

Avaliação espectroscópica de carvão derivado do bagaço da cana-de-açúcar sob diferentes temperaturas de pirólise e doses de fósforo⁽¹⁾.

Aline Furtado Rodrigues⁽²⁾; Etelvino Henrique Novotny⁽³⁾; Cristiano Dela Piccola⁽⁴⁾; Takashi Muraoka⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do CNPq

⁽²⁾ Estudante; Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; ⁽³⁾ Pesquisador; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; etelvino.novotny@embrapa.br; ⁽⁴⁾ Estudante de mestrado; Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP;

⁽⁵⁾ Professor; Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP

RESUMO: As Terras Pretas de Índio são solos antrópicos que frequentemente apresentam elevado teor de P disponível. Visto que a origem desse P provavelmente seja da atividade humana pré-Colombiana, surge a dúvida de que mecanismo garantiu a persistência desse P numa forma disponível em um ambiente susceptível à lixiviação e fixação de P. Nesse contexto, o C pirogênico, abundante nas Terras Pretas de Índios, pode desempenhar papel central. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade adsorvente de carvões preparados a partir de bagaço da cana-de-açúcar a diferentes temperaturas. Para isso, a biomassa foi submetida a pirólise a temperaturas de 250 °C; 450 °C e 650 °C, carvão comercial de eucalipto foi utilizado como padrão. As isotermas de adsorção foram obtidas com concentrações de P variando de 0 a 300 mg L⁻¹. Os carvões estudados não adsorveram P, ao contrário, foram fontes de P solúvel. A espectroscopia na região do infravermelho médio foi capaz de diferenciar os carvões produzidos a diferentes temperaturas, sendo que o material produzido a 250 °C ainda preserva algumas estruturas termolábeis, tais como estruturas alifáticas e carboidratos (celulose) enquanto que na maior temperatura observa-se um aumento da condensação dos anéis aromáticos. Adicionalmente se propõe o uso da espectroscopia vibracional para a determinação da natureza dos grupos reativos (carboxílicos aromáticos ou alifáticos) e do grau de carbonização de biomassas como um método de menor custo e mais rápido que a Ressonância Magnética Nuclear.

Termos de indexação: Biochar, Quimiometria (PCA), Infravermelho.

INTRODUÇÃO

As Terras Pretas de Índio da Amazônia são solos antrópicos datados antes da chegada dos Europeus e apresentam características peculiares, como alta fertilidade e resiliência em relação aos demais solos da região amazônica. Essas peculiaridades se devem ao elevado conteúdo de carbono pirogênico (carvão) desses solos, carvão

esse parcialmente oxidado, que tem se apresentado como o componente diferencial desses solos (Novotny et al., 2009). Resultados da literatura demonstram aumento da produtividade de diversas culturas como resposta à aplicação de carvão ao solo. As Terras Pretas de Índios muitas vezes apresentam altos conteúdos de nutrientes, em especial P. A origem do P provavelmente seja de resíduos alimentares, em especial ossos e espinhas de animais e peixes, assim como de fezes, acumulados durante o período de ocupação Pré-Colombiana. Entretanto sua longa permanência (de séculos a milênios), numa forma disponível, nas camadas de sua deposição nesses solos tropicais, sob um ambiente de elevada precipitação pluviométrica, suscita a questão dos mecanismos de retenção desse nutriente e do papel da biomassa carbonizada (C pirogênico) nesse processo. Atualmente pode-se produzir C pirogênico (Biochar) utilizando-se biomassa residual (bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, ossos de animais etc) aquecendo-a na ausência, ou com suprimento limitado, de oxigênio, processo denominado pirólise. A pirólise altera as propriedades químicas das biomassas resultando em um material mais resistente a degradação, porém pouco se sabe sobre sua capacidade como adsorvente de P. Dessa forma o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de adsorção de P por carvões de bagaço de cana produzidos a diferentes temperaturas. Utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho médio para a caracterização dos materiais.

