

Recalcitrância do carbono em carvões produzidos com madeira de *Eucalyptus cloeziana*

Evair Antônio Siebeneichler⁽¹⁾; Natália Aragão Figueiredo⁽²⁾; Liovando Marciano da Costa⁽³⁾; Jairo Tronto⁽⁴⁾; Renato Ribeiro Passos⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, MG; evair_eas@yahoo.com.br; ⁽²⁾ Doutoranda em Solos e Nutrição de Plantas; Universidade Federal de Viçosa; ⁽³⁾ Professor Titular; Universidade Federal de Viçosa; ⁽⁴⁾ Professor Adjunto; Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba; ⁽⁵⁾ Professor Associado; Universidade Federal do Espírito Santo.

RESUMO: A preocupação com o aquecimento global tem incentivado as pesquisas por formas de reduzir a concentração atmosférica de gases causadores do efeito estufa. O objetivo desse trabalho foi avaliar a estabilidade do carbono da madeira de eucalipto quando esta é convertida em carvão. Para isso, amostras de madeira de *Eucalyptus cloeziana* (7 anos de idade), foram pirolisadas em temperaturas de 300 a 700 °C e em taxas de aquecimento de 5, 22,5 e 40 °C/min, dentro de um cadinho metálico, durante 15 min em forno do tipo mufla. Os teores de O e H reduzem significativamente com o aumento da temperatura de pirólise, devido à termodecomposição preferencial dos grupos alifáticos e O–alquil, restando uma estrutura de composição predominantemente aromática. O aumento da aromaticidade dos carvões produzidos em maiores temperaturas resulta no aumento da recalcitrância destes, demonstrada pelo aumento da resistência à oxidação térmica e por dicromato em meio ácido. Considerando o carbono resistente à oxidação por dicromato em meio ácido, sem aquecimento, estável por longo período de tempo (sequestrado), a maior quantidade do C da madeira é estabilizada com a pirólise em 400 °C, nas três taxas de aquecimento, ocorrendo uma redução dessa quantidade com a pirólise em temperaturas maiores, devido à menor conversão da madeira em carvão. Os dados obtidos sugerem que a pirólise da madeira de *Eucalyptus cloeziana* é uma forma promissora de estabilização do carbono para fins de sequestro de carbono.

Termos de indexação: biocarvão; sequestro de carbono; pirólise.

INTRODUÇÃO

O aumento da concentração atmosférica de CO₂, principalmente, é apontado como uma das principais causas das mudanças climáticas, por ser um dos gases responsáveis pelo efeito estufa (Reynolds, 2010). Portanto, a redução das emissões de CO₂, assim como a sua captura e armazenagem em formas menos reativas constituem duas alternativas para a mitigação das mudanças

climáticas.

As alternativas industriais para sequestro de C envolvem o uso de absorventes específicos, com elevado custo de produção e de gasto de energia durante o processo (Tsouris et al., 2010). Por outro lado, a assimilação biológica do CO₂ faz proveito da energia solar para a conversão desse em compostos que podem ser utilizados para aproveitamento energético ou para o sequestro de C, sem a necessidade de grandes investimentos, devendo-se somar a isso ainda o potencial de aproveitamento dos restos de plantas cultivadas para outras finalidades.

O objetivo da pirólise de materiais orgânicos é a produção de gases e óleos combustíveis, e é uma forma de aproveitamento energético que vem sendo muito estudada nos últimos anos. O interesse por esse processo advém da facilidade de uso, transporte e armazenagem de combustíveis em forma gasosa ou líquida (Basu, 2010). Porém o resíduo do processo, o carvão, quando misturado ao solo, é capaz de melhorar suas características físicas, químicas e biológicas (Lehmann & Joseph, 2009; Atkinson et al., 2010; Lehmann et al., 2011), além de conter C em formas muito estáveis, servindo portanto ao sequestro de C da atmosfera (Bruun et al., 2008; Sohi et al., 2010).

O objetivo desse trabalho foi de avaliar a recalcitrância do carbono de carvões produzidos com madeira de *Eucalyptus cloeziana*, e o potencial de sequestro de C pelo carvão residual do processo de pirólise da madeira.

