadas a solos não antrópicos, apresentam elevado teor de matéria orgânica; em 56 perfis de TPI's analisadas na mesma profundidade de solo o carbono orgânico na camada superficial (0 – 20 cm), foi de 30 g Kg⁻¹ nas TPI's enquanto nos solos não antrópicos foi de 17 g Kg⁻¹ (MADARI et al., 2003). A estabilidade da matéria orgânica das TPI's no solo por mais tempo está relacionada a certas estruturas moleculares (estruturas amorfas, hetero-policondensadas e poliarômáticas), que permitem estarem protegidas da rápida decomposição microbiana (KUMADA, 1965).

Assim como o alto teor de matéria orgânica, as TPI's também apresentam superioridade nos valores de CTC, saturação por Bases (V) e soma de Bases (SB), quando comparado com solos adjacentes. Os valores elevados de CTC se devem ao alto teor de material orgânico presente, assim como por uma maior densidade de cargas por unidade de carbono (SOMBROEK et al., 1993). Esta propriedade do carbono orgânico é típica de solos com elevada presença de carvão pirogênico como a TPI (GLASER et al., 2001). Algumas razões são atribuídas ao carvão pirogênico em reter nutrientes, como o fato de apresentar uma maior superfície específica do que o carvão que é resultante da queima da madeira em temperaturas mais elevadas, e por apresentar maior densidade de carga negativa por unidade de área superficial, o que conseqüentemente gera uma maior densidade de carga (LIANG et al., 2006).

Devido às propriedades encontradas nas TPI's, várias pesquisas estão sendo feitas para se tentar a reprodução artificial dessas características e se usar como fertilizante orgânico (MANGRICH; MAIA; NOVOTNY, 2011). O produto obtido através dessas pesquisas é chamado de biocarvão.

2.2 Biocarvão

Biochar é um termo inglês que faz referência ao biocarvão, que se caracteriza por ser um produto rico em carbono que é obtido através da decomposição térmica de materiais orgânicos, normalmente na ausência de oxigênio (O₂) ou em condições limitadas e sua

temperatura de pirólise variando de 300 °C a 800 °C, cujo uso principal é como condicionador de solos (LEHMANN, 2009).

Ao ser incorporado no solo, o biocarvão pode vir a alterar diversas propriedades químicas e físicas de acordo com a sua matéria-prima, com as condições de sua produção e das condições de solo, contribuindo assim significativamente como fonte de nutrientes (KOOKANA et al. 2011).

A densidade do biocarvão é uma característica física importante. A massa específica de biocarvão feito a partir de diferentes tipos de madeiras transformadas em diferentes tipos de fornos tradicionais geralmente varia de 0,45 g cm⁻³ a 0,30 g cm⁻³ (Pastor-Villegas et al., 2006). A porosidade do biocarvão é responsável pela maior parte das superfícies de cargas reativas (Petter e Madari, 2012).

A superfície do biocarvão vai depender da matéria-prima utilizada e do processo de pirólise ao qual foi submetida, podendo apresentar propriedades hidrofóbicas, hidrofílicas, básicas e/ou ácidas. Pode ainda apresentar concomitantemente ambas as características ácidas e básicas. Essas propriedades é que irão contribuir para a sua reatividade (LEHMANN E JOSEPH, 2009).

Com o aumento da temperatura no processo de pirólise, as concentrações de grupos funcionais ácidos diminuem nos biocarvões, ao contrário da alcalinidade, que tem sua basicidade aumentada. Os grupos ácidos são degradados antes dos grupos básicos, pois estão mais suscetíveis a degradação termal quando se eleva a temperatura (ZHOU et al., 2007).

As características físicas e químicas do biocarvão como a porosidade, área de superfície específica e cargas eletroquímicas estão intimamente relacionadas com a temperatura de carbonização e das concentrações de O₂ (PETTER; MADARI, 2012).

Assim como a superfície química do biocarvão vai depender da biomassa utilizada e do tempo de pirólise na sua produção, os tipos e quantidade de nutrientes também. Altas temperaturas podem ocasionar perdas de alguns nutrientes. Estes nutrientes são encontrados nas cinzas que constituem o biocarvão. Nas cinzas são encontrados principalmente materiais inorgânicos inerentes ao seu material de origem, que não foram volatilizados com o processo de pirólise (STEENARI et al., 1999).

A cinza é o material residual que permanece no final da combustão completa da biomassa, na qual vai conter todos os minerais que não se perderam neste processo (JENKINS et al., 1998). Potássio (K), fósforo (P), sódio (Na), alumínio (Al), boro (B), Ferro (Fe), enxofre (S), silício (Si), magnésio (Mg) e cálcio (Ca) são os principais constituintes encontrados nas cinzas (OLANDERS; STEENARI, 1995). Demeyer e colaboradores (2001)

afirmam que cinzas provenientes da carbonização da madeira apresentam consideráveis quantidades de cálcio (Ca), potássio (K) e magnésio (Mg) e em menor quantidade, fósforo. Mas isso pode variar, já que as cinzas não apresentam uma composição definida e são inerentes a condição de pirólise, a matéria-prima e a espécie de planta (VASSILEV et al., 2010).

A biomassa lenhosa comumente tem baixas quantidades de cinzas (< 1 % do peso). Por outro lado, cascas de grãos, palhas e gramíneas, por possuírem grande quantidade de sílica, podem chegar a ter 24% em peso. Biocarvões feitos a partir de cama de frango podem ter 45 % de matéria mineral (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

As cinzas fornecem macronutrientes e micronutrientes aos solos e também podem ser utilizadas como material corretivo em solos ácidos. A eficiência neutralizante de um material corretivo depende essencialmente da sua quantidade de silicatos, óxidos, carbonatos, hidróxidos e fosfatos nas cinzas (JACOBSON, 2000). Calcário dolomítico e calcário calcítico são exemplos de corretivos alcalinizantes e que são constituídos por Mg e Ca, a medida que as cinzas possuem fosfatos, hidróxidos, carbonatos, óxidos e silicatos de vários metais (JACOBSON, 2000; OLANDERS; STEENARI, 1995; VAMVUKA; ZOGRAFOS, 2004). Ao serem aplicados ao solo, os óxidos e hidróxidos dissolvem-se e reagem com maior velocidade do que os carbonatos, pois são mais solúveis e alcalinizantes (STEENARI et al., 1999), levando ao aumento de pH mais rápido em um menor espaço de tempo (MUSE; MITCHELL, 1995).

Mikan e Abrams (1995) afirmam que o uso de biocarvões pode proporcionar o aumento de 0,4 a 1,0 em unidade de pH no solo. Já em solos ácidos, o aumento de pH com a aplicação de biocarvões se deve a adição do teor de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos que estão presentes em suas cinzas.

Além dos seus efeitos para agricultura, os biocarvões vêm sendo vistos como uma perspectiva para se conseguir mitigar o aquecimento global através do sequestro de CO₂ da atmosfera no solo na forma de carbono estável por grandes períodos. Segundo estimativas, as emissões de carbono poderiam ser reduzidas em aproximadamente 2 Tg (2×10^{12} g), que são cerca de 12 % das emissões de gases de efeito estufa (WOOLF et al., 2010).

O termo “sequestro” de carbono no solo diz respeito ao carbono que está contido no solo como decorrência de uma troca no manejo, que aumenta o retorno do carbono ao solo de forma estabilizada, diminuindo a sua decomposição. Com a transformação da biomassa ocorrida pela pirólise, o biocarvão vai promover um estoque estável de carbono em um longo período de tempo de uma forma que é mais resistente à decomposição quando aplicado ao

solo (GAUNT; COWIE, 2009). Autores como Machado (2005), Petter e Madari (2012), afirmam que quando a biomassa é convertida a biocarvão e, posteriormente, adicionada o solo, vai promover um aumento no tempo de residência do carbono quando comparado a aplicação direta da biomassa orgânica. Além disto, o biocarvão pode reduzir diretamente as emissões de outros gases estufa do solo, tais como o óxido nitroso (N_2O) e o metano (CH_4) (YANAI et al, 2007).

O processo de pirólise com temperaturas variando entre 300 e 500 °C muda as propriedades químicas do carbono presente na biomassa, proporcionando maior resistência à degradação pelos micro-organismos encontrados no solo se comparado com o material original. Este mecanismo que o biocarvão apresenta de aprisionamento de carbono ao solo é decorrente da sua estabilidade química, pois apresenta uma estrutura interna estável. Essa estrutura pode ser grosseiramente modelada como regiões bem organizadas semelhantes às encontradas no grafite, e uma estrutura periférica, mais amorfa, devido à presença de diferentes grupos químicos os quais são capazes de se ligar a substâncias orgânicas, à água e a elementos químicos que atuam como nutrientes para as plantas (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

2.4 Pirólise.

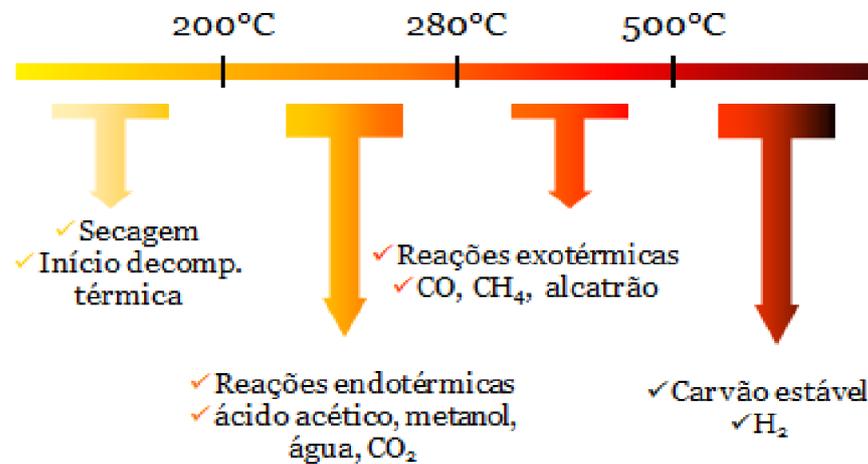
Basicamente toda fonte de biomassa pode ser pirolisada (MAIA; SOHI, 2010), mas devido às diferenças existentes na composição química e na morfologia de cada material, assim como as condições de pirólise, as condições de solo e as condições climáticas, o produto final obtido vai apresentar características físicas e químicas particulares (JOSEPH et al., 2010).