MATERIAL E MÉTODOS

Pirólise do bagaço da cana-de-açúcar

Os carvões foram produzidos por pirólise do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 250, 450 e 650 °C. O material foi pirolisado em mufla automatizada na taxa de aquecimento de 3,3 °C min⁻¹ e tempo de residência de uma hora. Um carvão de eucalipto comercial foi utilizado como tratamento controle. carvão de eucalipto comercial foi utilizado como tratamento controle.

Caracterização da biomassa pirolisada

O rendimento foi calculado através da perda de massa da cana-de-açúcar após pirólise e o conteúdo de cinzas determinado por análise imediata (ABNT, 1983). A acidez total (grupos oxigenados ácidos) foi determinada por titulação de Boehm (Goertzen, 2010).

Potencial de adsorção de fósforo

Com objetivo de estudar o potencial de adsorção de fósforo pelos carvões, adicionou-se 50 mL de soluções contendo 0; 5; 10; 20; 35; 50; 75; 100 e 300 mg L⁻¹ de fósforo, na forma de KH₂PO₄, a 0,1 g de carvão vegetal. O pH das soluções foi mantido a 4,5. As misturas foram agitadas por 24 h, filtradas e determinadas quanto ao teor de fósforo remanescente em solução. O material retido na filtragem foi seco a 60 °C por 48 h e analisado por espectroscopia na região do infravermelho médio.

Aquisição dos espectros e Análise de Componentes Principais (PCA)

As amostras foram diluídas em KBr (1:10) e os espectros foram obtidos no modo de reflectância difusa (DRIFT) com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. Para a PCA os espectros foram normalizados pelo vetor unitário (desvio padrão de cada espectro igual a 1) e calculou-se a segunda derivada dos espectros com um filtro de Savitzky-Golay de 61 pontos (menor que o dobro da banda mais estreita dos espectros) e centrados na média.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maior taxa de perda de massa se observou entre 250 e 450 °C, sendo que a 650 °C a perda de massa praticamente estabiliza (Tabela 1). Isso ocorre devido à elevada perda de material que ocorre entre as temperaturas de 250 e 450 °C.

Tabela 1 – Rendimento, teor de cinzas e acidez total das biomassas pirolisadas.

Carvão	Rend.	Cinzas	Acidez Total
		%	mmol g ⁻¹
250 °C	80.64	15.74	1.745
450 °C	37.07	23.21	0.298
650 °C	33.12	33.79	0.250
Comercial	-	1.01	0.674

A primeira componente principal, que representa 60% da variância total, é caracterizada por carregamentos negativos típicos de estruturas termolábeis, tais como grupos carboxílicos alifáticos

(1725 cm⁻¹), grupos alquílicos (região de 2900 cm⁻¹), provavelmente de ácidos graxos, bandas de amidas (1515 cm⁻¹) e polialcoóis (região de 1100 cm⁻¹) da celulose (Figura 1) e carregamentos positivos para estruturas associadas a grupos aromáticos, tais como estiramento e deformação angular de C-H aromático (875 e 3045 cm⁻¹, respectivamente). As amostras pirolizadas à menor temperatura apresentaram os menores escores para essa PC (Figura 2), e, portanto apresentaram os maiores conteúdos de estruturas termolábeis, o que corrobora os dados de rendimento e evidenciam que que a grande perda de massa, que ocorre entre 250 e 450 °C, seja devido à perda dessas estruturas. Além disso, a elevada acidez total observada na amostra preparada a 250 °C (Tabela 1), pode ser atribuída, em parte, a grupos carboxílicos alifáticos, mais abundantes nessas amostras.

