

PRODUÇÃO DE BIOCARVÕES POR PIRÓLISE LENTA: POTENCIAL AGRÍCOLA E AMBIENTAL

CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS MAIA¹

¹Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo, PR, claudia.maia@embrapa.br

INTRODUÇÃO: Importância do Biocarvão: Quando usado no solo, o carvão é chamado de biocarvão, ou biochar, e pode ser definido como o produto do tratamento térmico da biomassa, em baixa atmosfera de oxigênio, em um processo conhecido como pirólise ou carbonização. O carvão resultante é um material carbonáceo, rico em carbono pirogênico, que se caracteriza por estruturas orgânicas de alta estabilidade e recalcitrância química, isto é, degradam-se lentamente no ambiente, onde podem permanecer por longos períodos de tempo. Assim, além do seu uso para fins energéticos, o carvão vem sendo usado no solo não só para aumentar os estoques de carbono neste compartimento, mas também como condicionador, visto atuar positivamente nas diferentes funcionalidades do solo. Com o potencial de tanto melhorar a produtividade agrícola como de contribuir para a diminuição das emissões de gases de efeito estufa, o uso do biocarvão no solo traz uma nova perspectiva na contabilidade da pegada do carbono: ao estabilizar o carbono já capturado da atmosfera pelas plantas em uma forma semelhante ao carvão, impede-se o carbono de degradar e retornar para o ar (Saran P. Sohi, 2012). Simultaneamente, o biocarvão pode melhorar a fertilidade e sustentabilidade agrícola. O carvão ideal para uso no solo difere do carvão utilizado para energia onde, quanto maior a aromaticidade das estruturas carbonáceas, maior seu potencial de queima, pois quanto maior o estado de redução do carbono no carvão, maior será seu potencial de oxidação e, portanto, maior seu poder calorífico. No biocarvão, ao contrário, a presença de grupos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas e carboxilas ligadas às estruturas aromáticas (Mangrich, Maia, & Novotny, 2011), tornam-no ativo e funcional, contribuindo para aumentar a capacidade de troca catiônica do solo (CTC). Sua alta porosidade e superfície específica possibilita a interação com os microrganismos do solo, servindo-lhes como habitat e fonte de energia. Naturalmente, tais características dependem não somente do tipo de biomassa, mas também das condições de pirólise

utilizada na produção do biocarvão. Diante das inúmeras fontes disponíveis de biomassa para carbonização e dos diversos processos de pirólise disponíveis para sua obtenção, é fácil perceber que o biocarvão está longe de ser um material homogêneo e as pesquisas para aperfeiçoar e padronizar a produção deste material estão ainda em andamento. Grupos de pesquisa do biocarvão mais maduros, como o do Reino Unido, já começam a falar no biocarvão “sob medida” ou customizado - *bespoke biochar* (Masek & Brownsort, 2010), o qual traz como conceito intrínseco a busca por características específicas no carvão, tais como alta capacidade de retenção hídrica, alta capacidade de troca catiônica e etc, levando a produção de biocarvões com funcionalidades específicas. Materiais lignocelulósicos e carbonização: A caracterização física e química dos biocarvões vem fornecer informações não somente para a avaliação do seu potencial agrícola como também para correlacionar tais características com os processos usados em sua produção, permitindo estabelecer critérios e parâmetros a serem buscados no desenho de novos produtos.

A começar pelas características químicas da biomassa a ser carbonizada, o principal aspecto a considerar é o teor de lignina, visto este componente do tecido vegetal estar fortemente correlacionado com o rendimento em carvão após a pirólise (Sohi et al., 2010; Zhang, Xu, & Champagne, 2010). O teor de lignina nos materiais ligno-celulósicos pode variar de em torno de 10 g.100 g⁻¹, como em plantas herbáceas como o aguapé, até valores elevados como 55 g.100 g⁻¹, como na fibra de coco (Tabela 1). Nas madeiras, o teor de lignina varia em torno de 25 g.100 g⁻¹, sendo que as coníferas tendem a apresentar valores mais elevados deste componente do que as folhosas (Klock et al., 2005). O teor de cinzas é outro parâmetro importante a considerar quando da seleção de resíduos ou biomassa para carbonização. Algumas espécies tendem a acumular cinzas em seus tecidos vegetais como é o caso de algumas espécies de bambu e do aguapé. Outras fontes de biomassa

