

FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DE CARVÕES E DE MATERIAIS PARCIALMENTE CARBONIZADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE DIFERENTES BIOMASSAS COM VISTAS AO USO AGRÍCOLA COMO CONDICIONADORES DE SOLO

Carolina R. Linhares¹, Eduardo R. de Azevedo², Tito J. Bonagamba², André A. de Souza², Gilberto A. Romeiro¹, Etelvino H. Novotny³

Resumo

O estudo da matéria orgânica do solo (MOS) das *Terras Pretas de Índios* – um solo antropogênico arqueológico extremamente fértil e resiliente encontrado na Amazônia, solo esse que foi enriquecido em carbono pirogênico durante séculos pelas comunidades pré-colombianas, possibilitou a definição de um eficiente modelo para a melhoria das condições físico-químicas do solo e seqüestro de carbono. Conhecendo-se a estrutura e propriedades do modelo, pode-se buscar materiais e técnicas que visem reproduzir esse modelo numa forma expedita. Materiais carbonizados apresentam grupos aromáticos condensados, que garantem sua recalcitrância no solo (estimativas da sua meia-vida variam de séculos a milênios), sendo assim um eficiente material para o seqüestro de carbono. Entretanto, diferentemente da MOS encontrada nas *Terras Pretas de Índios* esses materiais não apresentam os grupos funcionais carboxílicos que são importantes para sua reatividade e contribuição para a capacidade do solo em reter nutrientes. Visando obter materiais que mimetizam essa matéria orgânica, efetuou-se a funcionalização química de carvões e resíduos orgânicos parcialmente carbonizados para a produção de condicionadores de solo que seqüestrem carbono de forma recalcitrante e reativa. A funcionalização foi efetuada com sucesso, entretanto é necessário implementar algumas modificações do método para se evitar a produção de sub-produtos potencialmente tóxicos.

Introdução

As *Terras Pretas de Índios* (TPI) encontradas na Amazônia são extremamente férteis e essa fertilidade se mantém no tempo a despeito do uso agrícola desses solos (sustentabilidade, resiliência). Essa alta fertilidade das Terras Pretas de Índios e, particularmente, sua sustentabilidade e estabilidade, é atribuída aos seus elevados teores de matéria orgânica e das propriedades físico-químicas desta.

As cores escuras dos horizontes superficiais da TPI ocorrem em razão da elevada concentração de carbono total e elevada concentração de carbono pirogênico (Glaser et al., 2001). O carbono pirogênico é derivado da carbonização (pirólise) parcial principalmente de materiais ligno-celulósicos e é composto de unidades poliaromáticas condensadas, deficientes em hidrogênio e com diferentes tamanhos e nível organizacional (Kramer et al., 2004). Esse material é altamente resistente à oxidação térmica, química e foto-oxidação (Skjemstad et al. 1996) e, devido a essa recalcitrância, sua incorporação ao solo é um importante mecanismo de seqüestro de carbono (Swift, 2001). Por outro lado, a oxidação parcial das unidades aromáticas periféricas produz grupos carboxílicos ligados diretamente às estruturas

¹ Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Outeiro de São João Batista, CEP: 24020-150, Niterói – RJ; carolinaorg.uff@hotmail.com; gilbertoromeiro@ig.com.br

² Instituto de Física de São Carlos-USP, CP 269, CEP 13560-970, São Carlos-SP; azevedo@ifsc.usp.br; tito@ifsc.usp.br; andresouza@ursa.ifsc.usp.br

³ Embrapa Solos, R. Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000, Rio de Janeiro-RJ; etelvino@cnpn.embrapa.br

aromáticas recalcitrantes (Novotny et al., 2007). Esses grupos carboxílicos contribuem para a elevada acidez total (CTC) desses materiais e conseqüentemente para a elevada fertilidade desses solos. Dessa forma, tem-se um modelo de matéria orgânica que sequestra C (recalcitrância) numa forma útil (reatividade).

Tendo-se um modelo, o conhecimento da sua estrutura e suas propriedades possibilita a procura por materiais e técnicas que visem mimetizar esse modelo de forma expedita. O carvão vegetal apresenta os grupos aromáticos condensados, que garantem a sua recalcitrância no solo, sendo um eficiente material para seqüestro de carbono (estimativas da sua meia vida variam de séculos a milênios), entretanto não apresenta os grupos carboxílicos, importantes para sua reatividade e contribuição para a CTC do solo. Sua aplicação ao solo e conseqüentes alterações químicas e biológicas acabarão gerando esses grupos ácidos, entretanto esse processo pode demorar décadas.

Tendo isso em vista, este trabalho tem como objetivo a funcionalização química de carvões e materiais parcialmente carbonizados visando obter materiais que mimetizem a matéria orgânica do solo das Terras-Pretas de Índios, seqüestrando carbono numa forma recalcitrante e reativa.