O termo pirólise (do grego *pyros* = fogo e *lyses* = quebra), é usado para se referir à conversão termoquímica da biomassa na ausência de oxigênio, diferenciando do termo combustão ou carbonização, que se tem a presença de O_2 , ambos com o controle de tempo e temperatura da biomassa. A ausência do oxigênio faz com que a biomassa seja degradada com a ação do calor e com a evaporação dos voláteis, não ocorrendo a oxidação. Nesta reação são gerados três principais produtos; um líquido que é denominado de bio-óleo; um material sólido, que pode vir a ser utilizado como aditivo no solo (biocarvão) ou para a produção de geração de energia (carvão); e um gasoso não condensável, contendo CO_2 , CO , CH_4 e alguns hidrocarbonetos (MCCARL et al., 2009).

Dentre os parâmetros de reação, a temperatura é a mais significativa na produção do biocarvão, pois influencia a conversão da biomassa e a distribuição dos produtos

(CANTRELL et al., 2012), e é um dos parâmetros que mais alteram a estrutura e composição química do biocarvão (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Vários autores argumentam que o processo de pirólise acontece por fases, sendo estas caracterizadas por regiões bem distintas em grau de decomposição térmica que podem ser percebidas ao mesmo tempo em uma peça de madeira com grandes dimensões sob aquecimento (GOLDSTEIN, 1973; OLIVEIRA, 1982). A evolução dos diferentes estágios da pirólise de acordo com o aumento de temperatura pode ser observada na FIGURA 2.

Figura 2 – Etapas da pirólise de acordo com a temperatura.



Fonte: Adaptado de TRUGILHO (2019).

Em 150 °C começa-se a perceber a existência de ácidos como fórmico, acético, do glioxal e de gases efluentes constituídos de vapor d'água e traços de dióxido de carbono (KOLLMAN; COTÊ JR, 1968; GOLDSTEIN, 1973; LEVAN; WINANDY, 1990).

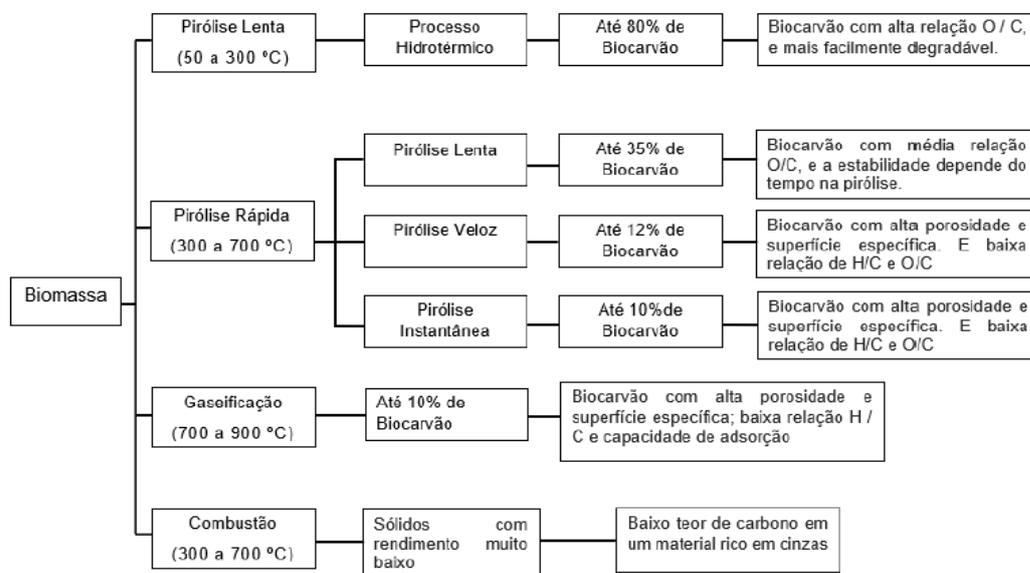
Entre as temperaturas 200 e 280 °C, as reações químicas são endotérmicas e os gases produzidos são não combustíveis (KOLLMAN; COTÊ JR, 1968). Vai ocorrer uma moderação na quantidade de vapor d'água desprendido e a liberação de monóxido de carbono (GOLDSTEIN, 1973). Esta faixa de temperatura também caracteriza a ocorrência da decomposição das hemiceluloses, além da despolimerização da celulose nas regiões amorfas, e a ruptura da lignina (BROWNE, 1958).

Após os 280 °C, as reações são exotérmicas, ocorrendo a pirólise propriamente dita e a decomposição térmica da madeira é mantida com a energia liberada da quebra das ligações celulose, hemiceluloses e lignina. Com a degradação térmica nessa faixa de temperatura, vai ocorrer a geração de alcatrões, metano, formaldeído, monóxido de carbono, ácido fórmico,

ácido acético, metanol e hidrogênio, que evoluem no sistema, diluídos com os produtos da pirólise das temperaturas anteriores. Os alcatrões gerados são constituídos por produtos líquidos com alto ponto de ebulição, e são levados para fora do corpo sólido pelos gases e vapores da pirólise. A massa sólida, resultante da pirólise, nesta fase, é o que se denomina neste estudo de biocarvão. Os produtos volatilizados podem sofrer uma nova pirólise (pirólise secundária) e reagem entre si, antes de deixarem o sistema (BROWNE, 1958; KOLLMAN; COTÊ JR, 1968; WENZL, 1970).

Existem três diferentes processos de degradação térmica. A primeira se dá quando ocorre a conversão térmica da biomassa por aquecimento em baixas e médias temperaturas, variando de 350 a 800 °C, e apresentando o tempo de residência no reator variando de minutos a dias, denominado de Pirólise Lenta. Já a segunda é a Pirólise Rápida, caracterizada pelo aquecimento muito rápido da biomassa às temperaturas de 425 - 550 °C, e o seu tempo de residência é inferior a 2 segundos. O terceiro processo de degradação é a gaseificação, que é a pirolise em altas temperaturas. O rendimento da produção de biocarvão, assim como os produtos gerados no final do processo, é dependente do tipo de pirólise a qual a biomassa foi submetida (Figura 3), do reator utilizado, o tempo que a biomassa permanece no mesmo, da temperatura de pirólise, e da taxa de aquecimento (BRIDGWATER, 1991; BROWN, 2009; BROWNSORT, 2009; MCCARL et al., 2009).

Figura 3 – Tipos de Pirólise, de acordo com a faixa de temperatura e características predominantes do biocarvão produzido.



A temperatura da pirólise é o que exerce maior influência nas diversas características físicas do biocarvão. Quanto maior a temperatura final de pirólise, maior o grau de decomposição dos componentes da parede celular frente às reações de termodegradação que ocorrem durante a pirólise, resultando em perdas de massa em volume (DOWNIE et al., 2009). Com a perda, há formação de micro, meso e macroporos, em geral, quanto mais alta a temperatura de pirólise e maior o tempo do processo, maior o volume de poros e da superfície específica do biocarvão, o que confere ao material maior poder de adsorção (BROWN, et al., 2009).

Na temperatura de 700 °C, os biocarvões produzidos vão apresentar uma maior proporção de estruturas aromáticas condensadas, o que proporciona grande resistência a degradação. Por isso, a aplicação de biocarvão pirolisado com elevadas temperaturas possui vantagens quando o destino é o sequestro de carbono. Quando ocorre a pirólise de biocarvão em baixas temperaturas menores que 500 °C, já não vai ser tão eficiente ao ser empregado no sequestro de carbono. Por outro lado esta situação tende a ter um impacto mais relevante quanto a fertilidade do solo, por apresentar uma maior preservação e grupos funcionais, resultando em aumento da CTC do solo (ANTAL; GRONLI, 2003; KEILUWEIT et al., 2010).

Para Lehman (2007) a temperatura ótima de pirólise para produção do biocarvão fica em torno de 450-550 °C. Neste processo, 100 % da biomassa utilizada e inserida no sistema, com as temperaturas ótimas e o controle do oxigênio, se obtém 50% de biocarvão e 50% de bio-óleo. O autor ainda afirma que a pirólise a alta temperatura é menos apropriada neste contexto, pois produz quantidades muito menores de biocarvão.

2.5 Efeito dos biocarvões sobre o solo.

Com o aumento da população e o avanço da agricultura moderna, a ação do homem para se produzir alimentos tem gerado sérios problemas ao meio ambiente, como a poluição de corpos d'água e degradação do solo. Esse avanço da agricultura acaba por gerar cada vez mais pesquisas que visam minimizar esses impactos ambientais, através de práticas que sejam viáveis também ao agricultor. Dentre essas práticas, o uso de biocarvão tem se mostrado efetivo para um bom manejo do solo, pois sua utilização intensifica a atividade biológica, melhora a retenção de água e a fertilidade no solo, aumenta o sequestro de carbono e aumenta o incremento da produtividade agrícola (LEHMANN, 2007). Brady e Weil (2018) relatam que algumas mudanças também são observadas quanto às propriedades químicas e biológicas

do solo, como a formação de sítios quimicamente reativos e habitats propícios de proteção para microrganismos do solo.

O Brasil, por ser um grande produtor de alimento, acaba gerando uma elevada quantidade de resíduos vegetais, que podem vir a ser convertidos em biocarvão, e trazendo benefícios ao meio ambiente (RODRIGUES, 2016). Na última década diversos estudos têm reportado os efeitos da aplicação de biocarvão sobre o desempenho agrônômico de culturas, entre estes: Madari et al. (2006); Passos et al. (2018); Silva et al. (2018); Devereux et al. (2013); Woiciechowski et al. (2018), dentre outros.

Madari et al. (2006) verificaram, em experimento em vasos, que o arroz de terras altas (cultivar Primavera) responde positivamente à aplicação de biocarvão (de Eucalipto sp.) em um solo já sob uso agrícola. Passos et al. (2018) avaliou os efeitos dos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto, produzidos em temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C nas propriedades químicas do solo e constatou que os biocarvões de palha de café obtiveram maior teor de K, P e Mg, assim como a maior capacidade de troca de cátions (CTC). O biocarvão de casca de eucalipto apresentou maior concentração de Ca, em média, os teores de Ca no solo foram acrescidos em 5,9 e 19,4 % para as temperaturas de 350 e 600 °C.

