

EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO SOBRE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS CARVÕES DE DUAS ESPÉCIES DE BAMBU

CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS MAIA¹, RICARDO LUÍS BARATTO², MARCELA GUIOTOKU³, FRANCIELY CRISTINA DE JESUS SIQUEIRA⁴, BEATA EMOKE MADARI⁴, WESLEY GABRIEL DE OLIVEIRA LEAL⁶

¹Eng^a Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo, PR, claudia.maia@embrapa.br; ²Estudante de Agronomia, UFPR, Curitiba, PR, rlbaratto@gmail.com; ³Bacharel em Química, Analista, Embrapa Florestas, Colombo, PR, marcela.guiotoku@embrapa.br; ⁴Estudante de Química, UFG, Goiânia, GO, thanty_91@hotmail.com; ⁵Eng^a Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Arroz e Feijão, Sto Antônio de Goiás, GO, beata.madari@embrapa.br; ⁶Licenciado em Química, Analista, Embrapa Arroz e Feijão, Sto Antônio de Goiás, GO, wesley.leal@embrapa.br

RESUMO: Por sua alta eficiência fotossintética e conversão em biomassa, o bambu tem grande potencial para a produção de carvão de uso agrícola (biocarvão). Este trabalho comparou os carvões produzidos a diferentes temperaturas de pirólise a partir do colmo de duas espécies de larga ocorrência no sul do país: *Phyllostachys aurea* (uma espécie exótica) e *Guadua sp.* (nativa do sul do Brasil). Os resultados mostraram diferenças entre as duas espécies, a começar pelo teor de lignina e de voláteis dos colmos *in natura*, sendo que a espécie exótica mostrou maiores teores de lignina e menores de extrativos. Estas diferenças se refletem no processo de pirólise e nas características químicas dos carvões, sendo que a espécie exótica produz carvões com maiores teores de carbono.

PALAVRAS-CHAVE: biocarvão, pirólise lenta, TGA, DRIFT

INTRODUÇÃO: O uso de carvões no solo (biocarvão), além de estocar carbono em uma forma estável, contribui para o aumento da capacidade de retenção hídrica e diminui as perdas de nutrientes por lixiviação (Sohi et al., 2010). Para ser economicamente viável, a produção de biocarvão deve estar associada ao aproveitamento de resíduos de biomassa e geração de energia. Em vários países da Ásia e da África, o bambu é uma importante matéria-prima para diversos usos industriais e energéticos. No Brasil, embora ainda pouco explorado e estudado, o bambu apresenta grande potencial de uso pela sua alta eficiência de conversão em biomassa, com mais de 130 espécies nativas ocorrendo em seu território. Poucos trabalhos sobre o carvão produzido por espécie deste gênero estão publicados. Este trabalho comparou as características químicas da matéria-prima e dos carvões produzidos a três diferentes temperaturas de duas espécies

de bambu: *Phyllostachys aurea* (uma espécie exótica) e *Guadua sp.* (nativa do Brasil).

MATERIAL E MÉTODOS: As duas espécies de bambu foram obtidas na Floresta Nacional de Irati, PR: uma exótica *Phyllostachys aurea* e outra nativa *Guadua sp.*, provavelmente *angustifolia*. As amostras de um indivíduo de cada espécie, com idade não determinada, foram secas em estufa a 110 °C por 24h, moídas e peneiradas a 2 mm. A pirólise foi feita em forno mufla adaptado, sob baixa concentração de oxigênio, a 350, 450 e 550 graus, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, por 1 h na temperatura final. As amostras *in natura* foram analisadas quanto aos teores de lignina e extrativos, segundo as normas ABNT NBR 7989/03 e NBR 14853/02, respectivamente. Os carvões foram submetidos à análise imediata, para determinação dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, segundo a norma ABNT NBR 8112/86. A análise termogravimétrica das amostras *in natura* e pirolisadas foi feita em analisador DTG – 60H (Shimadzu), sob N₂, com fluxo de 50 cm³ min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 600 °C. O pH foi determinado de acordo com o Rajkovich et al. (2011). A análise elementar de todas as amostras foi realizada em analisador PE2400 CHNS/O (Perkin Elmer). A espectroscopia no infravermelho por refletância difusa na região 4000-400 cm⁻¹ foi realizada em equipamento IR-660 (Varian) com acessório EasyDiff (Pike), adquirindo-se 64 varreduras por espectro com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras (1%) foram diluídas em KBr grau espectroscópico. Os espectros foram registrados por absorbância, com correção da linha base, e alisados pelo método Savitzky-Golay.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: *P. aurea* apresentou a maior porcentagem de lignina (26%) e a

