

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL

CRISTIANE FRANCISCA BARBOSA

CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES DE PALHA DE CAFÉ E CASCA DE  
EUCALIPTO PRODUZIDOS A 350 E 600 °C

ALEGRE - ES

2016

CRISTIANE FRANCISCA BARBOSA

CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES DE PALHA DE CAFÉ E CASCA DE  
EUCALIPTO PRODUZIDOS A 350 E 600 °C

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal na área de concentração Solos e Nutrição de Plantas. Orientador: Prof. D.Sc. Renato Ribeiro Passos

ALEGRE - ES

2016

CRISTIANE FRANCISCA BARBOSA

CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES DE PALHA DE CAFÉ E CASCA DE  
EUCALIPTO PRODUZIDOS A 350 E 600 °C

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal na área de concentração Solos e Nutrição de Plantas.

Aprovada em 31 de agosto de 2016

COMISSÃO EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Sc. Renato Ribeiro Passos  
Centro de Ciências Agrárias – UFES  
Orientador

---

Prof. Dr. Sc. Felipe Vaz Andrade  
Centro de Ciências Agrárias – UFES  
Coorientador

---

Prof. Ph. D. Eduardo de Sá Mendonça  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. D. Sc. Otacílio José Passos Rangel  
Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Espírito Santo – Campus de Alegre

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

B238c      Barbosa, Cristiane Francisca, 1991-  
Caracterização de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600 °C. / Cristiane Francisca Barbosa. – 2016.  
77 f. : il.

Orientador: Renato Ribeiro Passos.

Coorientador: Felipe Vaz Andrade.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Biochar. 2. Pirólise. 3. Carbono. I. Passos, Renato Ribeiro. II. Andrade, Felipe Vaz. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias. IV. Título.

CDU: 63

---

*A Deus.*

*Aos meus queridos pais, José Elton e Marinalva.*

*As minhas irmãs, Má e Paula.*

*Por todo amor, carinho, companheirismo, compreensão e incentivo às minhas conquistas.*

**OFEREÇO E DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, agora e todos os dias, por tudo que tenho e pelo que sou, pela oportunidade de viver e realizar esse sonho; por me amparar nos momentos difíceis, me dar força para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Agradeço aos meus pais, José Elton e Marinalva, por todo amor, pelos ensinamentos e incentivo, por acreditarem em mim e por proporcionarem todos os meios para que eu chegasse até aqui. A minhas irmãs Má e Paula pela compreensão da minha ausência, companheirismo e amizade.

Agradeço ao professor e orientador Renato Ribeiro Passos pela orientação deste trabalho e confiança depositada em mim, ao meu coorientador Felipe Vaz Andrade pelos ensinamentos e incentivo.

Agradeço a todos os professores e funcionários pela amizade e pelos ensinamentos e à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), pelo ensino de qualidade, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, Campus Alegre, pela oportunidade de realização deste curso;

Agradeço a CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, pela concessão de bolsa de auxílio aos estudos e a FAPES pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Agradeço aos colegas de curso e alunos de graduação, em especial, Liliane, Paulo Henrique e Danilo pelo auxílio indispensável na execução deste trabalho.

Agradeço a Ronaldo pelo auxílio na execução deste trabalho, pelo apoio e incentivo nas horas difíceis e pela grande amizade.

Agradeço a todos os amigos que fizeram parte dessa trajetória em especial Nat, Josi, Luís e Ariany pelo companheirismo e momentos de descontração.

Enfim, a todos que não foram citados nominalmente, mas que contribuíram para que o meu objetivo fosse alcançado.

## RESUMO GERAL

BARBOSA, Cristiane Francisca, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, Agosto de 2016. **Caracterização de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600 °C.** Orientador Prof. D Sc. Renato Ribeiro Passos. Coorientador Prof. D Sc. Felipe Vaz Andrade.