Já a segunda PC, que diferenciou as amostras obtidas a 650 °C daquelas produzidas a 450 °C e do carvão comercial, (Figura 2) é caracterizada (Figura 1) pela descarboxilação de estruturas aromáticas (carregamentos negativos para grupos carboxílicos aromáticos a 1700 cm⁻¹), dado que também corrobora a análise de acidez total (Tabela 1), com baixa acidez para as amostras preparadas à maior temperatura, porém, com a espectroscopia vibracional, é possível se diferenciar grupos ácidos lábeis (alifáticos) daqueles mais recalcitrantes (aromáticos). Outra propriedade evidenciada pela PC2 é o aumento do grau de condensação das estruturas aromáticas (deslocamento da banda de estiramento C=C aromática de 1600 para 1640 cm⁻¹), esse deslocamento da banda pode ser utilizado na avaliação do grau de condensação de estruturas aromáticas, fundamental para a inferência sobre a recalcitrância do material, parâmetro normalmente obtido com o uso da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, técnica essa de custo muito mais elevado e também mais demorada.

As amostras de carvão comercial ficaram próximas aquelas produzidas a 450 °C, embora um pouco deslocadas, no eixo da PC1, em direção às amostras produzidas a 250 °C, o que pode explicar a maior acidez total do carvão comercial em comparação aos obtidos a 450 e 650 °C, porém para esse carvão comercial, provavelmente haja contribuição tanto de grupos carboxílicos aromáticos como alifáticos, o que foi confirmado pela inspeção direta dos espectros originais.



A PCA caracterizou dois diferentes estádios da carbonização: o primeiro, entre 250 e 450 °C, de perda de estruturas termolábeis (celulose, material proteináceo e grupos alifáticos); e um segundo, entre 450 e 650 °C, de aumento da policondensação das estruturas aromáticas (deslocamento da banda de estiramento C=C aromático para maiores números de onda) e descarboxilação de estruturas aromáticas. Isso evidencia a importância da temperatura de pirólise para se obter materiais com diferentes características, visto que uma menor temperatura de pirólise (e.g. 250 °C) gera materiais ainda ricos em estruturas lábeis, passíveis de serem rapidamente mineralizadas no solo; enquanto que temperaturas intermediárias (e.g. 450 °C) gera materiais potencialmente resistentes à degradação microbiana e com a presença de grupos carboxílicos aromáticos, fundamentais para a reatividade desse composto, contribuindo para a CTC do solo; e por fim, uma maior temperatura (e.g. 650 °C) gera um material mais inerte (pela perda dos grupos carboxílicos aromáticos) mas com uma provável maior recalcitrância pela maior condensação das estruturas aromáticas.

Não ficou evidente a adsorção de fósforo pelos carvões testados. Esses resultados são confirmados pela análise quimiométrica dos espectros e pelo conteúdo de fósforo remanescente em solução após agitação dos materiais com soluções de fósforo. Através da determinação de fósforo em solução, tornou-se evidente que além do conteúdo de P presente nas soluções adicionadas, ocorreu certa liberação do elemento, provavelmente atrelada ao teor de cinzas dos materiais. Os valores médios de P liberado para a solução, quando se consideram as médias das nove soluções adicionadas, são: 0,5; 0,83; 1,95 e 3,67 mg L⁻¹ de P para os carvões 250, 450 e 650 °C e controle, respectivamente.

CONCLUSÕES

A pirólise a baixa temperatura (250 °C) gera um material com elevado conteúdo de estruturas termolábeis que são facilmente perdidas quando a pirólise é feita a 450 °C, por outro lado, a pirólise a 650 °C leva à produção de um material potencialmente mais recalcitrante e de maior meia-vida no solo, importante para o seqüestro de C, com estruturas aromáticas policondensadas, porém leva também à perda de grupos carboxílicos aromáticos, que seriam importantes para sua reatividade e

