

Casca de macadâmia (*Macadamia integrifolia*) e seu potencial para a produção de biocarvões

Foto: Carlos Francisco Brazão Vieira Alho



*Claudia Maria Branco de Freitas Maia*¹
*Laíne Furlanetto Araújo*²
*Beata Eموke Madari*³
*Felipe de Lima Gaioso*⁴
*Marcela Guiotoku*⁵
*Carlos Francisco Brazão Vieira Alho*⁶

Biocarvão é o produto da pirólise (ou carbonização) da biomassa, isto é, sua conversão térmica em ambiente pobre ou sem oxigênio, cuja finalidade é o uso como condicionador de solos (LEHMANN et al., 2011). O biocarvão vem sendo usado no solo devido ao seu potencial de estocar carbono no solo, tendo em vista a alta estabilidade de sua estrutura carbonácea. Além disto, seu uso tem demonstrado melhorar as propriedades físicas e químicas do solo, levando ao aumento de produtividade (KOOKANA et al., 2011; LEHMANN; JOSEPH 2009). Considerando a grande diversidade das características dos biocarvões de diferentes tipos de biomassa e condições de pirólise, espera-se que nem todo carvão produza os mesmos efeitos nos diferentes tipos de solos. Portanto, são necessários estudos visando determinar as características físico-químicas de interesse agrônomo dos biocarvões.

A noqueira macadâmia (*Macadamia integrifolia*) é uma árvore originária da Austrália, pertencente à família Proteaceae, que produz uma noz de alto valor no mercado internacional, com grande

aceitação entre os consumidores (PENONI et al., 2011). Introduzida comercialmente no Brasil no início da década de 1990, hoje existem aproximadamente 6.000 ha plantados com esta espécie, sendo que, em 2011, a estimativa de produção foi de 4.000 toneladas de noz em casca, 70% maior do que as safras passadas (SAFRA..., 2011). A cada tonelada de noz produzida, são geradas cerca de 70 a 77% de resíduos de casca ou carpelo, em geral usados em atividades de jardinocultura, produção de mudas (PENONI et al. 2011; PIMENTEL et al., 2007) ou ainda queimados como combustível em caldeiras (WECHSLER et al., 2011). A densidade do epicarpo da macadâmia está em torno de 0,680 g cm⁻³ e seus principais componentes são: lignina (47,6%); celulose (25,8%); hemiceluloses (11,7%); cinzas (0-2%); e, aproximadamente, 10% de umidade (TOLES et al., 1998). Devido ao alto teor de lignina, este material apresenta-se com potencial para a carbonização e rendimento em carbono fixo, uma vez que existe uma relação direta entre estes dois parâmetros (BRITO; BARRICHELO, 1977). Segundo dados da

¹Engenheira-agrônoma, Doutora, Pesquisadora da Embrapa Florestas, claudia.maia@cnpf.embrapa.br

²Graduanda em Tecnologia em Química Ambiental, laine_araujo@hotmail.com

³Engenheira-agrônoma, Doutora, Pesquisadora da Embrapa Arroz e Feijão, madari@cnpaf.embrapa.br

⁴Graduando em Agronomia, Universidade Federal de Goiás, felipegaioso@live.com

⁵Química, Mestre, Analista da Embrapa Florestas, marcela@cnpf.embrapa.br

⁶Engenheiro Florestal, mestrando em Ciências Ambientais e Florestais, alhojunior@gmail.com

literatura, a carbonização da casca de macadâmia gera 0,4% em cinzas, 79,7% em voláteis e 19,9% em carbono fixo (STREZOV et al., 2007). Segundo este mesmo autor, a análise elementar da casca de macadâmia revelou 53,0% em carbono (C), 6,0% em hidrogênio (H), 0,3% em nitrogênio (N) e 40,5% em oxigênio (O, estimado por diferença).

Neste trabalho foram comparadas as características físico-químicas de carvões produzidos a partir da biomassa residual da castanha macadâmia (epicarpo ou casca da noz), a três diferentes temperaturas finais de pirólise.

As amostras de macadâmia foram secas a 110 °C e moídas em moinhos de facas a 2 mm. O processo de pirólise foi conduzido em forno mufla adaptado com condensadores tipo Liebig para a coleta do licor pirolenhoso. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹, com diferentes temperaturas finais de carbonização (350, 450 e 550 °C) e patamar de 60 min nas respectivas temperaturas. Os experimentos foram realizados em triplicata. A umidade foi determinada mantendo as amostras em estufa à 100 °C por 24 h e, para o teor de cinzas, as mesmas amostras já secas foram colocadas em forno mufla à 700 °C por 4 h. O rendimento em sólidos foi de 40,97% para 350 °C, 36,05% para 450 °C e 32,47% para 550 °C.