MATERIAL E MÉTODOS

A biomassa utilizada neste estudo foi madeira de *Eucalyptus cloeziana* (7 anos de idade), em peças com dimensões de 10×1×1 cm. O processo de pirólise foi realizado em forno tipo mufla, dentro de um cadinho metálico que conta com apenas uma saída na sua parte superior para permitir a saída dos voláteis, restringindo assim a entrada de novo oxigênio no seu interior (**Figura 1**). A pirólise foi realizada em temperaturas (TP) de 300 a 700 °C, e usando três taxas de aquecimento, sendo elas 5, 22,5, e 40 °C/min (TA5, TA22,5 e TA40). Antes da

carbonização, as amostras de madeira foram secas a 105 °C por 24 h em estufa com circulação forçada de ar. Cada amostra consistiu de dez peças de madeira. Para todos os tratamentos, o tempo de residência na temperatura final de pirólise foi de 15 min. Após este tempo, foi aguardada a redução da temperatura interna da mufla para cerca de 100 °C para realizar a retirada do carvão de dentro do cadinho. O rendimento gravimétrico de carvão foi calculado em relação à massa seca inicial da madeira.

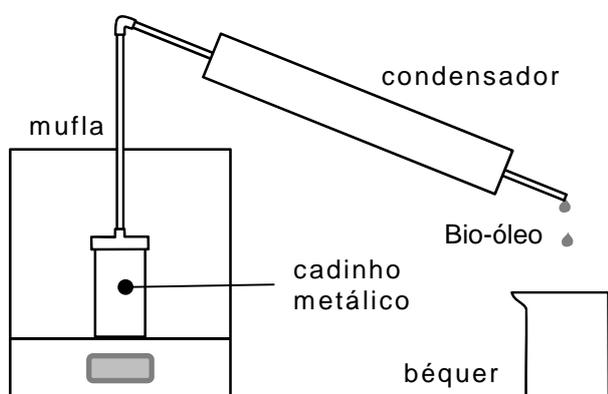


Figura 1. Esquema do aparato utilizado no experimento para a pirólise da madeira.

Para proceder as análises, as amostras foram moídas e passadas por peneira com 0,105 mm de abertura de malha. As amostras de madeira e carvões menos carbonizados foram moídas em moinho do tipo Wiley, e dos demais carvões em almofariz de ágata.

A determinação dos teores de C e H foi realizada em analisador elementar (PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O), e o teor de O foi estimada por diferença de massa, descontando-se os teores de C, H e de outros elementos determinados por calcinação (dados não apresentados). A determinação de C por oxidação com dicromato de potássio em meio ácido, foi realizada segundo o método de Walkley & Black (1934). O C determinado por esse método foi considerado como C quimicamente lábil.

A resistência à oxidação térmica foi avaliada através de análise termogravimétrica (TG-DTA; Netzsch STA 409EP), usando atmosfera de ar, com fluxo de gás de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em pastilhas de KBr.

A análise estatística dos dados foi feita pela análise de variância pelo teste de F e as médias dos tratamentos comparadas pelo teste t a 5 % de significância (DMS 5 %).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento gravimétrico de carvão reduz continuamente com o aumento da temperatura de pirólise (**Figura 2**), porém as perdas são menos pronunciadas em temperaturas superiores a 400 °C. Na taxa de aquecimento de 5 °C/min (TA5), ocorre um menor rendimento de carvão em menores temperaturas devido ao maior tempo de reação nessa condição, propiciando uma maior perda por volatilização da matéria. Em temperaturas superiores a 400 °C, não há diferenças significativas entre as taxas de aquecimento para o rendimento de carvão.

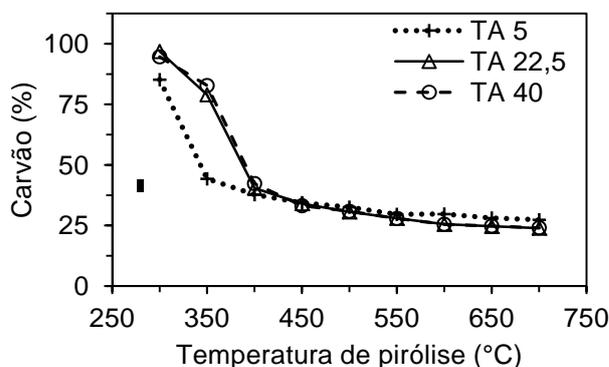


Figura 2. Rendimento gravimétrico de carvão. TA = taxa de aquecimento. Barra = DMS 5 %.