Biocarvão é o produto da decomposição térmica de materiais orgânicos sob baixa concentração de oxigênio e em temperaturas controladas. Os benefícios agrônômicos e ambientais do seu uso estão associados a temperatura de pirólise e a matéria prima utilizada para o seu processamento. Este estudo teve por objetivo avaliar a influência da matéria prima e da temperatura de pirólise na caracterização final do produto e nas alterações de suas características químicas e físicas. Para isso, os biocarvões foram provenientes de duas temperaturas (350 °C e 600 °C) e dois resíduos (palha de café - PC e casca de eucalipto - CE). O processo de pirólise lenta foi realizado em um reator metálico de leito fixo hermeticamente fechado, com tempo de permanência do material na temperatura final de 60 minutos. Os rendimentos em biocarvão, bio-óleo e gases foram quantificados e nos biocarvões foram determinados: os teores elementares de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), pH, capacidade de troca catiônica (CTC), teor de cinzas (Cz) e de nutrientes (Ca, Mg, K e P). As mudanças morfológicas decorrentes do processo de pirólise foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Determinou-se a densidade aparente (Da) pelo método da proveta, e a capacidade de retenção de água dos biocarvões a (-33kPa) em extrator de placa porosa. Os resultados experimentais mostraram que a pirólise da CE a temperatura de 350 °C proporcionou maior rendimento em biocarvão. O tipo de matéria prima não influenciou os teores de C dos biocarvões, apenas os teores de H, O e N. Biocarvões obtidos da PC apresentaram maiores teores de Mg, P e K, maior CTC e pH mais alcalino. Biocarvões de CE apresentaram maiores teores de Ca e cinzas. A pirólise a 600 °C obteve biocarvões com maior relação C/N, menores teores de H, N e O, menor CTC, maior teor de cinzas e nutrientes, pH mais alcalino e maior aromaticidade. A análise de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) evidenciou uma diminuição de grupos funcionais e aumento de grupos aromáticos com a elevação da temperatura. As micrografias de MEV demonstraram que os biocarvões obtidos a 600 °C apresentaram poros mais desenvolvidos, com menor espessura da parede e maior desarranjo

estrutural. A densidade dos biocarvões variou em função da matéria prima utilizada, os biocarvões de CE apresentaram maior densidade, em relação aos de PC.

**PALAVRAS- CHAVE:** biochar, pirólise, carbono.



## GENERAL ABSTRACT

BARBOSA, Cristiane Francisca, Center of Agrarian Sciences of the Federal University of Espírito Santo, August of 2016. **Biochar characterization of coffee straw and eucalyptus bark produced at 350 °C and 600 °C.** Advisor Prof. D Sc. Renato Ribeiro Passos. Co advisor Prof. D Sc. Felipe Vaz Andrade.

Biochar is a product of the thermal decomposition of organic materials in low oxygen concentration and controlled temperatures. The agronomic and environmental benefits of its use are associated with the pyrolysis temperature and raw material used for its processing. The objective of this study was to evaluate the influence of raw material and pyrolysis temperature on the final characterization of the product, and also the changes in its chemical and physical characteristics. Biochar were obtained from two temperatures (350 °C and 600 °C) and residues (coffee straw - CS and eucalyptus bark - EB). Slow pyrolysis process was performed in a fixed metallic pyrolysis reactor, hermetically sealed with for 60 minutes. Yields on biochar, bio-oil and gas were quantified, and in the biochar were also determined: elemental carbon (C) contents, hydrogen (H), nitrogen (N), oxygen (O), pH, cation exchange capacity (CEC), ash contents (Ac) and nutrients (Ca, Mg, K and P). Morphological changes influenced by the pyrolysis process were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM). Bulk density (Bd) was determined by the graduated tube, and the water retention capacity of the biochar (-33kPa) in a pressure plate extractor. The results show that EB pyrolysis with a temperature of 350 °C provided higher yield of biochar. The raw material type did not influence the C contents in the biochar, only for H, O and N contents. Biochar obtained from the CS showed higher Mg, P and K contents, and higher values of CTC and alkaline pH. EB biochar showed higher Ca and ash contents. Pyrolysis at 600 °C resulted in higher C/N ratio, lower H, N and O content, lower CTC, higher ash and nutrient content, more alkaline pH and higher aromaticity. The Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy analysis showed a reduction of functional groups and an increase of aromatic groups with the increase of temperature. The SEM micrographs showed that the biochar obtained at 600 °C showed more pores, with less wall thickness and greater structural disarrangement. Biochar density ranged according to the raw material used, and the EB biochars presented higher density than those of CS.