A casca de macadâmia e as amostras de carvão foram submetidas à análise dos teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), sendo realizadas via combustão seca, pelo método Dumas, por meio do analisador elementar CHNS/O 2400 Série II da Perkin Elmer. A determinação da massa dos materiais foi feita com uso de microbalança modelo AD6 da Perkin Elmer. A porcentagem de oxigênio foi obtida por diferença. A análise elementar dos carvões da casca de macadâmia são mostrados na Tabela 1.

Observa-se um aumento dos teores de C à medida que a temperatura final de pirólise é aumentada e, por consequência, as razões H/C e O/C decrescem com o aumento de temperatura, demonstrando que durante a pirólise ocorrem processos de condensação e aromatização da matriz carbonácea.

A espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa foi realizada em equipamento Varian IR-640, adquirindo-se 64 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras (1%) foram incorporadas em KBr grau FTIR. Os espectros foram registrados por absorbância, com correção da linha base, e analisados pelo método Savitzky-Golay. Os espectros das amostras de carvão da casca da macadâmia mostraram aspectos típicos de material lignocelulósico (Figura 1). Bandas de absorbância a 3.350 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento de O-H e N-H estão presentes em todas as amostras, porém em diferentes intensidades. As bandas em torno de 2.927 cm⁻¹ são atribuídas a estiramento de C-H de grupos alifáticos (CH₃, CH₂ e CH) e ocorrem em intensidade decrescente, a partir do material *in natura* até o carvão produzido a 550 °C. Por outro lado, a banda em 3.050 cm⁻¹, atribuída a C-H de aromáticos, está presente nos espectros dos carvões produzidos a 450 e 550 °C, evidenciando processos de aromatização nestes materiais (SHARMA et al., 2004). As bandas em torno de 1.693 cm⁻¹, atribuídas a grupos carboxilas, também estão presentes nos espectros dos carvões, mas com menor intensidade na amostra produzida a 550 °C, indicando a perda deste grupo funcional com o aumento da temperatura de pirólise, possivelmente devido à degradação da celulose e lignina (LENG et al., 2011). Estruturas aromáticas estão representadas pelas bandas em torno de 1.590 cm⁻¹, indicativas de vibrações em anéis aromáticos (GOLONKA et al., 2005), presentes em intensidades mais elevadas nos carvões do que na casca de macadâmia *in natura*. A forte banda em 1.046 cm⁻¹ na amostra da casca de macadâmia *in natura* pode ser atribuída a grupos metoxilas, possivelmente em ligninas, ou grupamentos OH

Tabela 1. Análise elementar da casca de macadâmia e dos carvões a partir dela produzidos a diferentes temperaturas.

Amostra	%C	%H	%N	%O	H/C	O/C
Casca de macadâmia <i>in natura</i>	47,86	5,80	0,39	45,95	0,12	0,96
Casca de macadâmia pirolisada a 350°	70,27	4,38	0,74	24,61	0,06	0,35
Casca de macadâmia pirolisada a 450°	76,57	3,44	0,71	19,28	0,04	0,25
Casca de macadâmia pirolisada a 550°	81,47	2,76	0,60	15,17	0,03	0,19

presentes nos carboidratos. Nota-se que esta banda praticamente desaparece nas amostras de carvões, indicando a degradação destas estruturas, especialmente no carvão produzido a 550 °C. As bandas em 876 cm⁻¹, que podem ser atribuídas a anéis aromáticos condensados, tais como o naftaleno ou antraceno (SHARMA et al., 2004), destacam-se nos espectros dos carvões.

As amostras *in natura* e pirolisadas foram ainda analisadas termogravimetricamente (TGA e DTA), em atmosfera inerte (N₂) com fluxo de 20 ml min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 C min⁻¹ até 600 °C. Nas curvas de TGA (Figura 2) observa-se uma primeira perda de massa em 110 °C, que corresponde à liberação de moléculas de água em todos os

materiais. O aumento da estabilidade térmica dos materiais pirolisados em função do aumento da temperatura final de pirólise pode ser visualizado comparando-se o início da segunda perda de massa, que se inicia em 250 °C para a matéria-prima, e em 300 °C para a amostra pirolisada a 350 °C. A estabilidade térmica é semelhante para as amostras pirolisadas em 450 °C e 550 °C, com início da degradação em torno de 350 °C. A segunda perda de massa corresponde à degradação térmica da celulose (no caso da matéria-prima) e de resíduos de celulose e lignina, nos casos dos carvões. Nota-se, na curva do material *in natura*, que um terceiro evento térmico inicia-se perto de 320 °C, correspondente à degradação das macromoléculas de lignina.