Woiciechowski et al. (2018), em um experimento realizado em Irati no Paraná, objetivou avaliar aspectos nutricionais e a umidade de um solo de um plantio de *Eucalyptus benthamii*, com a incorporação de biocarvões produzidos em pirólise rápida, de misturas de madeiras de espécies nativas de Floresta Ombrófila no preparo pré-plantio. Utilizaram-se doses desses biocarvões de: 0, 10, 20 e 40 Mg ha⁻¹, com e sem adubação mineral de 340 Kg ha⁻¹ de NPK com 14 Kg de N, 48 Kg de P₂O₅, 28 Kg de K₂O no formulado 4-14-8. Após 180 dias, a aplicação que utilizou 40 Mg ha⁻¹ de biocarvão com e sem adubação de base ocasionou aumento do pH e nutrientes devido ao teor de cinzas na constituição do condicionador, assim como o aumento da umidade do solo.

Em um trabalho realizado para avaliar o potencial de biorremediação para o herbicida atrazina, e para avaliar o potencial como condicionador de substrato para a produção de mudas, se utilizou um biocarvão produzido do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro. Silva et al. (2018) usou como planta bioindicadora o pepino (*Cucumis sativus L.*) em um bioensaio, verificando que o biocarvão produzido tem potencial para remediação de solos contaminados pelo herbicida atrazina, assim como pode contribuir para o desenvolvimento de plantas.

Guarnieri et al. (2016) utilizou em seu experimento resíduos de frutos de coqueiro para a produção de biocarvão, afim de caracterizar se o mesmo tem a capacidade de retenção de

água e nutrientes dos solos com textura arenosa. Constatou-se que o biocarvão tem potencial para elevar a retenção de água; com o aumento da concentração de biocarvão, houve o aumento de retenção da umidade nos 30 cm superficiais, do pH, da capacidade de intercâmbio catiônica efetiva do substrato, da saturação por bases e das concentrações de P e K. O biocarvão também se mostrou com potencial para melhorar a retenção de nutrientes em solos arenosos.

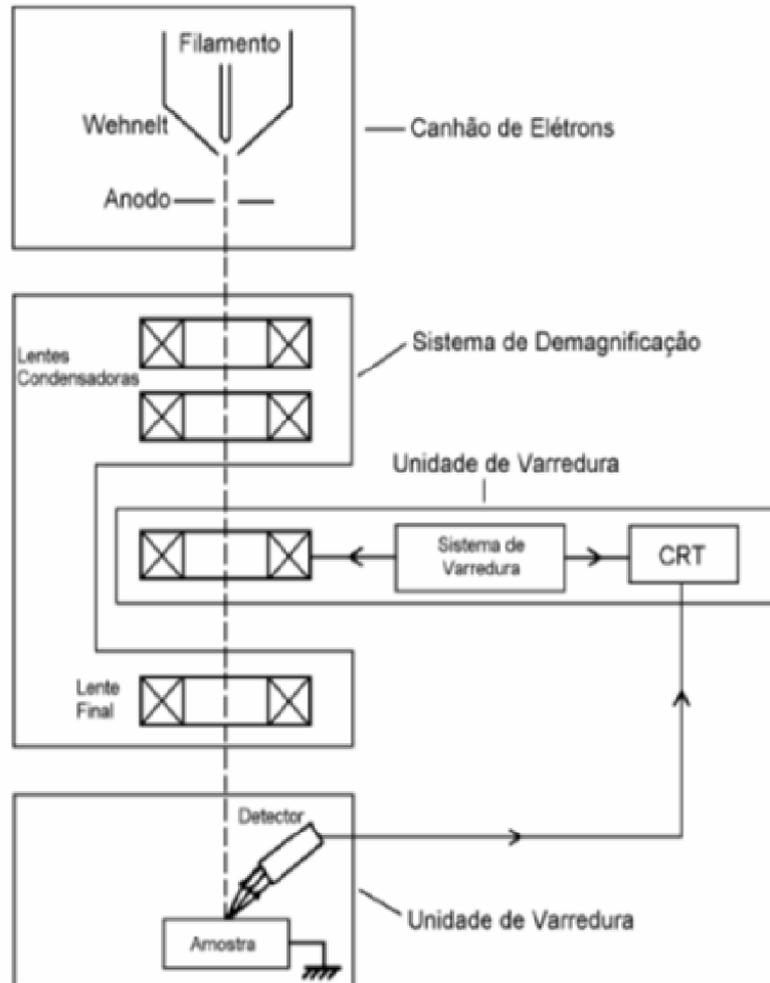
Em um experimento feito em casa de vegetação, Devereux et al. (2013) avaliou se o biocarvão tem a capacidade em melhorar a retenção de água. Constatou-se que no tratamento sem a utilização de biocarvão o tamanho médio dos poros do solo diminui $0,07 \text{ mm}^2$, enquanto que o tratamento com 5% de biocarvão ocorreu uma diminuição de $0,046 \text{ mm}^2$. O biocarvão também acabou por diminuir a condutividade hidráulica, a densidade e a repelência de água no solo, chegando a conclusão que ele pode aumentar a retenção de água em solos propensos a períodos de seca, como os do Semiárido brasileiro.

2.6 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) na caracterização do biocarvão.

Microscópio Eletrônico de Varredura ou microscópio eletrônico de varrimento (MEV) é o instrumento que utiliza a técnica não destrutiva, fornecendo imagens de alta resolução na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å). O MEV é muito utilizado para análise e observações das características microestruturais de amostras sólidas, assim como a identificação e morfologia de elementos químicos (NAGATANI et al. 1987).

Basicamente o MEV é constituído com uma coluna óptica eletrônica, uma unidade de varredura, uma câmara de amostras, um sistema de detecção, e um sistema de visualização e armazenamento de imagem (FIGURA 4).

Figura 4- Desenho esquemático dos componentes do MEV.

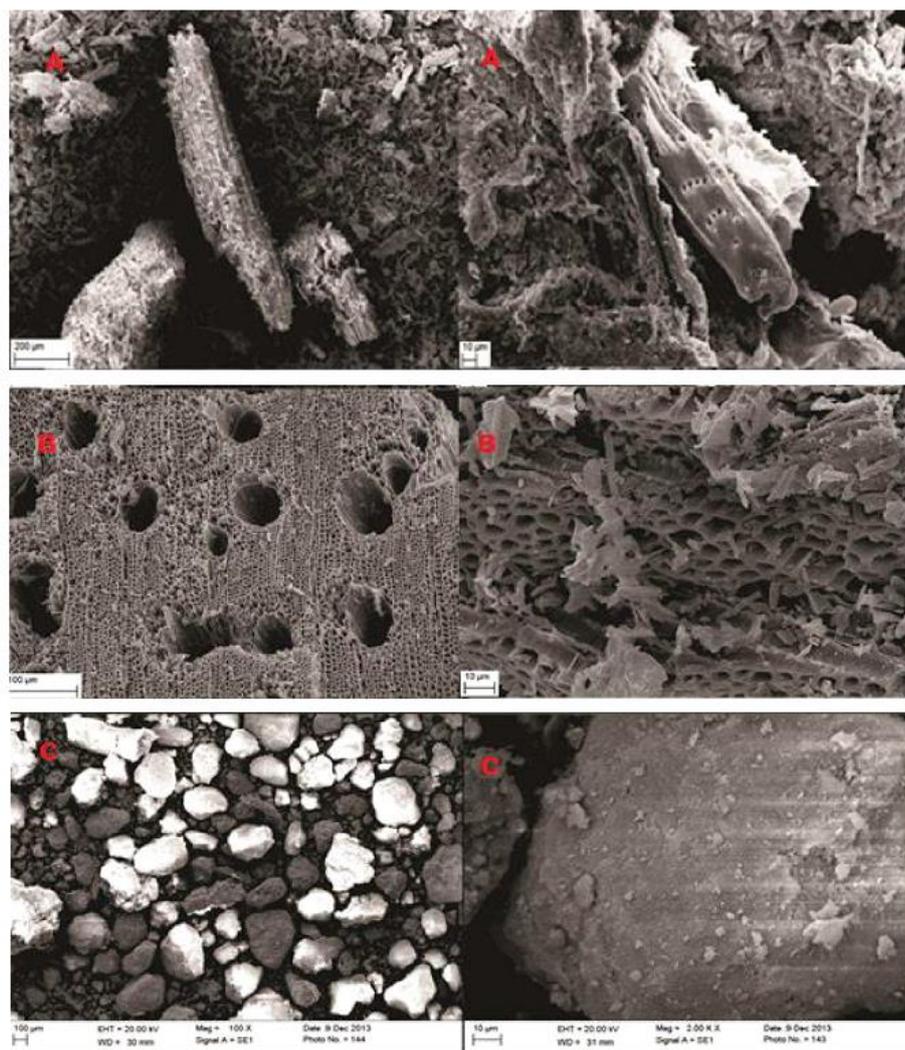


Fonte: DEDAVIDE et. al. (2007).

O princípio de funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, por um eletrodo negativo, um filamento capilar de tungstênio (W) aquecido, na qual opera numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 KV. Com a variação de voltagem pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, o feixe de elétrons é acelerado. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (PUC-RS, 2019).

Com a resolução do MEV nas sínteses de biocarvão podemos observar as alterações morfológicas decorrentes da transformação das biomassas em biocarvões que ocorrem durante o processo de pirólise variando conforme a matéria prima analisada (FIGURA 5).

Figura 5- Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de biocarvão produzidos a 500 °C, de bagaço de cana-de-açúcar, na escala de 200 µm e 10 µm (A), de eucalipto na escala de 100 µm e 10 µm (B) e lodo na escala de 100 µm e 10 µm (C).



Fonte: Figueredo (2015).