menor de extrativos (1,7%). O teor de lignina de *Guadua sp.* (19%) está dentro da faixa encontrada por Brito et al. (1987) mas, para *P. aurea*, o valor está acima dos mencionados nesse trabalho (20%) e próximo ao teor de lignina mencionado para *Eucalyptus urophylla* (25%). Gomide et al. (1981) mostrou que o teor de lignina tende a aumentar com a idade do bambu, enquanto o teor de extrativos diminui. Tal fato e as diferentes metodologias de extração da lignina poderiam explicar as diferenças encontradas na literatura para estas características. Brito et al. (1987), por exemplo, estudou amostras de *G. angustifolia* de ~3 anos de idade e encontrou teor de lignina de 20,1%. Já Xavier et al (2005) encontrou o teor de 36,7% de lignina em amostras de *P. aurea*, sem idade definida. Os rendimentos em carvão variaram entre 52,1% a 31% para o bambu exótico e entre 39,6% e 31,1% para o bambu nativo (Tabela 1), diminuindo com o aumento da temperatura carbonização. A 550°C, o rendimento das duas espécies foi semelhante, porém a análise imediata mostrou um teor elevado de cinzas nos carvões de *Guadua sp.*, principalmente nos carvões obtidos à 450 e 550 graus. O elevado teor de cinzas nos carvões de bambu está associado à composição química dos colmos, que nestas espécies apresenta teores elevados de sílica (Brito et al., 1987). O pH das amostras mostrou valores próximos para as duas espécies, aumentando com a temperatura final de carbonização.

Tabela 1. Análise imediat* a das amostras de carvões de duas espécies de bambu (Exótico, *Phyllostachys aurea* e Nativo, *Guadua sp.*) pirolisadas a 350, 450 e 550°C.

Tratamento	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	C. Fixo (%)	pH	Rendimento (%)
Exótico – <i>Phyllostachys aurea</i>						
350°C	3,4	3,5	41,2	51,9	8,0	52,1
450°C	3,4	2,7	36,5	57,4	9,5	34,3
550°C	3,9	4,3	31,3	60,5	9,5	31,0
Nativo – <i>Guadua sp.</i>						
350°C	4,8	5,0	31,6	58,7	8,2	39,6
450°C	5,0	11,7	24,3	59,1	9,1	34,2
550°C	4,1	9,6	23,9	62,5	9,9	31,1

* média de 3 repetições

A análise elementar dos carvões mostra teores crescentes de C com o aumento da temperatura de carbonização (Tabela 2). A redução das razões O/C e H/C revela o processo de desfuncionalização e aromatização da estrutura carbonácea, respectivamente, após a pirólise. Nas curvas termogravimétricas (Figura 1), observa-se a perda de massa em ~110°C, correspondente à perda de água, em todas as amostras.

Além desse, são observados mais três eventos térmicos nas amostras pirolisadas a 350 e 450°C e dois eventos térmicos na amostra pirolisada a 550°C, para ambos os bambus (exótico e nativo). A primeira perda de massa relaciona-se com a degradação da hemicelulose e celulose e inicia-se em 330°C e 340°C para os carvões obtidos a 350°C do bambu exótico e do nativo, respectivamente. Nas amostras pirolisadas a 450°C, esse evento é deslocado para valores menores (325°C e 315°C para o bambu exótico e nativo), indicando que o aumento da temperatura de pirólise ocasiona a perda de moléculas menores e/ou mais lábeis nos carvões. Esse fato é também indicado pela ausência desse pico nas amostras pirolisadas a 550°C, onde a primeira perda de massa ocorre em temperaturas mais elevadas (450 e 415°C, para os bambus exótico e nativo, respectivamente).

Tabela 2. Análise elementar* dos colmos *in natura* e dos carvões de duas espécies de bambu (*Phyllostachys aurea* e *Guadua sp.*).