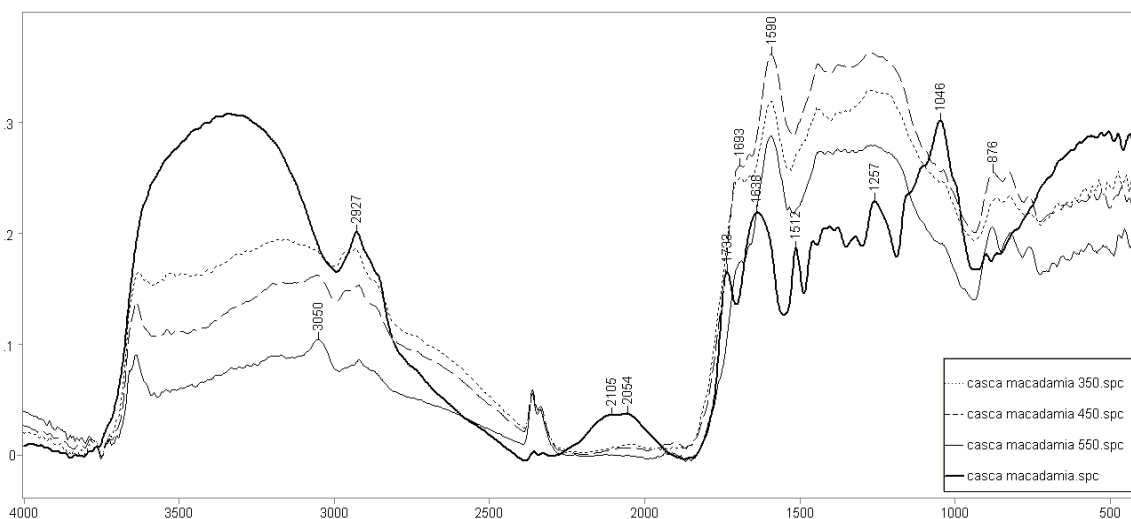


Figura 1. Espectros de infravermelho por refletância difusa (DRIFT) da casca de macadâmia e seus carvões produzidos a diferentes temperaturas.

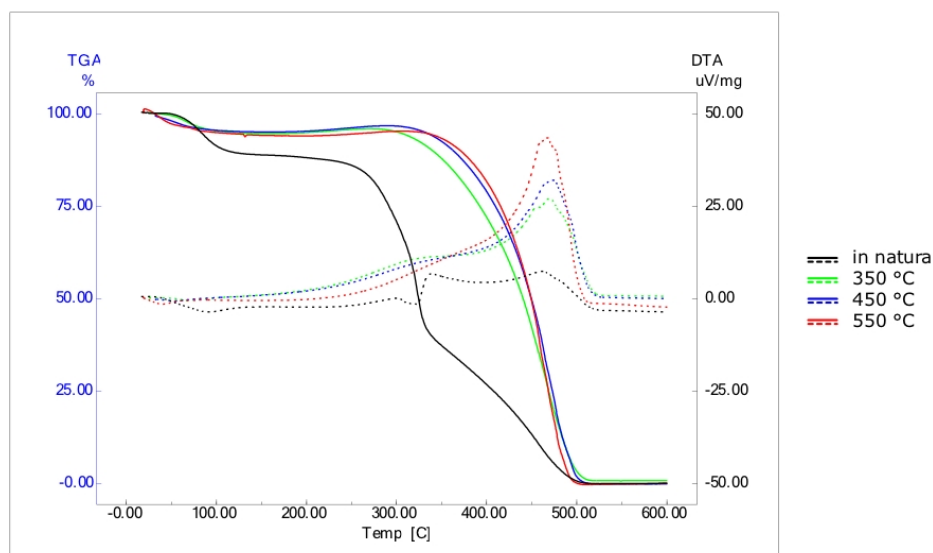


Figura 2. Curvas termo diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA) das amostras de macadâmia *in natura* e pirolisadas.