contribuição para a CTC do solo. A escolha da temperatura de pirólise depende dos objetivos, caso seja o sequestro de C, um maior tempo de pirólise irá gerar um material mais recalcitrante, porém se o objetivo é também a reatividade e contribuição para a CTC do solo, uma temperatura intermediária (450 °C) pode ser mais interessante, e por fim, baixas temperaturas geram materiais que preservam algumas estruturas termolábeis, sendo de fácil degradação no solo, porém podem atuar como fonte de outros nutrientes como N e S, normalmente volatilizados durante a pirólise a maiores temperatura. A espectroscopia na região do infravermelho médio, aliada à PCA é uma ferramenta interessante para a avaliação desse tipo de material, inclusive no que concerne à natureza dos grupos funcionais reativos, tais como carboxílicos (se alifáticos e lábeis, ou aromáticos e mais recalcitrantes) e ao grau de carbonização e policondensação de carvões, podendo inclusive substituir a onerosa e demorada Ressonância Magnética Nuclear. É importante ressaltar, que os carvões testados não adsorvem fósforo, chegando a liberar P à solução teste, provavelmente pela solubilização das cinzas. Sugere-se que em testes de adsorção sejam realizadas previamente extrações do P dos carvões a fim de se evitar essa interferência.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela apoio financeiro e bolsas de produtividade em pesquisa de EHN e de iniciação científica de AFR.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 8112 Carvão vegetal - Análise imediata. Rio de Janeiro, ABNT, 1983. 5p.
- GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G. & ZECH, W. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88:37-41, 2001.
- GOERTZEN, S.; THÉRIAULT, K.; OICKLE, A.; TARASUK, A. & ANDREAS, H. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48:1252-1261, 2010.
- NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; AZEVEDO, E.R.; SOUZA, A.A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C.M. & MANGRICH, A.S. Lessons from Terra Preta de Índios of charcoal for soil amendment. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20:1003-1010, 2009.