Amostra	C%	H%	N%	O%	H/C	O/C
BE350	68,46 (0,41)	4,50 (2,12)	0,33 (3,03)	26,71 (1,08)	0,07	0,39
BE450	70,90 (1,39)	3,94 (3,03)	0,25 (4,00)	24,91 (4,42)	0,06	0,35
BE550	73,75 (1,96)	3,63 (2,68)	0,25 (6,19)	22,38 (6,97)	0,05	0,30
BEin**	44,43 (0,26)	5,81 (1,99)	0,20 (5,00)	49,55 (0,18)	0,13	1,12
BN350	67,06 (0,28)	4,36 (0,87)	1,01 (0,57)	27,57 (0,73)	0,06	0,41
BN450	69,43 (0,30)	4,02 (0,90)	0,93 (0,62)	25,63 (0,80)	0,06	0,37
BN550	67,81 (1,24)	3,32 (2,11)	0,90 (1,11)	27,97 (3,23)	0,05	0,41
BNin**	39,24 (1,53)	5,08 (2,31)	0,56 (4,10)	55,11 (0,99)	0,13	1,40

* Média de três repetições; ** material *in natura*; Números entre parênteses = coeficiente de variação % BEx = bambu exótico, *P.aurea*, x = temperatura de pirólise; BNx = bambu nativo, *G.sp.*, x = temperatura de pirólise;

O aumento da temperatura de degradação nas amostras pirolisadas a 550°C corresponde à degradação de resíduos de celulose e início da degradação da lignina e indica que os materiais produzidos nessa temperatura são mais resistentes termicamente, ou seja, mais aromatizados, que os pirolisados em temperaturas menores. Esse comportamento é observado nas amostras pirolisadas das duas espécies. A última perda de massa corresponde à degradação da lignina e ocorre em temperaturas maiores. Na amostra de bambu exótico, essa perda ocorre a temperaturas maiores, provavelmente devido à maior quantidade desse componente na amostra *in natura*, em relação ao bambu nativo, o que concorda com os resultados da análise química.

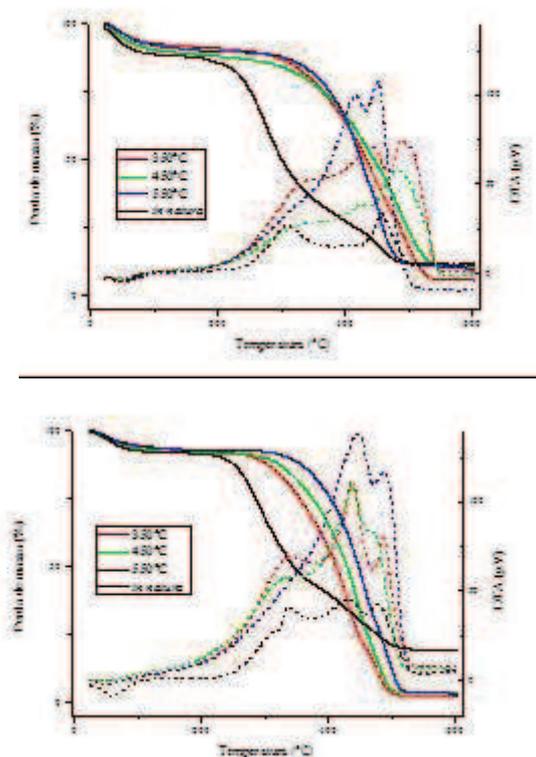


Figura 1. Perda de massa e curva termo diferencial (DTA) de amostras in natura e dos carvões de duas espécies de bambu (A. exótico *P.aurea*; B.nativo *Guadua sp.*)