Material e métodos

O trabalho foi realizado partindo de três diferentes matérias-primas: pinhão-manso pirolisado (biochar), carvão ativado e carvão comercial. A amostra de pinhão-manso pirolisado foi obtida através do processo de conversão à baixa temperatura.

As amostras foram submetidas a diferentes tratamentos químicos contendo duas etapas reacionais visando a inserção de um grupo ácido (COOH) à estrutura aromática recalcitrante dos referidos carvões. Ao final do processo, os filtrados obtidos das misturas reacionais foram acidificados até pH~1,0 e os ácidos húmicos recuperados por centrifugação, liofilizados e analisados por espectroscopias de ^{13}C RMN e infravermelho.

Resultados e discussão

Carvões geralmente são compostos pouco reativos, hidrofóbicos que podem ser considerados praticamente insolúveis em qualquer faixa de pH. Dessa forma, o progresso da funcionalização química foi também avaliado através da solubilização dos materiais de partida ao longo do processo reacional, uma vez que a inserção de grupos ácidos hidrofílicos à estrutura aromática condensada permite que esse material comece a ser solubilizado, especialmente em pH elevado pela dissociação desses grupos ácidos, aumentando a polaridade do composto, enquanto que ao se baixar o pH a valores menores que o pK_a , esses grupos tornam-se protonados e com menor polaridade, tendendo a precipitar. Adicionalmente, o aumento da repulsão intra e intermolecular, que ocorre quando os grupos carboxílicos apresentam-se dissociados, também auxilia na solubilização.

Ao final do processo de funcionalização, a mistura reacional apresenta valor de pH 13. Sendo assim, os grupos ácidos formados (COOH) encontram-se em solução na sua forma ionizada (COO^-). Após a adição de HCl 0,6M até pH 1, observou-se a precipitação de um material de coloração escura, que pode ser definido como os ácidos húmicos. E assim, as características de solubilidade dependentes de pH, observadas nos produtos obtidos são um indício de êxito da funcionalização pretendida.

Os espectros de ^{13}C RMN dos produtos funcionalizados (Figura 1) apresentaram picos relacionados a estruturas aromáticas condensadas (~130ppm) e com grupos carboxílicos ligados diretamente a essa estrutura aromática recalcitrante (~175 ppm), estes não presentes

nas matérias primas. Adicionalmente o pinhão-mansó pirolisado apresentou sinais na região dos grupos alquila (0-40 ppm).