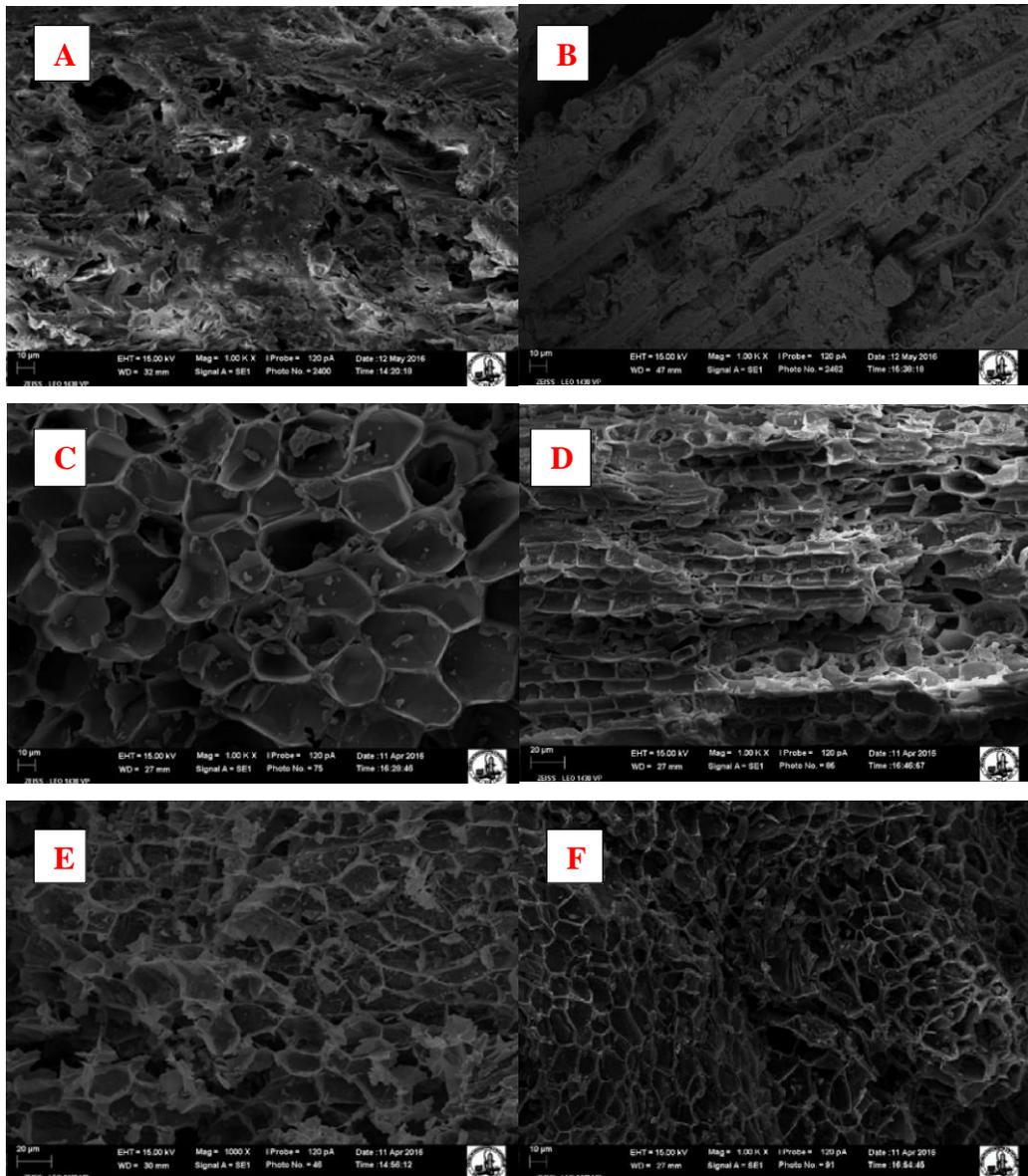
Na Figura 5, no biocarvão de eucalipto produzido a 500 °C podemos identificar a morfologia da estrutura do xilema da madeira e a textura desuniforme com, porosidade anelar. Nessa temperatura, ocorrem alterações na morfologia da madeira, já que a partir de 300 °C inicia-se a degradação térmica dos polímeros como a celulose, hemicelulose e lignina, e a redução de 70 % da sua massa original, alterando assim suas propriedades mecânicas (FIGUEROA; MORAES, 2009). Assim também como relatado por (KAN et al., 2016), a decomposição da hemicelulose ocorre principalmente entre 250 °C e 350 °C, seguida por

decomposição da celulose, que ocorre entre 325 °C e 400 °C e a lignina, que é o componente mais estável, se decompondo em temperaturas entre 300 °C e 550 °C.

Com aumento da temperatura existe uma predisposição ao derretimento, fusão e quebras que acabam por modificar as estruturas originais das matérias primas (DOWNIE et al., 2009). A porosidade do biocarvão é formada com a permanência dos vasos e paredes celulares da estrutura do material original. A resistência dessas estruturas, que são compostas em maior quantidade por lignina, evidencia a decomposição térmica tanto da hemicelulose com da celulose (LEE et al., 2013).

Segundo Barbosa (2016), podemos observar nas micrografias de biocarvão de palha de café e casca de eucalipto as alterações morfológicas ocorridas, em duas temperaturas distintas 350 e 600 °C, evidenciando o desenvolvimento de poros devido ao processo de pirólise (FIGURA 6).

Figura 6- Microscopia eletrônica de varredura da palha de café – PC (A), da casca de eucalipto – CE (B) e dos respectivos biocarvões produzidos: PC 350 °C (C), CE 350 °C (D), PC 600 °C (E) e CE 600 °C (F).



Fonte: Barbosa (2016).

A formação de superfície porosa também foi observada por Wang (2010) na pirólise de madeira de pinho, que está ligada a forte eliminação dos gases e voláteis, podendo ser atribuído à presença de material mineral, que causa uma maior desintegração nas partículas do carvão. Com o aumento do volume de poros com a elevação da temperatura, observa-se a remoção progressiva de voláteis dos poros e a condensação física e química da estrutura (BREWER et al.,2014).

Com o desenvolvimento de porosidade tem-se o aumento da área de superfície de biocarvões, enquanto que a temperatura mais elevada proporciona energias de ativação

suficiente para a criação de poros e maior grau de ordenamento da estrutura (AL-WABEL et al., 2013).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matéria prima.

As biomassas utilizadas neste trabalho foram de madeira na idade de corte de sete anos e casca de café (casca + polpa + pergaminho), obtidas por meio do processo de despulpamento via seca dos grãos de café (TABELA 1).

Tabela 1- Biomassas utilizadas.

Material utilizado	Espécie	Empresa	Cidade	Sigla	Método
Casca de café	<i>Coffea arabica</i>	Fazenda Limeira	Nepomuceno	CF1	1
Madeira	<i>Coymbia citriodora</i>	Vallourec Florestal Ltda	Paraopeba	CORE	1
Madeira	<i>Eucalyptus urophylla</i>	Vallourec Florestal Ltda	Paraopeba	VM	1
Casca de café	<i>Coffea arabica</i>	Fazenda Limeira	Nepomuceno	CF2	2

Fonte: Da autora (2019).

Este trabalho foi realizado em conjunto com o trabalho de mestrado VEIGA (2016), e de cujas amostras foram obtidas as análises aqui mencionadas. Também foram utilizadas amostras de casca de café pirolisadas em atmosfera inerte de Argônio, obtidas em conjunto com FRANCA (2019), em seu trabalho de mestrado.

3.2 Preparação dos biocarvões.

3.2.1 Método 1

A preparação e produção dos biocarvões foram realizadas em laboratórios da Universidade Federal de Lavras. No primeiro caso, foi utilizado um forno elétrico que contava com um sistema que possibilitou a recuperação de gases (FIGURA 7). As biomassas de madeira e casca de café foram primeiramente secas na estufa a 105 ± 3 °C por cerca de 24 horas, e posteriormente pesadas para obtenção da massa seca. Dois quilos de cada biomassa foram submetidos a carbonização com a temperatura inicial de 100 °C, sendo a taxa de aquecimento de 1°C/min, atingindo temperaturas de 350, 450, 550 e 900 °C, e permanecendo 30 minutos na temperatura final.

Figura 7 – Forno elétrico, mufla.



Fonte: Da Autora (2019).

3.2.2 Método 2

A biomassa de *Coffea arábica* a ser preparada para se produzir o biocarvão foi seca em estufa a 45 °C por 24 horas, depois foi feita a moagem em moinho de facas com peneira de 1 mm e posteriormente pesada para se obter a massa seca (FIGURA 8).

Figura 8 - Biomassa antes da carbonização.



Fonte: Trabalho de mestrado (2019).

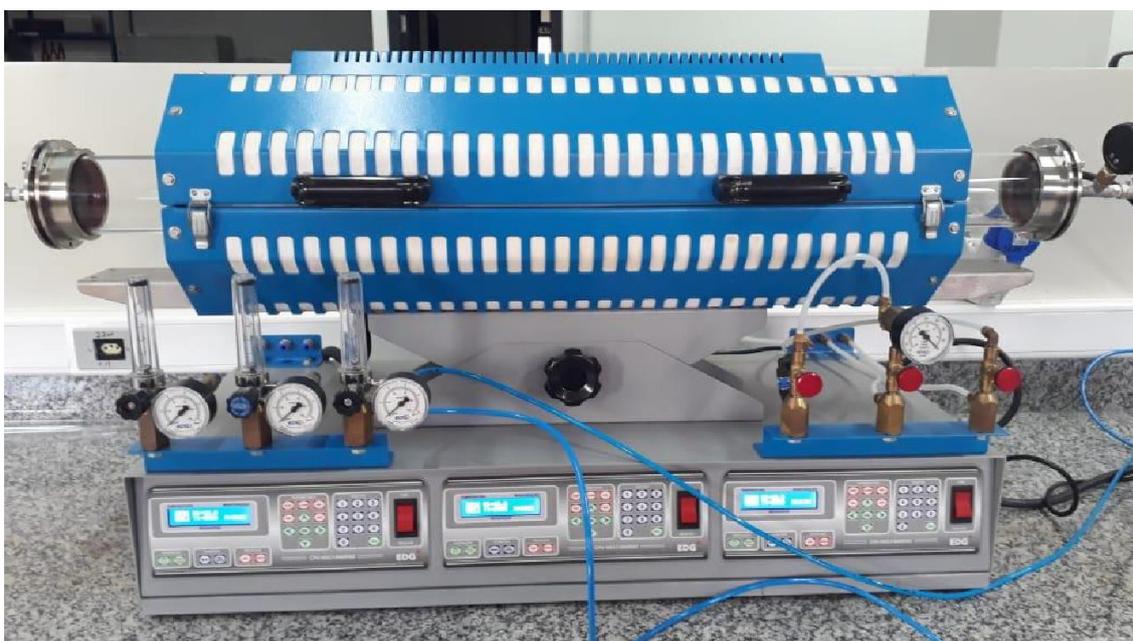
64 gramas da biomassa foram submetidas à pirólise, em um forno tubular EDG com três zonas, com rampas de aquecimento independentes. Foram feitas amostras em temperaturas de 400, 500, 750 e 900 °C, sendo a taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, permanecendo 2 horas em patamar. Durante a síntese foi estabelecido um fluxo de Argônio (Ar) de 500 ml/min, garantindo a manutenção de uma atmosfera inerte e sem presença de oxigênio. A Figura 9 apresenta a biomassa após a carbonização. A Figura 10 apresenta o forno na qual a biomassa foi submetida.