Os espectros (Figura 2 e 3) dos bambus *in natura* são típicos de materiais lignocelulósicos, com bandas características do estiramento O-H e N-H ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, Leng et al. 2011), grupos funcionais oxigenados (C-O de polissacarídeos, $\sim 1039\text{ cm}^{-1}$, Niemeyer et al. 1992), cetonas, aldeídos alifáticos ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$, Golonka et al. 2005), amidas ($1660\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, Golonka et al. 2005; Stevenson 1994). Nos espectros das duas espécies de bambu, estão presentes bandas a $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=C aromático - vibração de anéis aromáticos, Wu et al. 2011) que desaparecem nos espectros dos carvões. Nesses, outras bandas estão presentes, atribuídas a estiramento de C-H alifático ($\sim 2930\text{ cm}^{-1}$, Stevenson 1994) e a estiramento simétrico de CH_3 em metoxila ($\sim 2863\text{ cm}^{-1}$, Sharma et al. 2004). As bandas em $\sim 1695\text{ cm}^{-1}$ indicam grupos carboxílicos (estiramentos em aromáticos, Leng et al., 2011). Esses grupos surgem às temperaturas de pirólise mais baixas (350 e 450°C). A intensidade desta banda diminui a 550°C com relação à banda a 1602 cm^{-1} , de estruturas aromáticas (Golonka et al., 2005), também indicadas pelas bandas em 3050 cm^{-1} (estiramento C-H aromático, Leng et al., 2011). Estas bandas resultam do processo de carbonização, pois não estão presentes no material *in natura*, tornam-se mais intensas com o aumento da temperatura e a

550°C dominam o espectro, refletindo um material altamente aromático, sem grupos funcionais reativos.

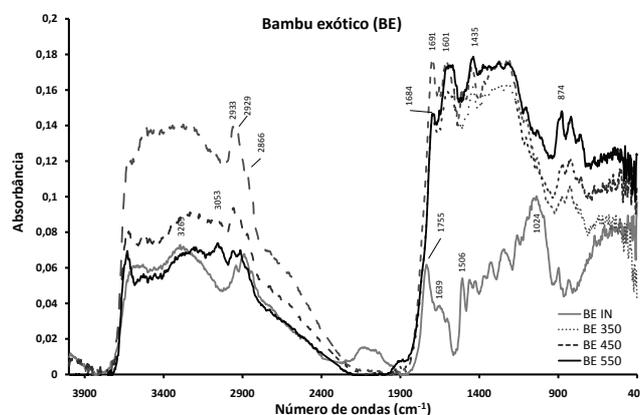


Figura 2. Espectros de absorvância do bambu exótico *Phyllostachis aurea* in natura (BE IN) e carbonizado a 350, 450 e 550°C .

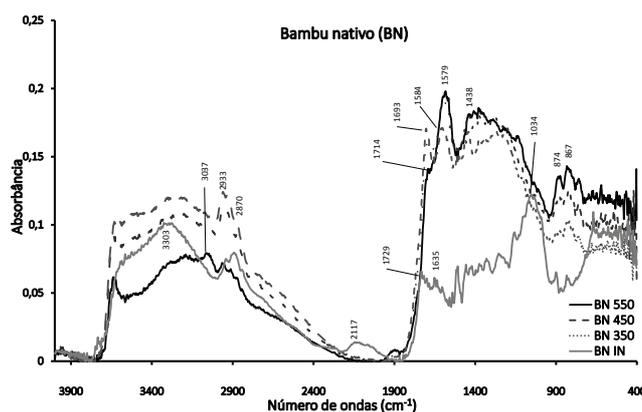


Figura 3. Espectros de absorvância do bambu nativo *Guadua sp.* in natura (BN IN) e carbonizado a 350, 450 e 550°C .

Esta mudança na composição e estrutura molecular pode ser expressa com índices relativos, calculados dos espectros. A razão entre a absorvância a $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ indica a relação entre estruturas aromáticas e alifáticas. Quanto maior for este número, maior é a proporção de aromáticos e, portanto, maior é a estabilidade do material contra decomposição biológica e bioquímica. Outro índice é a razão entre as bandas a $\sim 1731\text{-}1695\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1610\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ que quanto maior for, maior é a proporção de grupos ácidos em relação aos aromáticos. Na Figura 4 pode observa-se que com o aumento na temperatura da carbonização, aumenta a estabilidade do material e a reatividade química diminui.