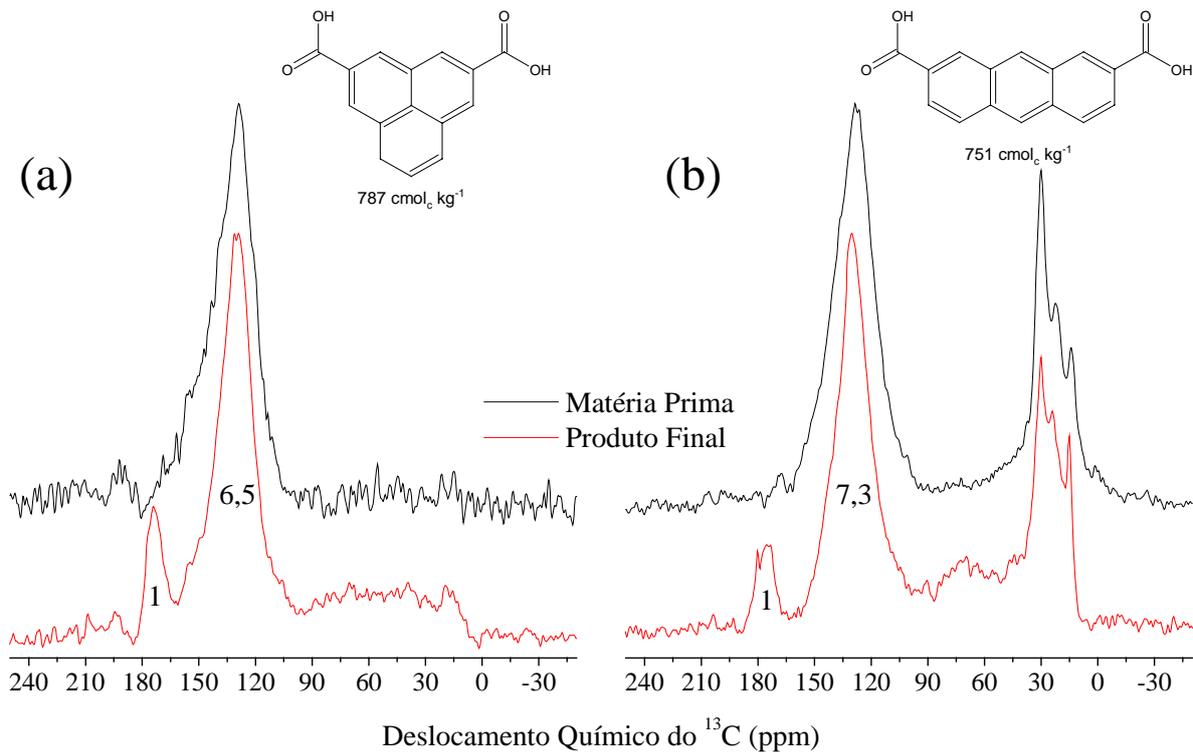


Figura 1 – Espectros de ^{13}C RMN das amostras de carvão comercial (a) e pinhão-mansó pirolisado (b) e respectivos produtos finais funcionalizados (ácidos húmicos). A proporção carboxila/arila é de 1:6,5 e 1:7,3 para os produtos finais do carvão comercial e do pinhão-mansó pirolisado, respectivamente. O que pode ser representado pelas fórmulas empíricas dadas, assim como sua acidez total teórica.

Entretanto, os espectros de infravermelho dos produtos finais apresentaram bandas de subprodutos indesejados, a saber, região de 630 cm^{-1} relativo ao estiramento da ligação do tipo C-Cl e em 1130 cm^{-1} relativo ao estiramento da ligação do tipo C=CCl, indicando a presença de cloretos de arila (átomos de cloro ligados diretamente à estrutura aromática recalcitrante). A formação dessa classe de compostos gera um problema tendo em vista que são substâncias extremamente tóxicas, sendo inviável seu uso como condicionador de solo.

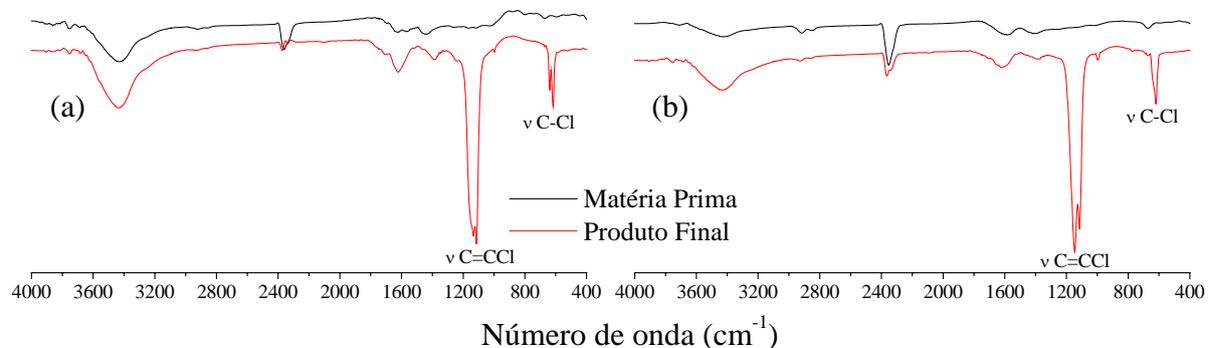


Figura 2 – Espectro de infravermelho das amostras de carvão comercial (a) e pinhão-mansó pirolisado (b) e respectivos produtos finais funcionalizados (ácidos húmicos).

Conclusões

A partir dos dados obtidos pela análise de ^{13}C RMN, observou-se que o método proposto visando a funcionalização química das diferentes matérias-primas mostrou-se eficiente na inserção de grupos ácidos à estrutura aromática dos carvões. Entretanto, algumas análises ainda devem ser realizadas a fim de se confirmar o mecanismo de reação pela qual essa inserção ocorre.

Outras análises devem ainda ser realizadas para que se confirme a formação de cloretos de arila no produto final funcionalizado, assim como estudar meios, ou outros métodos de funcionalização química, que evitem a formação dos mesmos.

No espectro de ^{13}C RMN, observou-se um deslocamento para campo baixo do sinal referente ao grupo carboxílico. Outras análises devem ser realizadas para que se confirme se esses grupos estão ligados diretamente à estrutura aromática recalcitrante (~168 ppm) ou se há a formação de ácidos carboxílicos alifáticos devido à oxidação periférica desses anéis.

Agradecimentos

Os autores são gratos à FAPERJ e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. 2001. The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88: 37-41.
- KRAMER, R.W.; KUJAWINSKI, E.B.; HATCHER, P.G. 2004. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Environ. Sci. Tech.*, 38: 3387-3395.
- SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; MCCLURE, S.G. 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Aust. J. Soil Res.*, 34: 251-271.
- SWIFT, R.S. 2001. Sequestration of carbon by soil. *Soil Sci.*, 166: 858-871.
- NOVOTNY, E.H.; DE AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; HAYES, M.H.B. 2007. Studies of the Compositions of Humic Acids from Amazonian Dark Earth Soils. *Environ. Sci. Tech.*, 41: 400-405.