Figura 9- Biomassa depois da carbonização



Fonte: Trabalho de mestrado (2019).

Figura 10 - Forno tubular EDG.



Fonte: Da Autora (2019).

3.3 Caracterização do biocarvão.

As propriedades morfológicas dos biocarvões foram avaliadas através dos parâmetros a seguir.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A caracterização morfológica dos biocarvões produzidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o aparelho LEO EVO 40 XVP, no laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras.

As amostras dos biocarvões foram posicionadas sobre uma estrutura de alumínio (*stub*) sendo fixadas em superfície com fita de carbono dupla face. Posteriormente, foram levadas ao Sputtering, no qual receberam um banho de ouro, possibilitando assim o aumento da condutividade das amostras e sua melhor visualização. O aumento utilizado para a caracterização das amostras foi de 1000 vezes.

3.3.2 Sistemas de processamento de imagens *Environment for Visualising Images* ENVI.

Para a análise das imagens obtidas através do MEV foi utilizado o software ENVI para o cálculo da porcentagem de poro em relação a porcentagem de parede.

A classificação foi realizada pelo método *Parallelepiped*, no qual consiste em determinar se um pixel está dentro de uma classe ou não, para isso, usam os limiares de cada amostra. E esses limiares formam as dimensões de cada lado de um paralelepípedo em torno da média da classe, com isso, se um pixel cai dentro desta região do paralelepípedo, é atribuído á classe. Por outro lado, se o pixel estiver em mais de uma classe diferente, ele é colocado dentro da sobreposição de classes, e se não se enquadrar em nenhuma das classes, é atribuído à classe nula (SANTOS, 2013). Sendo assim, foram coletadas amostras de treinamento nas classes poro, parede do poro e parede e essas amostras foram utilizadas para a classificação supervisionada.

Para aumentar a precisão no resultado da estatística, foram utilizadas em algumas imagens três cores distintas. O preto representa a classe Poro, o azul representando a classe Parede Interna do Poro, e o branco representando a classe de Parede.

3.3.3 Classificação de porosidade.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) podemos classificar os poros em três classes de tamanho, baseados em seu diâmetro como observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação de porosidade.

Classificação	Diâmetro médio (Å)
Microporo	< 20 Å
Mesoporo	Entre 20 Å e 500 Å
Macroporo	> 500 Å

Fonte: IUPAC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se que boa parte da porosidade em biocarvões é decorrente da liberação de materiais voláteis e da resistência das estruturas encontradas em cada biomassa. Com o aumento na temperatura de pirólise ocorre o derretimento, fusão e quebras de partículas que modificam as estruturas originais das biomassas, e podem ocasionar a formação de porosidade (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

Tendo em vista a importância da porosidade dos biocarvões, foi possível inferir que, a maioria dos poros em todas as biomassas aqui analisadas encontra-se na classe de macroporos, conforme a classificação da IUPAC, esta classificação não exclui a presença de microporos e mesoporos.

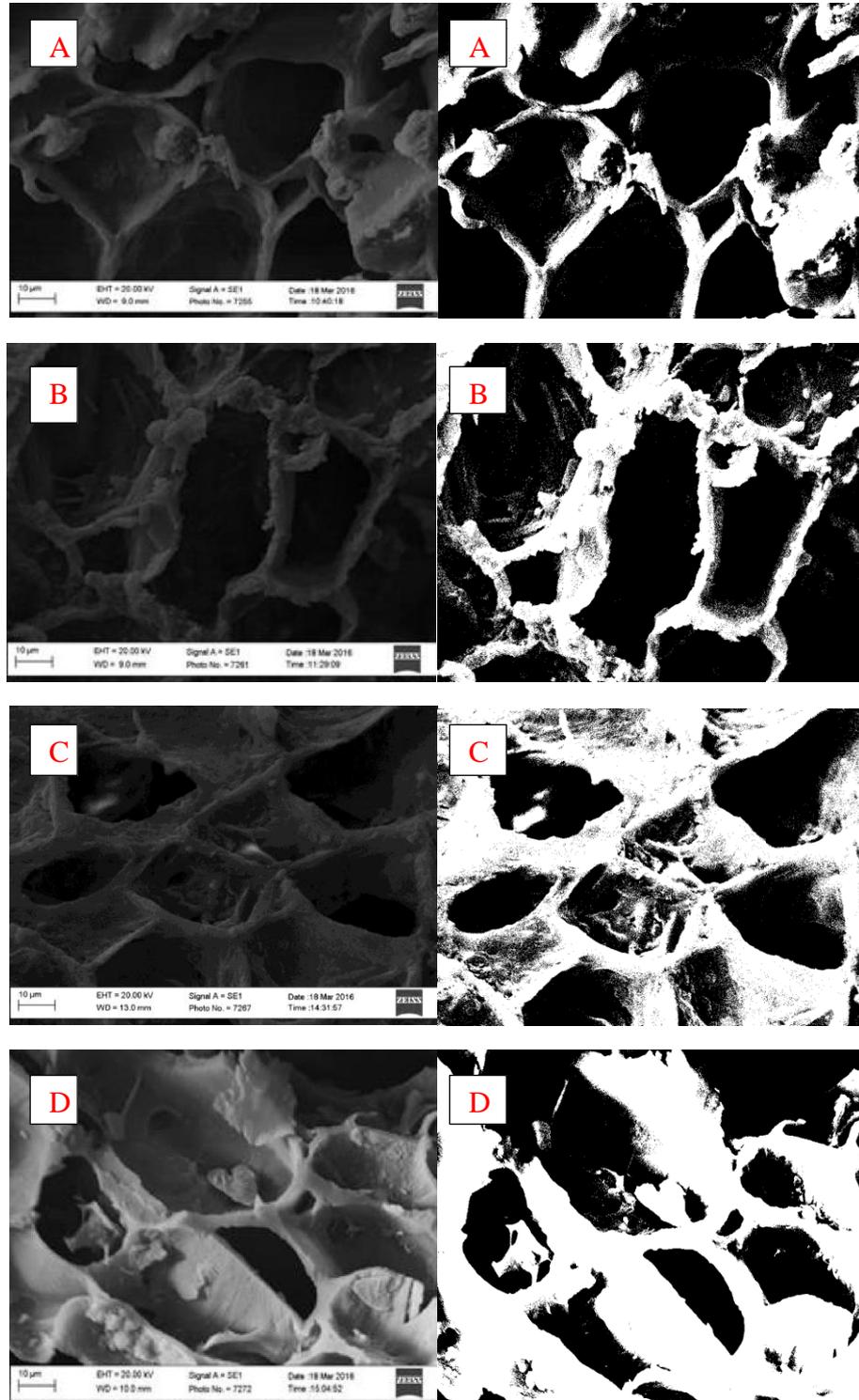
Observou-se pelas imagens obtidas pelo ENVI (Figura 11 e na Tabela 3) que a biomassa de casca de café (CF1) possui a maior porcentagem de área de parede em relação a área de poro nas temperaturas de 550 e 900 °C, e que sua porosidade não aumentou conforme o aumento da temperatura de carbonização. Este fato mostra-se contrário ao aumento sólido da densidade da partícula e o aumento do volume dos poros, correspondentes a elevação da temperatura da pirólise. Segundo (BROWN, et al., 2006) o aumento da superfície específica é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de pirólise.

Tabela 3 - Dados obtidos pelo ENVI.

Biomassa	Temperatura de carbonização (°C)	Resolução (MEV)	Área de parede %	Área de poro %
CF1	350°	1000x	33,57	66,42
CF1	450°	1000x	36,49	63,50
CF1	550°	1000x	57,54	42,45
CF1	900°	1000x	73,11	26,88

Fonte: Da Autora (2019).

Figura 11- Micrografias dos biocarvões de casca de café (CF1) produzidos em diferentes temperaturas de carbonização, respectivamente a 350 (A), 450 (B), 550 (C), 900 °C (D), conforme obtidas pelo MEV, e também mediante o tratamento do software ENVI, na escala de 10 µm.



Fonte: Da Autora (2019); Veiga (2016).