podem trazer entre seus componentes, resíduos de solos ou outros contaminantes resultantes do manuseio por ocasião de seu descarte ou disposição em aterros. Este pode ser o caso das serragens dispostas ao relento por tempo demorado. Tais características podem gerar carvões com alto teores de cinzas, que, neste caso, não estarão associadas ao potencial neutralizante dos carvões ricos em cinzas vegetais (Ca, K, Mg e Na) e devem ser contabilizadas por ocasião da estimativas de carbono a ser aplicado no solo em áreas experimentais.

Tabela 1. Porcentagens de lignina, extrativos, holocelulose e cinzas de diferentes biomassas.

Amostra	Lignina	Extrativos	Holocelulos	Cinzas
Candeia (<i>Eremanthus erythropappus</i>)*	35,9	11,0	53,1	-
Fibra de coco**	55,6	1,7*	42,7	-
Epicarpo ouriço castanha	37,7	4,7	57,6	-
Endocarpo ouriço castanha	31,9	2,5	64,0	1,6
Bambu (<i>Guadua</i> sp.)	19,3	4,0	72,6	4,1
Bambu (<i>Phyllostachys aurea</i>)	26,0	1,7	70,2	2,1
Serragem Acre	28,0	3,0	67,6	1,4
Serragem MT	31,1	2,1	59,6	7,2
Serragem RO branca	35,1	3,2	60,3	1,4
Serragem RO garapeira	32,9	4,0	61,4	1,7
<i>Eucalyptus dunni</i> ***	24,7	-	74,9 ³	< 1
<i>Eucalyptus urophylla</i> ***	24,3	-	71,5 ³	< 1
<i>Pinus taeda</i> ***	26,9	-	-	< 1
<i>Pinus caribaea</i> ***	29,7	-	-	< 1
Casca de Macadâmia	47,6 ¹	-	-	-
Aguapé (<i>Eichhornia crassipes</i>)	9,9 ²	-	-	16,4 ²

*média de 2 repetições; ** média de 3 repetições; *** madeira sem casca

1 (Toles, Marshall, & Johns, 1998); 2 (Poddar, Mandal, & Banerjee, 1991); 3 (Pereira et al., 2000)

As características químicas do material a carbonizar irão refletir na qualidade do carvão obtido. A análise térmica, por exemplo, reflete o teor de lignina, celulose, hemiceluloses e extrativos da biomassa estudada. A temperatura inicial de degradação (*onset temperature*) varia de acordo com o conteúdo e com a qualidade destes componentes no material, sendo tanto maior quanto mais resistente à degradação este componente for. Da mesma forma, a massa residual, após a análise, será maior quanto maior o teor de cinzas. A análise elementar dos carvões também está correlacionada com estes componentes da biomassa, uma vez que a lignina, por exemplo, sendo mais resistente à degradação térmica, se correlaciona fortemente com o teor de carbono e com a razão H/C do material, sendo maior quanto menos aromático for o carvão. Da mesma forma, a presença residual de celuloses e hemiceluloses se refletirá em maiores valores de razão O/C no carvão obtido (Tabela 2).

Tabela 2. Análise elementar (%), razões H/C e O/C e pH de diversas biomassas e seus carvões obtidos a diferentes temperaturas de pirólise.