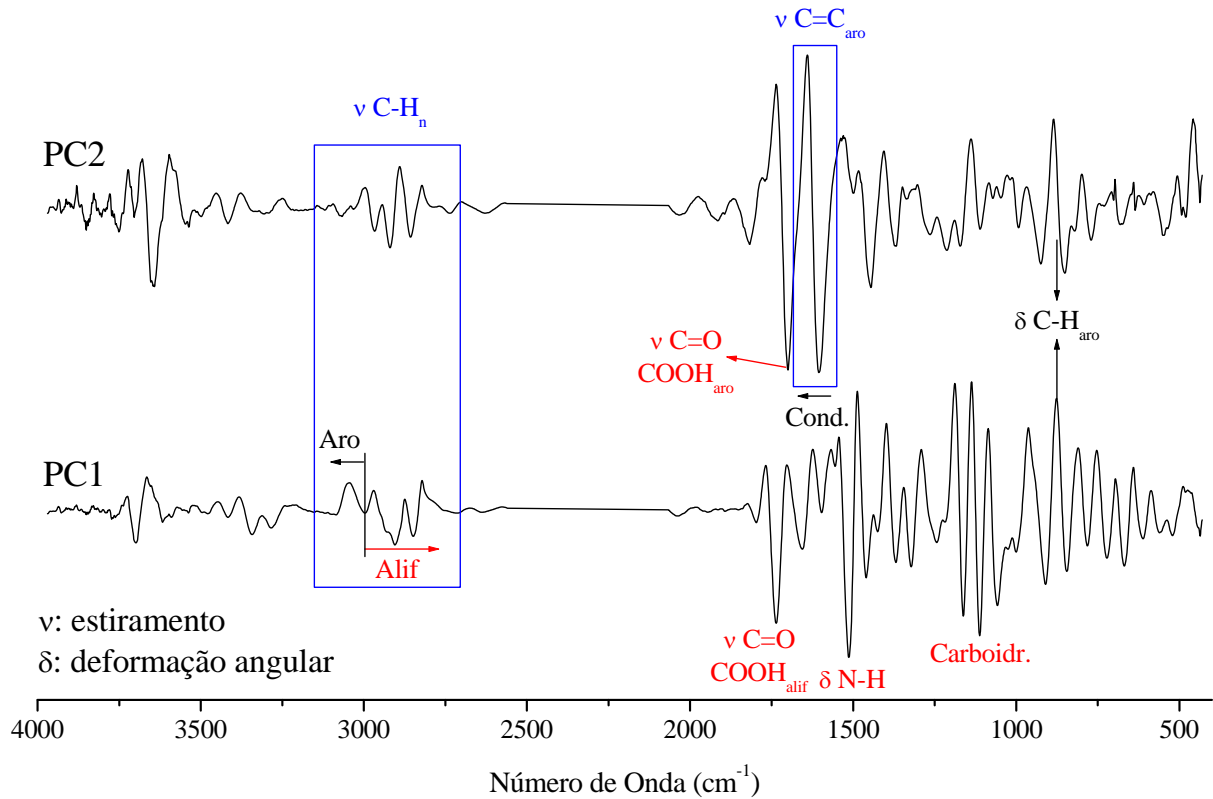


Figura 1- Carregamentos da PCA obtidos a partir dos espectros de Infravermelho das amostras de carvão.

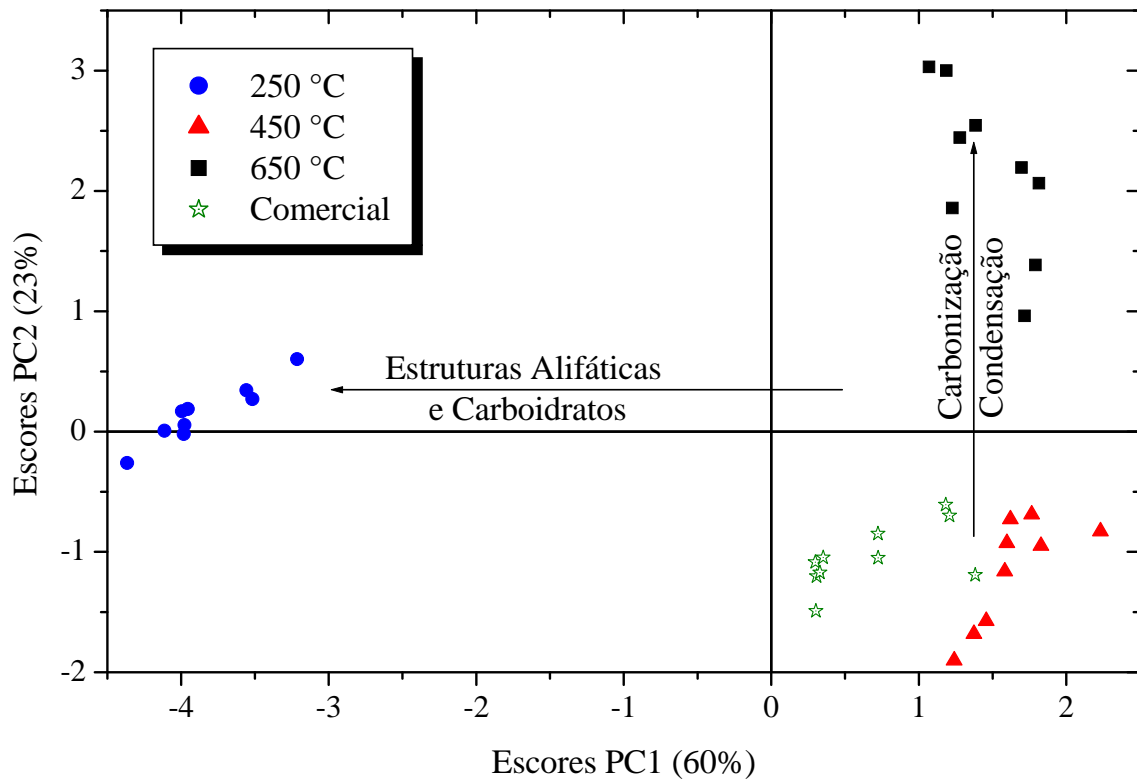


Figura 2- Escores da PCA obtidos a partir dos espectros de Infravermelho das amostras de carvão.