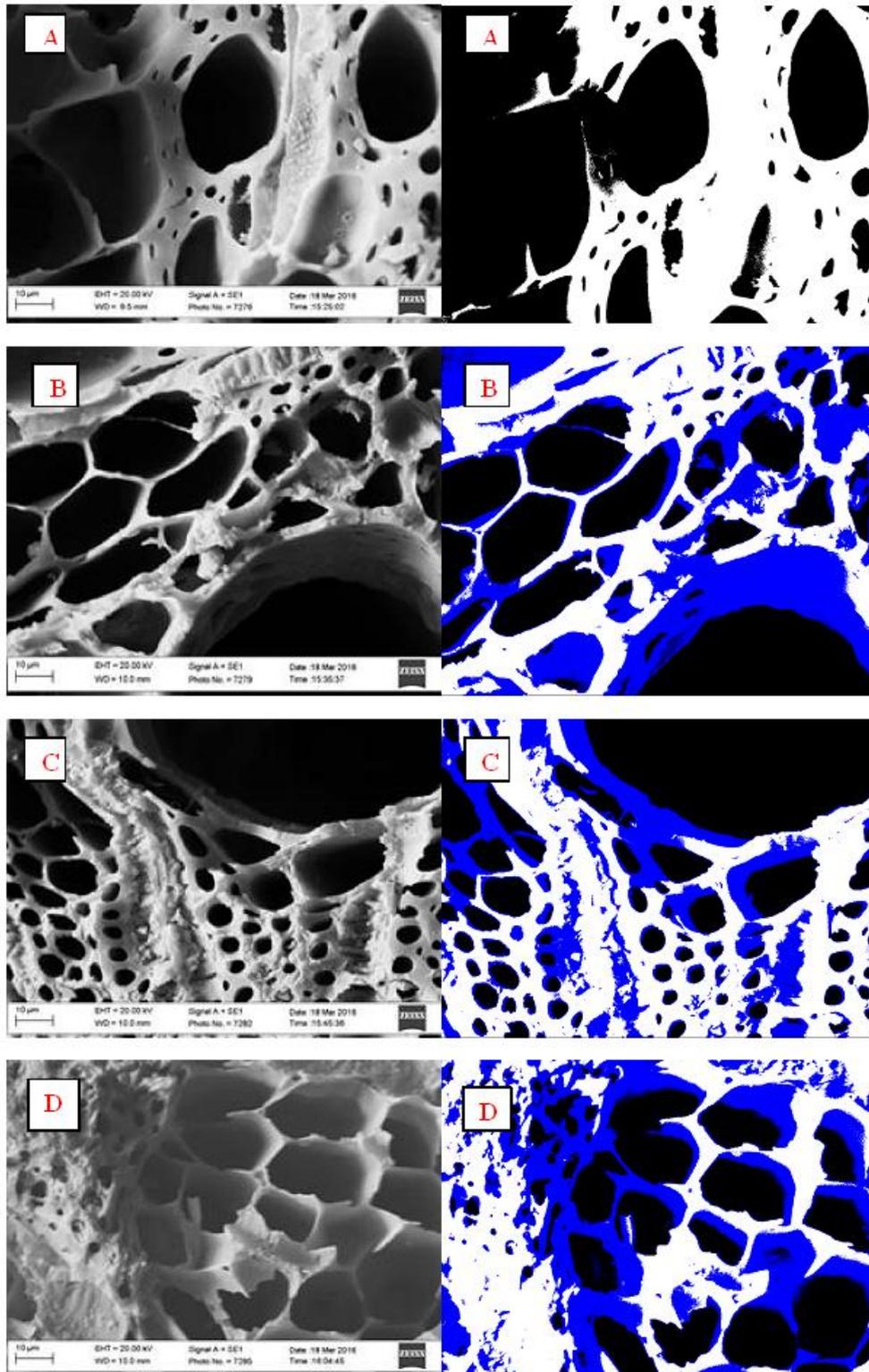
A biomassa CORE apresentou, em todas as temperaturas, a área de poro maior que de parede (FIGURA 12 e TABELA 4).

Tabela 4 - Dados obtidos pelo ENVI.

Biomassa	Temperatura de carbonização (°C)	Resolução (MEV)	Área de parede %	Área de poro %
CORE	350°	1000x	48,54	51,45
CORE	450°	1000x	34,07	65,92
CORE	550°	1000x	45,44	54,55
CORE	900°	1000x	29,24	70,75

Fonte: Da Autora (2019).

Figura 12- Micrografias dos biocarvões de *Corymbia citriodora* (CORE) produzidos em diferentes temperaturas de carbonização, respectivamente a 350 (A), 450 (B), 550 (C), 900 °C (D), conforme obtidas pelo MEV, e também mediante o tratamento do software ENVI, na escala de 10 µm.



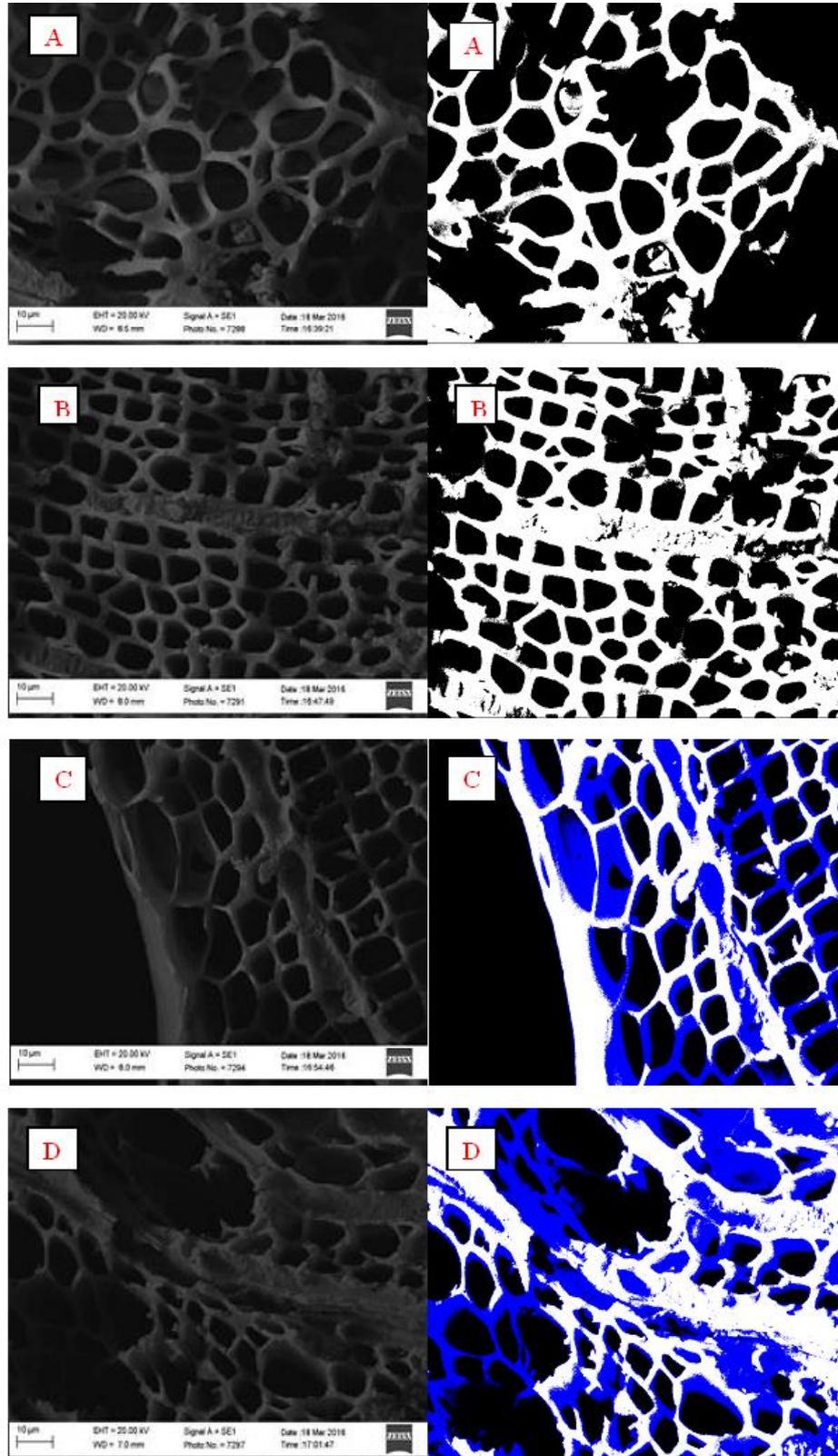
A biomassa de VM apresentou nas temperaturas de 350 e 550 °C, a porcentagem de poro maior que de parede (TABELA 5 E FIGURA 13). Observa-se a tendência da formação de poros heterogêneos. Na temperatura de 900 °C podemos perceber paredes celulares mais finas.

Tabela 5 - Dados obtidos pelo ENVI.

Biomassa	Temperatura de carbonização (°C)	Resolução (MEV)	Área de parede %	Área de poro %
VM	350°	1000x	38,18	61,81
VM	450°	1000x	51,33	48,66
VM	550°	1000x	30,57	69,42
VM	900°	1000x	60,05	39,94

Fonte: Da Autora (2019).

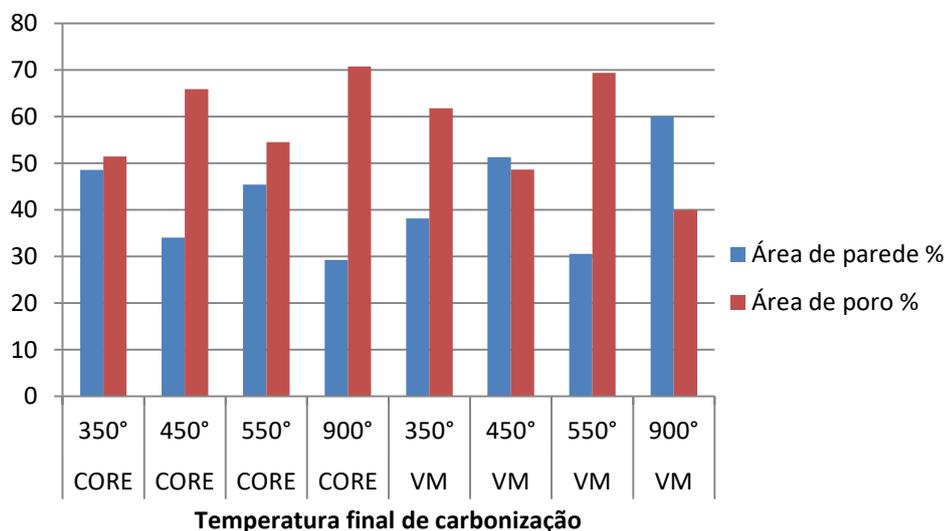
Figura 13- Micrografias dos biocarvões de *Eucalyptun urophylla* (VM) produzidos em diferentes temperaturas de carbonização, respectivamente a 350 (A), 450 (B), 550 (C), 900 °C (D), conforme obtidas pelo MEV, e também mediante o tratamento do software ENVI, na escala de 10 µm.



Fonte: Da Autora (2019), Veiga (2016).