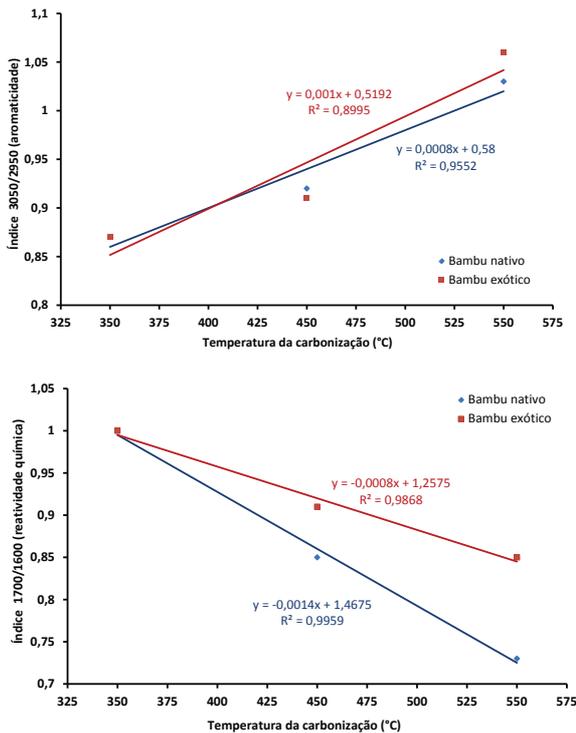


Figura 4. Presença relativa de estruturas aromáticas e alifáticas (A) e estruturas reativas e aromáticas (B) em função da temperatura da carbonização.

CONCLUSÕES: Os carvões do colmo de duas espécies de bambu apresentam características potencialmente adequadas para uso agrícola. Os carvões obtidos a 550 graus mostraram maior teor em C. Os carvões das duas espécies mostraram diferenças quanto ao teor de cinzas e voláteis, sendo que o carvão nativo apresenta maiores teores em cinzas e o exótico maior teor em voláteis. À medida que a temperatura de pirólise aumenta, os carvões apresentam maior resistência à degradação e caráter mais aromático, com menos grupos funcionais que os carvões pirolizados em temperaturas menores. Tais diferenças levariam a diferentes atividades neutralizantes (cinzas) e de troca iônica quando usados no solo. Considerando os maiores teores de cinzas e de carbono nos carvões das duas espécies, pode-se esperar um maior potencial de estoque de C se carvões de *P. aurea* forem incorporados no solo.

AGRADECIMENTOS: À Embrapa, pela bolsa do estudante Ricardo Luís Baratto.

REFERÊNCIAS

BRITO, J. O.; TOMAZELLO FILHO, M.; SALGADO, A. L. B. Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu. *IPEF*, Piracicaba, v. 36, p. 13-17, 1987.

GOLONKA, I., CZECHOWSKI, F., JEZIERSKI, 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.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. DE; COLODETTE, J. L. Influência da idade do *Bambusa vulgaris* nas suas características químicas e anatômicas visando a produção de polpa celulósica. In: ABTCP (Ed.); Anais do Congresso Anual da ABCP 1981. *Anais...* p.5-29, 1981. São Paulo: ABTCP.

LENG, L. Y., HUSNI, M. H. A., SAMSURI, A. W. Comparison of the carbon-sequestering abilities of pineapple leaf residue chas produced by field burning. *Bioresour Tecnology*, v. 102, p. 10759-10762, 2011.

NIEMEYER, J., CHEN, Y., BOLLARG, J. M. Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, v. 56, p. 135-140, 1992.

RAJKOVICH, S.; ENDERS, A.; HANLEY, K.; HYLAND, C.; ZIMMERMAN, A. R.; LEHMANN, J. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to 31 a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*.

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*, v. 83, p. 1469-1482, 2004.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R.A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. In DONALD L. SPARKS editor: *Advances in Agronomy*, v. 105, Burlington: Academic Press, 2010, pp.47-82.

STEVENSON, F. J. Humic chemistry. Genesis, composition, reactions. 2nd ed. Toronto: Wiley, 1994.

WU, H., ZHAO, Y., LONG, Y., ZHY, Y., WANG, H., LU, W. Evaluation of the biological stability of waste during landfill stabilization by thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresour Tecnology*, v. 102, p. 9403-9408, 2011.

XAVIER, L. M.; COLLI, A.; MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; NASCIMENTO, A. M. Caracterização química de duas espécies de bambu *Phyllostachys aurea* e *Bambusa tuldoides*. In: SBPC (Ed.); Anais da 57ª Reunião Anual da SBPC. *Anais...* p.1-2, 2005. Fortaleza: SBPC.