Na **Figura 3a**, se observa que o teor de C aumenta com a temperatura de pirólise. A análise dos espectros de absorção no infravermelho (dados não apresentados) revela que esse enriquecimento ocorre devido à termodecomposição preferencial dos grupos funcionais contendo O, como os grupos fenólicos e carboxílicos, causando um empobrecimento desse elemento, assim como do H, responsáveis por 45,8 e 6,5 %, respectivamente, da massa inicial da madeira. Com o aumento da temperatura de pirólise, o C passa a constituir predominantemente formas aromáticas, adquirindo maior resistência à termodecomposição, razão pela qual a taxa de recuperação do C reduz pouco em temperaturas acima de 500 °C (**Figura 3b**).

Colaborando com o mencionado acima, a análise termogravimétrica da madeira e dos carvões resultou em aumento da temperatura necessária para promover a oxidação de 50 % da massa inicial desses (T50; **Figura 4a**). A grande correlação entre a T50 e a relação molar H/C, usada como um índice de aromaticidade (**Figura 4b**), reforça a importância dos grupos aromáticos para aferir a resistência à termodecomposição durante a pirólise, e à oxidação térmica na análise termogravimétrica.

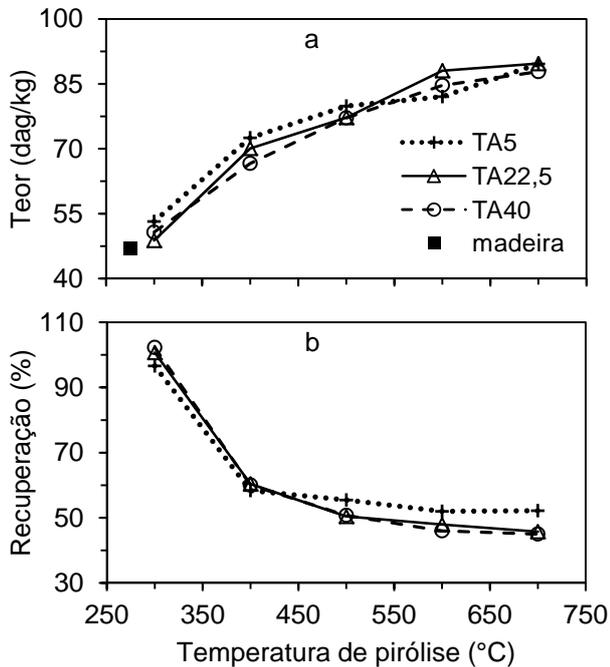


Figura 3. a) Teor de C, e; b) porcentagem de recuperação do C nos carvões.

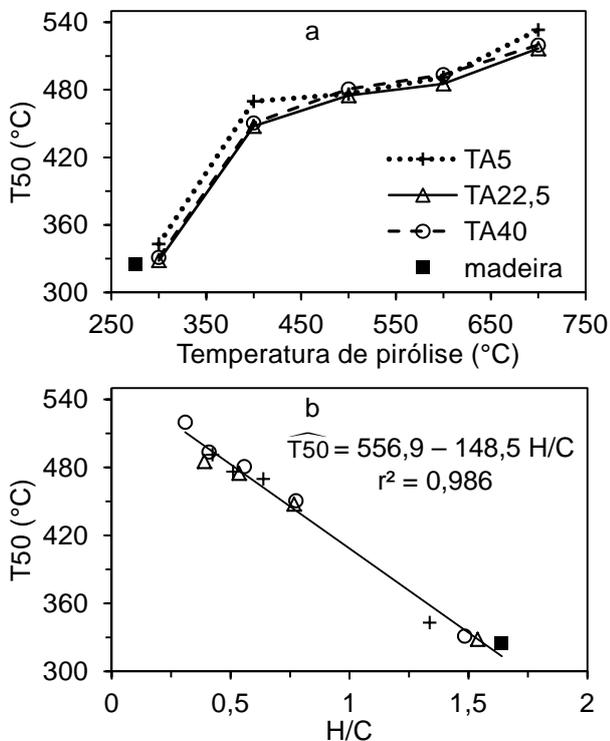


Figura 4. a) Temperatura para perda de 50 % da massa inicial (T50); b) Correlação entre T50 e a razão molar H/C.