A biomassa de *Eucalyptus urophylla* quando comparado a de *Corymbia citriodora* apresentou uma maior porcentagem na área de parede nas temperaturas de 450° e 900° C (FIGURA 14).

Figura 14- Dados obtidos pelo ENVI das biomassas de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora*



Fonte: Da Autora (2019).

Assim como observado por Veiga (2016), podemos perceber uma semelhança nas estruturas das biomassas com as micrografias (Figura 12 e 13), na qual apresentam uma estrutura porosa e fibrosa. Nas temperaturas de 350° e 450°C podemos perceber a presença de irregularidades na superfície dos biocarvões e com o aumento da temperatura a superfície tende a ser mais uniforme assim como a frequência e o tamanho da porosidade tende a aumentar. Os biocarvões produzidos a 900°C apresentaram estruturas mais degradadas e contraídas, pela maior volatilização e degradação dos componentes da parede celular em função da elevada temperatura.

Os dados obtidos no método 2 apresentam que os poros identificados nesta análise de CF2 são exclusivamente macroporos, e que nesta imagem não foi possível identificar os micro e mesoporos produzidos durante o processo de pirólise (FIGURA 15). Conforme a Tabela 6, em todas as temperaturas a área de poro foi maior que a área de parede.

Os macroporos são importantes para o solo, pois favorecem o arejamento e a hidrologia, promovendo também um habitat para os micróbios (NOBREGA, 2011). Brodowski e colaboradores (2005) afirmam que a porosidade do biocarvão pode ocorrer em várias escalas, o que afeta a proporção de água que pode ser retida e, igualmente, a acessibilidade das águas residuais e solutos para plantas. Com a presença de macroporos as

plantas podem exercer tensão suficiente para extrair o conteúdo que podem não drenar naturalmente.

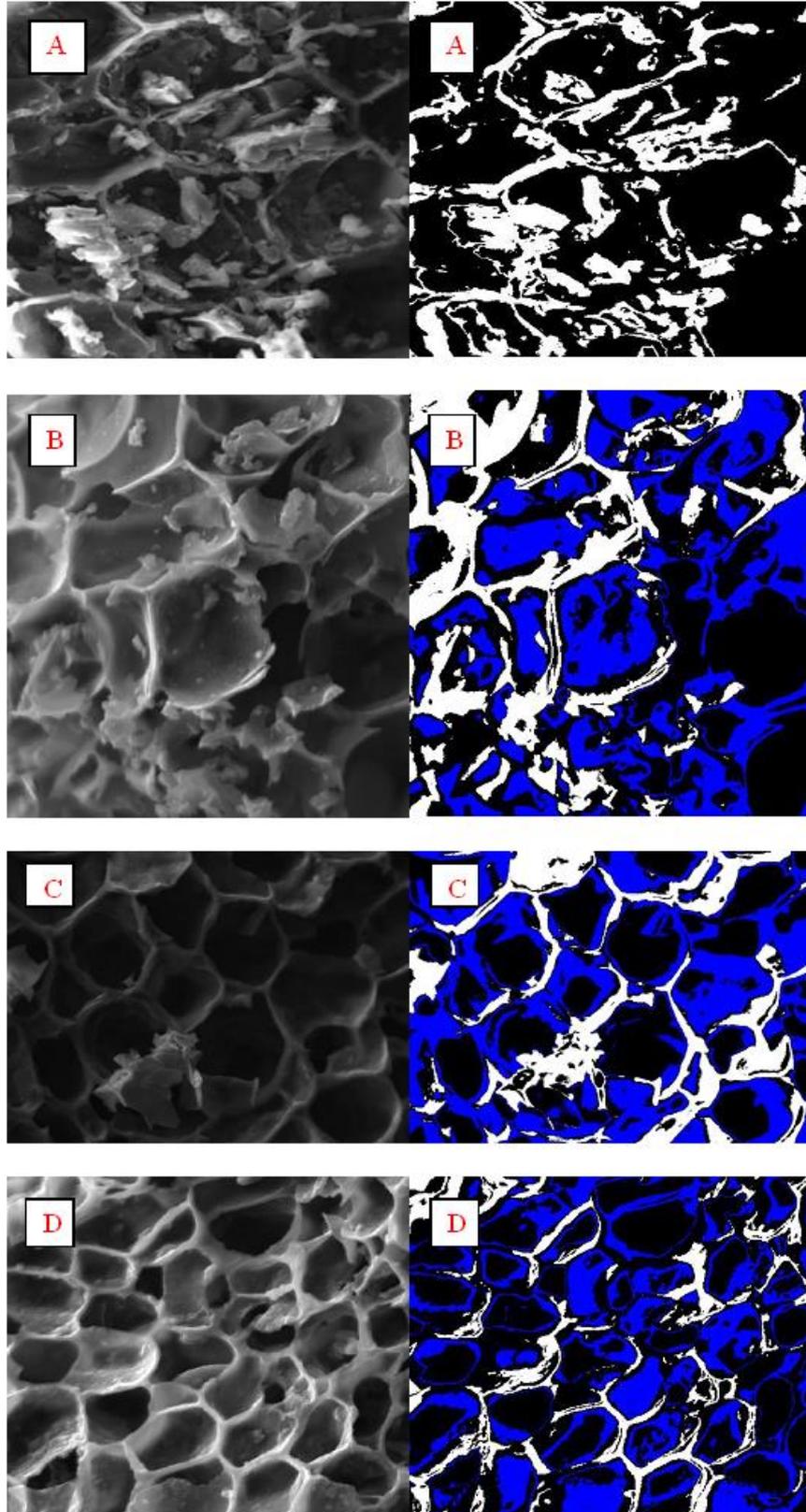
Pela análise das imagens de MEV na temperatura de 400 °C percebe-se uma maior obstrução dos poros do que nas outras temperaturas. Comparando as amostras de CF1 com as amostras de CF2, conseguimos perceber que há uma diferença sobre a nitidez da profundidade do poro, que se encontra apresentando perfurações. Observa-se também que as amostras de CF2 obtiveram uma quantidade maior de poros do que as de CF1, este fato confirma que ocorrem diferenças no produto final, quando a mesma matéria prima é submetida a diferentes métodos de pirólise dependendo a taxa de aquecimento e também da atmosfera inerte utilizada na síntese do CF2.

Tabela 6 - Dados obtidos pelo ENVI.

Biomassa	Temperatura de carbonização (°C)	Resolução (MEV)	Área de parede	Área de poro
			%	%
CF2	400°	1000x	25,3	74,6
CF2	500°	1000x	20,5	79,4
CF2	750°	1000x	19,8	80,1
CF2	900°	1000x	25,5	74,4

Fonte: Da Autora (2019).

Figura 15- Micrografias dos biocarvões de casca de café (CF2) produzidos em diferentes temperaturas de carbonização, respectivamente a 400 (A), 500 (B), 750 (C) e 900 °C (D) conforme obtidas pelo MEV, e também mediante o tratamento do software ENVI, na escala de 20 μm .



Fonte: Da Autora (2019).

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até agora indicam que as estruturas dos biocarvões estão diretamente ligadas à temperatura de pirólise a qual as biomassas originais foram submetidas, assim como as propriedades da sua matéria prima. Os biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora* tem grande propensão a características semelhantes entre si. A biomassa de casca de café se mostrou diferente das outras, apresentando uma película cobrindo a sua porosidade tanto no método 1 quanto 2. A preservação de elementos de vasos e a formação de poros que ocorrem com o aumento da temperatura de pirólise são importantes.

Tudo leva a crer que as biomassas analisadas podem vir a ser utilizadas como aditivos para solos de diferentes características, já que a porosidade do material está diretamente relacionada com a melhoria das propriedades químicas, principalmente pela alta superfície específica, o que resulta no aumento da capacidade de troca de cátions, adsorção de nutrientes e alocação de populações microbiológicas que ficam nesses poros.

Os dados indicam boas perspectivas para se definir novas estratégias de produção de biocarvões com características semelhantes ao material carbonáceo encontrado nas TPI's, gerando novas possibilidades no melhoramento de solos de forma sustentável.

As perspectivas com este trabalho é que se explore mais o uso de materiais renováveis para se utilizar como condicionadores de solo e que esse estudo possa servir como referência e incentivo ao desenvolvimento de novas pesquisas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R.A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.
- ALHO, C. F. B. V. **Biocarvão produzido a partir de madeira de Pinus sp. e Eucalyptus sp.** Dissertação de Mestrado. UFRRJ, Seropédica, Rio de Janeiro. 2012.
- ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.42, n.8, p.1619-1640, 2003.
- AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 34-51.
- BARBOSA, C. F. **Caracterização de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600 °C** . 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre. 2016.
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia. **Projeto Radambrasil**, folha SB. 20, Purus. Rio de Janeiro, 1978. 561 p.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. 14. ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 2008.

BREWER, C.E.; CHUANG, V.J.; MASIELLO, C.A.; GONNERMANN, H.; GAO, X.; DUGAN, B.; DRIVER, L.E.; PANZACCHI, P.; ZYGOURAKIS, K.; DAVIES, C.A. New approaches to measuring biochar density and porosity. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 66, p. 176-185, 2014.

BRIDGWATER, A. V. **Review of thermochemical biomass conversion**: report B 202. Oxon: Energy Technology Support Unit, 1991. 76 p.

BRODOWSKI, S., AMELUNG, W., HAUMAIER, L., ABETZ, C., & ZECH, W. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. **Geoderma**, 128(1-2), 116-129. 2005.

BROWNE, F. L. **Theories of the combustion of wood and its control**. Madison, A Survey of the Literature, FPL - Forest Products Laboratory, 68 p., 1958.

BROWN, R. Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Eds). **Biochar for environmental management: Science and Technology**. London:Earthscan, 2009. p. 127-148.

BROWNSORT, P. A. **Biomass pyrolysis processes**: review of scope, control and variability. United Kingdom Biochar Research Centre, v.1, p. 1-39, 2009.

CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, Essex, v. 107, p. 419-428, 2012.

CHEN, T. et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource technology**, v. 164, p. 47-54, jul. 2014.

CUNHA, T. J. F. **Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta de Índio)**. Tese (Doutorado) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 123p. 2005.

CUNHA, T. J. F. et al. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta). **Acta Amazônica**, Manaus, v. 37, n. 1, p. 91-98, 2007.