Amostras	C	H	N	O	H/C	O/C	pH
Aguapé	34,45	5,25	0,82	59,48	0,15	1,73	-
Aguapé à 350°C	38,26	3,11	1,61	57,02	0,08	1,49	8,5
Aguapé à 450°C	39,04	2,41	1,5	57,05	0,06	1,46	9,5
Aguapé à 550°C	38,71	1,59	1,33	58,37	0,04	1,51	9,7
Candeia	49,67	6,1	0,13	44,1	0,12	0,89	-
Candeia à 350°C	73,17	3,9	0,24	22,69	0,05	0,31	5,5
Candeia à 450°C	77,2	3,08	0,27	19,45	0,04	0,25	7,7
Candeia à 550°C	84,36	2,68	0,25	12,71	0,03	0,15	8,2
<i>Eucalyptus dunni</i>	38,2	4,83	0,07	56,9	0,13	1,49	-
<i>E. dunni</i> à 350°C	70,61	4,37	0,09	24,93	0,06	0,35	-
<i>E. dunni</i> à 450°C	70,9	4,17	0,08	24,85	0,06	0,35	-
<i>E. dunni</i> à 550°C	78,14	2,8	0,09	18,97	0,04	0,24	-
<i>Eucalyptus urophylla</i>	45,63	6,09	0,08	48,2	0,13	1,06	-
<i>E. urophylla</i> à 350°C	67,52	4,44	0,07	27,97	0,07	0,41	-
<i>E. urophylla</i> à 450°C	75,29	3,85	0,13	20,73	0,05	0,28	-
<i>E. urophylla</i> à 550°C	81,94	3,14	0,2	14,72	0,04	0,18	-
<i>Pinus caribaea</i>	39,71	5,12	0,07	55,1	0,13	1,39	-
<i>P. caribaea</i> à 350°C	72,38	4,41	0,26	22,95	0,06	0,32	-
<i>P. caribaea</i> à 450°C	77,34	3,66	0,52	18,48	0,05	0,24	-
<i>P. caribaea</i> à 550°C	83,21	3,08	0,93	12,78	0,04	0,15	-
<i>Pinus taeda</i>	44,5	5,78	0,07	49,65	0,13	1,12	-
<i>P. taeda</i> à 350°C	71,89	4,34	0,96	22,81	0,06	0,32	-
<i>P. taeda</i> à 450°C	76,59	3,65	0,86	18,9	0,05	0,25	-
<i>P. taeda</i> à 550°C	82,68	3,13	0,58	13,61	0,04	0,16	-
Casca macadâmia	47,86	5,8	0,39	45,95	0,12	0,96	-
Casca macadâmia à 350°C	70,27	4,38	0,74	24,61	0,06	0,35	-
Casca macadâmia à 450°C	76,57	3,44	0,71	19,28	0,04	0,25	-
Casca macadâmia à 550°C	81,47	2,76	0,6	15,17	0,03	0,19	-
Serragem AC	46,22	5,71	0,25	47,82	0,12	1,03	-
Serragem AC 350°C	57,96	4,98	0,26	36,79	0,09	0,63	5,8
Serragem AC 450°C	68,68	4,03	0,31	26,97	0,06	0,39	7,0
Serragem AC 550°C	73,33	3,48	0,33	22,85	0,05	0,31	7,7
Serragem MT	42,87	5,46	0,37	51,29	0,13	1,20	-
Serragem MT 350°C	57,54	4,92	0,52	37,02	0,09	0,64	5,3
Serragem MT 450°C	58,37	3,79	0,69	37,14	0,06	0,64	5,4
Serragem MT 550°C	62,69	3,11	0,63	33,57	0,05	0,54	6,5
Bambu (<i>Phyllostachys aurea</i>)	45,46	5,77	0,24	48,52	0,13	1,07	-
Bambu (<i>Phyllostachys aurea</i>) 350°C	69,39	4,32	0,40	25,88	0,06	0,37	7,97
Bambu (<i>Phyllostachys aurea</i>) 450°C	71,88	3,92	0,32	23,88	0,05	0,33	9,53
Bambu (<i>Phyllostachys aurea</i>) 550°C	74,99	3,56	0,26	21,19	0,05	0,28	9,54
Bambu (<i>Guadua</i> sp.)	39,40	5,21	0,54	54,85	0,13	1,39	-
Bambu (<i>Guadua</i> sp.) 350°C	67,66	4,23	1,03	27,08	0,06	0,40	8,24
Bambu (<i>Guadua</i> sp.) 450°C	69,34	3,83	0,93	25,90	0,06	0,37	9,12
Bambu (<i>Guadua</i> sp.) 550°C	68,81	3,34	0,90	26,96	0,05	0,39	9,91