Na **Figura 5a** é apresentado o teor de C determinado pelo método Walkley–Black. Nesse método não é utilizado aquecimento para aumentar a eficiência da oxidação do C pelo dicromato, como feito no método de Yoemans–Bremner. Portanto, o teor de C determinado por esse método sempre será menor ou igual ao teor medido pelo último, e o C medido pode ser considerado como sendo a fração mais lábil ou menor protegida (Gatto et al., 2009). Assim, considerando o C resistente à oxidação por dicromato pelo método Walkley–Black como uma forma de C estável por um longo período de tempo, ou seja, sequestrado, tem-se que a maior quantidade de C é estabilizada quando a madeira é pirolisada a 400 °C e com taxa de aquecimento de 5 °C/min (**Figura 5b**). Com a pirólise em temperaturas acima de 400 °C, o principal motivo da estabilização do C é a sua menor recuperação na forma de carvão (**Figura 3b**), uma vez que o teor determinado reduz pouco acima dessa temperatura (**Figura 5a**).

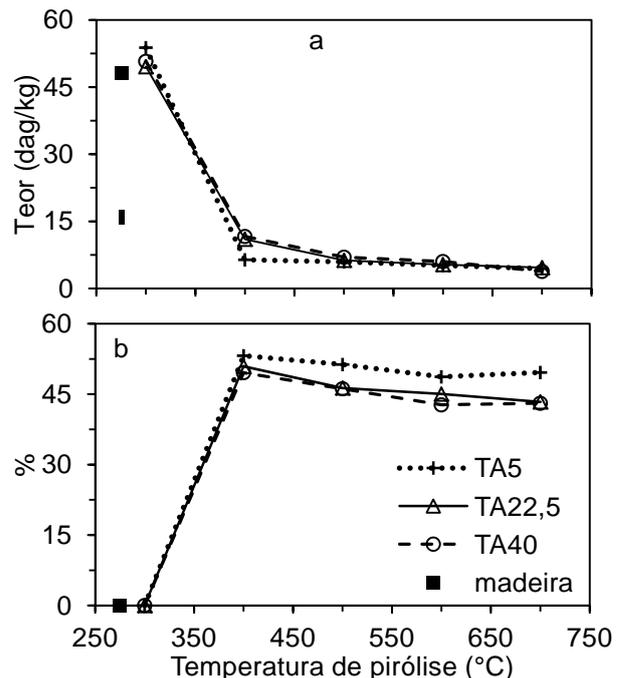


Figura 5. a) Teor de C determinado pelo método Walkley–Black; b) Porcentagem do C recuperada nos carvões e recalcitrante ao Walkley–Black.

CONCLUSÃO

A recalcitrância à oxidação térmica aumenta continuamente com a temperatura de pirólise, sendo pouco influenciada pela taxa de aquecimento.

A recalcitrância à oxidação por dicromato aumenta pouco com a pirólise em temperaturas acima de 400 °C, e também é pouco influenciada



pela taxa de aquecimento.

A pirólise em temperatura de 400 °C foi o tratamento térmico que estabilizou a maior proporção do C da madeira na forma de carvão.

REFERÊNCIAS

- ATKINSON, C.J.; FITZGERALD, J.D. & HIPPS, N.A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil*, 337:1-18, 2010.
- BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Burlington, Academic Press, 2010. 365p.
- BRUUN, S.; JENSEN, E.S. & JENSEN, L.S. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: dependency on degree of thermal alteration. *Organic Geochemistry*, 39:839-845, 2008.
- GATTO, A.; BARROS, N.F.; NOVAIS, R.F.; MENDONÇA, E.S.; SILVA, I.R.; VILLANI, E.M.A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33:735-740, 2009.
- LEHMANN, J. & JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: LEHMANN, J. & JOSEPH, S., eds. *Biochar for environmental management: science and technology*. London, Earthscan, 2009. p.1-12.
- 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*, 43:1812–1836, 2011.
- REYNOLDS, M.P. Climate change and crop production. Wallingford, CABI, 2010. 292p.
- SOHI, S.P.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. & KRULL, E. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, 105:47-82, 2010.
- TSOURIS, C.; AARON, D.S. & WILLIAMS, K.A. Is carbon capture and storage really needed? *Environmental Science and Technology*, 44:4042-4045, 2010.
- WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37:29-38, 1934.