DEMEYER, A.; VOUNDI NKANA, J.C.; VERLOO, M.G. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource Technology**. 77, p. 287-295. 2001.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 243-248, 2004.

DEVEREUX, R. C.; STURROCK, C. J.; MOONEY, S. J. The effects of biochar on soil physical properties and winter wheat growth. **Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh**, v. 103, n. 1, p. 13-18, 2012.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 13-29.

EKEBAFE, M. O.; EKEBAFE, L. O.; MALIKI, M. Utilisation of biochar and superabsorbent polymers for soil amendment. **Science Progress**, v. 96, p. p.85-94, 2013.

ENDERS, A.; HANLEY, K.; WHITMAN, T.; JOSEPH, S.; LEHMANN, J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 114, p. 644-653, 2012.

EMBRAPA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DOS SOLOS. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Embrapa - Serviço de Produção de Informação. Brasília, p. 412. 2006.

FRANCA, J. R. 2019. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

GAUNT, J.; COWIE A. Biochar, greenhouse gas accounting and emissions trading. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management: science and Technology**. London: Earthscan, 2009. p. 317-340.

GLASER, Bruno et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7-8, p. 669-678, 2000.

GLASER, B. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Phil. Trans. R. Soc. B**, v. 362, p. 187-196, 2007.

GOLDSTEIN, IRVING S. **Degradation and protection of wood from thermal attack**. New York, Syracuse University Press, (1), 380 p. 1973.

GUARNIERI, Simone et al. **Alterações de atributos do solo devido ao emprego de biocarvão de frutos de cocos *nucifera l.*** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Mato Grosso. 2016.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Atlas do Censo Demográfico 2010/IBGE**. Rio de Janeiro: IBGE, 2013. 156 p. Disponível em: <https://goo.gl/qzrwqS>. Acesso em: 19 jul. 2019.

JACOBSON, S. Forest application of granulated wood ash on mineral soils in Sweden. In: HENRY, C. L.; HARRISON, R. B.; BASTIAN, R. K. (eds.) **The forest alternative: Principles and practice of residuals use**. pp. 123-126. Col. For. Res. Publications, Washington, EUA. 2000.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES Jr, T.R.; MILES, T.R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**. 54, p. 17-46. 1998.

JOSEPH, S. et al. Developing biochar classification and test methods. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. New York: Earthscan, 2009. p. 107-126.

KÄMPF, Nestor; KERN, Dirse Clara. O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4, p. 277-320, 2005.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 126–1140, 2016.

KEILUWEIT, Marco et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental science & technology**, v. 44, n. 4, p. 1247-1253, 2010.

KLOSS, S. et al. Characterization of slowpyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 41, n. 4, p. 990-1000, 2012.

KOLLMAN, F. F. P.; COTÊ, J. W. A. **Principles of wood science and tecnologia, I. Solid wood**. Editora Springer – Verlag, Berlim, p. 592, 1988.

KOOKANA, R.S.; SARMAH, A.K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environment benefits and unintended consequences. **Advances in Agronomy** 112, 103-143, 2011

KUMADA, K. Studies on the color of humic acids. Part 1 On the concepts of humic substances and humification. **Soil science and plant nutrition**, v. 11, p. 151-157, 1965.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K.S.; YANG, W.; PARK, Y.-K.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 148, p. 196–201, 2013.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**. [s.l: s.n.]. v. 1p. 449.

LEHMANN, J., DA SILVA, J., STEINER, C., NEHLS, T., ZECH, W. & GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthroisol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, v. 249, p. 343–357, 2003.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. In: **Biochar for environmental management: Science and Technology**. London: Earthscan, 2009. p. 1-12.

LEHMANN, J. Terra preta nova: where to from here? In: WOODS, W. I. et al. (Ed.). **Amazonian dark earths: win sombroek's vision**. New York: Springer, chap. 28, p. 473-486. 2007.

LINS, J. Terra Preta de Índio: uma lição dos povos pré-colombianos da Amazônia. **Revista Agriculturas**: : experiências em agroecologia. v. 12. 37 p. 2015.

LIU, Y.-J.; HUANG, W.-J. Quantitative Analysis of Graphene Sheet Content in Wood Char Powders during Catalytic Pyrolysis. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 5, p. 406–410, maio 2013.

LEVAN, S. L.; WINANDY, J. E. Effects of fire retardants treatment on wood stent: a review. **Wood Science and Techonology**, v. 22, p. 113-131, 1990.

MADARI, B. E.; COSTA, A. R.; CASTRO, L. M.; SANTOS, J. L.; BENITES, V. M.; ROCHA, A. O.; MACHADO, P. L. O. A. **Comunicado Técnico 125**. Goiânia, GO. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Arroz e Feijão. 2006. 4 p.

MCCARL, B. A., PEACOCKE, C.; CHRISMAN, R.; KUNG, C.; SANDS, R. D. Economics of biochar production, utilisation and gas offsets. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Eds). **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. London: Earthscan, 2009. p. 341-356.

MIKAN, C. J.; ABRAMS, M. D. Altered forest composition and soil properties of historic charcoal hearths in southeastern Pennsylvania. **Canadian Journal of Forest Research- Revue Canadienne De Recherche Forestiere**, v. 25, n. 5, p. 687-696, 1995.

MUSE, J.K.; MITCHELL, C.C. Paper mill boiler ash and lime by-products as soil liming materials. **Agronomy Journal**. 87, p. 432-438. 1995.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**. v.11, 901-909, 1987.

NÓBREGA, Ísis Patrícia Cardoso. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo**. Tese de Doutorado. ISA/UTL. 2011.

NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.

OLANDERS, B.; STEENARI, B.-M. **Characterization of ashes from wood and straw. Biomass and Bioenergy**. 8 (2), p. 105-115. 1995.

OLIVEIRA, J. B. **Propriedades e controle de qualidade do carvão vegetal**. Belo Horizonte, M.G., CETEC – Centro Tecnológico de Minas Gerais, p.77-89, 1982.

PEREIRA, JULIANA RIBEIRO COSTA. **Potencial do biocarvão para a produção de milho e melhoria da qualidade do solo**. Embrapa Semiárido-Tese/dissertação (ALICE), 2019.

PASSOS, R. R. et al. **Biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600° C como condicionadores do solo**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

PASTOR-VILLEGAS, J. et al. Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1-2, p. 103-108, 2006.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, p.761-768, 2012. [http:// dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012000700009](http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012000700009).

RODRIGUES, T. E. Solos da Amazônia. In: ALVAREZ, V. H. et al (Ed.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. Cap.60. p. 19.

RODRIGUES, E. M.; PAULA, N. F. DE; PAULA, R. C. DE. Cultivo de eucalipto com biocarvão de resíduos de folhas de palmeira dendê. **IV Simpósio de Tecnologia Sucroenergética e de Biocombustíveis**, p. 139–143, 2016.

SCHMIDT, M. W. I.; SKJEMSTAD, J. O. Carbon isotope geochemistry and nanomorphology of soil black carbon: black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning. **Global Biogeochemistry Cycles**, Mainz, v. 16, p. 1123, 2002.

SILVA, Luis Fernando Vieira da. **Biocarvão da palha do fruto do cafeeiro na remediação do solo e na complementação de substratos**. 2018. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, Monte Carmelo, 2018.

SILVA NETO, P. J.; MATOS, P. G. G.; MARTINS, A.C.S.; SILVA, A.P. **Sistema de produção para Amazônia brasileira**. Belém: CEPLAC, 2001.

STEENARI, B.-M.; KARLSSON, L.G.; LINDQVIST, O. Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. **Biomass and Bioenergy**. 16, p. 119-136. 1999.

STEENARI, B.; SCHELANDER, S.; LINDQVIST, O. Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB — a comparative study. **Fuel and Energy**, volume 78, issue 2, p. 249-258. 1999.

STEINER, C.; BLUM, W.E.H.; ZECH, W.; DE MACEDO, J.L.V.; TEIXEIRA, W.G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant Soil**. v. 291, p. 275-290, 2007.

SOARES, Jenaina Ribeiro. **Estudo de solos antropogênicos da Amazônia utilizando a espectroscopia Raman**. Dissertação (Mestrado) ,Departamento de Física da UFMG, 2011.

SOMBROEK, Wim G.; NACHTERGAELE, Freddy O.; HEBEL, Axel. Amounts, dynamics and sequestering of carbon in tropical and subtropical soils. **Ambio**. Stockholm, v. 22, n. 7, p. 417-426, 1993.

SONG, X. D.; XUE, X. Y.; CHEN, D. Z.; HE, P. J.; DAI, X. H. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. **Chemosphere**, v. 109, p. 213–220, 2014.

TANG, J. ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, n. 6, p. 653–659. 2013.

TRUGILHO, Paulo Fernando; **Material didático**. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

VAMVUKA, D.; ZOGRAFOS, D. Predicting the behaviour of ash from agricultural waste during combustion. **Fuel**. 83, p. 2051-2057. 2004.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. In: **Fuel**, v.89: p. 913-933. 2010.

VEIGA, T. R. L. A. **Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto**. 2016. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

WANG, Z. Wang, F.; Cao, J.; Wang, J. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 8, p. 942–950, 2010.

WOICIECHOWSKI, Thiago et al. Nutrientes e umidade do solo após a incorporação de biocarvão em um plantio de *Eucalyptus benthamii*. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 4, p. 1455-1464, 2018.

WOODS, W. I.; MCCANN, J. M. The anthropogenic origin and persistence of Amazonian dark earths. In: **The Yearbook of the Conference of Latin American Geographers**, Austin. University of Texas, 1999. p.7-14.

WOOLF, D. et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nat Commun** 1, 56 p. 2010.

WENZL, H. F. J. **The chemical technology of Wood**. New York, Academic Press, p. 692, 1970.

YANAI, Y., Toyota, K., OKAZAKI, M. Effects of charco ai addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments. **Soil Science and Plant Nutrition** , Volume 53(2), p.18] -188. 2007.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 256-257, p. 1-9, 2013.

ZHOU, J.-H.;SUI, Z.-J.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y.-C.; YUAN, W.-K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. **Carbon**, 45, p.785-996. 2007.