A pirólise é um processo térmico que leva a estruturas quimicamente mais reduzidas, com maior grau de aromaticidade e condensação do que as estruturas presentes na biomassa de partida. Este é basicamente um processo de desidratação, descarboxilação e condensação das estruturas orgânicas, o que pode ser verificado através do diagrama de van Krevelen, onde as razões O/C e H/C são correlacionadas (Figura 1).

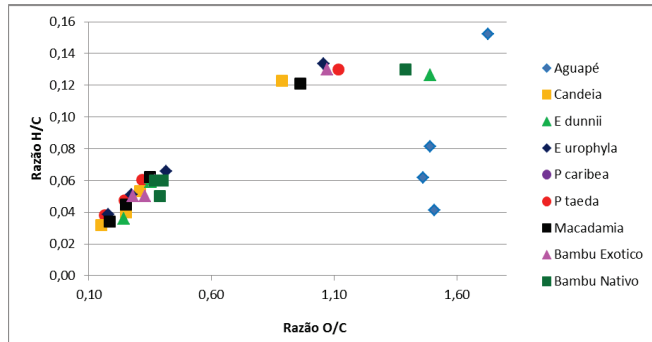


Figura 1. Diagrama van Krevelen de amostras de biomassa e seus carvões produzidos a diferentes temperaturas de pirólise.

Além das características químicas, alguns dados espectroscópicos serão também mostrados e discutidos ao longo da apresentação.

CONCLUSÕES: A base de dados químicos e espectroscópicos de biocarvões gerados a partir de ensaios sistemáticos de pirólise contribui para a definição de parâmetros de pirólise e seleção de fontes de biomassa para a produção de biocarvões com diferentes características e potenciais funcionalidades agrônômicas, de acordo com as necessidades existentes no solo e no sistema produtivo em questão.

REFERÊNCIAS

Klock, U., Muniz, G. I. B. de, Hernandez, J. A., & Andrade, A. S. (2005). *Química da madeira* (3a Ed., p. 86). Curitiba: UFPR.

Mangrich, A. S., Maia, C. M. B. F., & Novotny, E. H. (2011). Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. *Ciência Hoje*, 47(281), 48–52. Retrieved from <http://ciencia-hoje.uol.com.br/revista-ch/2011/281/terras-pretas-e-ferteis-de-indios>.

Masek, O., & Brownsort, P. (2010). Research on Production of BESPOKE BIOCHAR. *UK Biochar Research Website*. Retrieved August 12, 2103, from <http://www.biochar.ac.uk/abstract.php?id=32>.

Pereira, J. C. D., Sturion, J. A., Higa, A. R., Higa, R. C. V, & Shimizu, J. Y. (2000). Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. *Documentos*, 38, 113 p.

Poddar, K., Mandal, L., & Banerjee, G. C. (1991). Studies on water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) chemical composition of the plant and water from different habitats. *Indian Vet. J.*, 68, 833–837.

Sohi, S P, Krull, E., Lopez-Capel, E., & Bol, R. (2010). A review of biochar and its use and function in soil. In D. L. Sparks (Ed.), *Advances in Agronomy* (Vol. 105, pp. 47–82). Academic Press Inc. doi:10.1016/S0065-2113(10)05002-9.

Sohi, Saran P. (2012). Carbon Storage with Benefits. *Science*, 338(November), 1034–1035.

Toles, C. a., Marshall, W. E., & Johns, M. M. (1998). Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 72(3), 255–263. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199807)72:3<255::AID-JCT-B890>3.0.CO;2-P.

Zhang, L., Xu, C. (Charles), & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51(5), 969–982. doi:10.1016/j.enconman.2009.11.038