Conclusões

A casca de macadâmia apresentou rendimentos em carvão acima de 30%, com teor de carbono acima de 70%, mostrando-se adequada para a carbonização. De acordo com a análise elementar e de espectroscopia no infravermelho, com o aumento da temperatura final de pirólise os carvões apresentam estrutura química com menor concentração de grupos funcionais e maior intensidade de estruturas aromáticas. Através dos termogramas, conclui-se que a estabilidade térmica dos materiais pirolisados aumenta com a temperatura final de pirólise. Estes resultados serão estudados quantitativamente e contrastados com os de outras análises em andamento, tais como área superficial, porosidade e distribuição de tamanhos de poros, para que se possa avaliar as melhores condições de pirólise para a produção de carvões para uso no solo.

Referências

- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G.; Comportamento de isolados da lignina e da celulose da madeira frente à carbonização. **IPEF: circular técnica**, n. 28, p. 1-4, 1977.
- GOLONKA, I.; CZECHOWSKI, F.; JEZERSKI, A. EPR characteristics of heat treated complexes of metals with demineralised humic brown coal in air and ammonia atmospheres. **Geoderma**, Amsterdam, v. 127, p. 237-252, 2005.
- KOOKANA, R. S.; SARMAH, A. K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Chapter three: biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 112, p. 103–143, 2011.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environment management**. London: Earth-scan, 2009.
- LEHMANN, J.; RILLIG, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, New York, v. 43, p. 1812-1836, 2011.
- LENG, L. Y.; HUSNI, M. H. A.; SAMSURI, A. W. Comparison of the carbon-sequestering abilities of pineapple residue chars produced by controlled combustion and by field burning. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 10759-10762, 2011.
- PENONI, E. S.; PIO, R.; RODRIGUES, F. A.; MARO, L. A. C.; COSTA, F. C. Análise de frutos e nozes de cultivares de noqueira-macadâmia **Ciência Rural**, Santa Maria, RS, v. 41, n. 12, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782011001200007>
- PIMENTEL, L. D.; SANTOS, C. E. M.; WAGNER JÚNIOR, A.; SILVA, V. A.; BRUCKNER, C. H. Estudo de viabilidade econômica na cultura da noz-macadâmia no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 500-507, 2007.
- SAFRA brasileira de noz macadâmia deve ser recorde este ano. **GI: economia e agronegócios**, 26 abr. 2012. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2011/04/safra-brasileira-de-noz-macadamia-deve-ser-recorde-este-ano.html>>. Acesso em: 20 jun. 2012.
- SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; XUEHAO, L.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, London, v. 83, p. 1469-1482, 2004.

STREZOV, V.; PATTERSON, M.; ZYMLA, V.; FISHER, K.; EVANS, T.; NELSON, P. Fundamental aspects of biomass carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 79, p. 91–100, 2007.

TOLES, C. A.; MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M. Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 72, p. 255-263, 1998.

WECHSLER, A.; RAMIREZ, M.; CROSKY, A.; ZAHARIA, M.; JONES, H.; BALLERINI, A.; NUNEZ, M.; SAHAJWALLA, V. Sustainable furniture panel composites from forestry and food industry by-products in Australia. In: INTERNATIONAL POSTGRADUATE CONFERENCE ON ENGINEERING DESIGNING AND DEVELOPING THE BUILT ENVIRONMENT FOR SUSTAINABLE WELLBEING, 1., 2011, Brisbane. [**Proceedings**]. Brisbane: Queensland University of Technology, Faculty of the Built Environment and Engineering, 2011.

Comunicado Técnico, 301

Embrapa Florestas
Endereço: Estrada da Ribeira Km 111, CP 319
Colombo, PR, CEP 83411-000
Fone / Fax: (0**) 41 3675-5600
E-mail: sac@cnpf.embrapa.br



Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



1ª edição
Versão eletrônica (2012)

Comitê de Publicações

Presidente: *Patrícia Póvoa de Mattos*
Secretária-Executiva: *Elisabete Marques Oaida*
Membros: *Álvaro Figueredo dos Santos, Antonio Aparecido Carpanezi, Claudia Maria Branco de Freitas Maia, Dalva Luiz de Queiroz, Guilherme Schnell e Schuhli, Luís Cláudio Maranhão Froufe, Marilice Cordeiro Garrastazu, Sérgio Gaia*

Expediente

Supervisão editorial: *Patrícia Póvoa de Mattos*
Revisão de texto: *Rafaele Crisóstomo Pereira*
Normalização bibliográfica: *Francisca Rasche*
Editoração eletrônica: *Rafaele Crisóstomo Pereira*