KEY WORDS: biochar, pyrolysis, carbon.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

- Figura 1-** Rendimento dos produtos obtidos da pirólise da PC e da CE nas temperaturas de 350 °C e 600 °C.....38
- Figura 2-** Média dos teores elementares C, H, N e O dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados a 350 °C e 600 °C.....39
- Figura 3-** Média da razão C/N dos biocarvões de palha de café (PC) e a casca de eucalipto (CE) pirolisados a 350 °C e 600 °C.....41
- Figura 4-** Diagrama de van Krevelen para a palha de café e a casca de eucalipto in natura e seus respectivos biocarvões pirolisados a 350 °C e 600°C.....42
- Figura 5-** Grau de oxidação dos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.....43
- Figura 6 -** Teores de cinzas nos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.....44
- Figura 7 -** Teores totais dos nutrientes Ca (a), P (b), K (c) e Mg (d) nos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.....45
- Figura 8 -** Valores médios do índice pH dos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.....47
- Figura 9 -** Médias dos valores da CTC, dos biocarvões palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.....49

### CAPÍTULO 3

- Figura 1-** Espectros de FTIR da palha de café-PC (a), da casca de eucalipto-CE (b) e dos seus respectivos biocarvões pirolisados a 350 °C e 600 °C.....63
- Figura 2-** Microscopia eletrônica de varredura da palha de café-PC (a) e da casca de eucalipto-CE (b) e dos respectivos biocarvões produzidos: PC 350 °C (c), CE 350 °C (d), PC 600 °C (e), CE 600°C (f).....66

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2

**Tabela 1-** Características da palha de café (PC) e da casca de eucalipto (CE) utilizadas na produção dos biocarvões.....38

### CAPITULO 3

**Tabela 1-** Características da palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) utilizadas na produção dos biocarvões.....59

**Tabela 2 -** Características químicas dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados na temperatura de 350 °C e 600 °C.....60

**Tabela 3-** Principais bandas interpretadas no espectro de infravermelho.....62

**Tabela 4-** Médias da Da dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados a 350 °C e 600 °C.....68

**Tabela 5-** Médias da CRA dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados a 350 °C e 600 °C.....68

# CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

## SUMÁRIO

RESUMO GERAL .....	vii
GENERAL ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xi

### CAPÍTULO 1 - O BIOCÁRVÃO NA AGRICULTURA

1 – Introdução.....	14
2 – O uso do biocárvão na agricultura. ....	15
3 – Produção de biocárvão.....	19
3.1 – Processo de pirólise.....	20
3.2 – Influência da matéria prima nas características do biocárvão.....	24
3.3 – Influência da temperatura de pirólise nas características do biocárvão .....	31
4– Referências bibliográficas .....	31

### CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

1 – Resumo .....	32
2 – Introdução .....	33
3 – Material e Métodos .....	33
3.1 – Matérias primas.....	34
3.2 – Produção dos biocárvões.....	35
3.3 – Rendimento do processo de pirólise.....	36
3.4 – Caracterização química.....	36
3.4.1 – Análise Elementar.....	36
3.4.2 –Cinzas .....	37
3.4.3 – Nutrientes totais .....	37
3.4.4 – pH.....	37
3.4.5 – Capacidade de troca catiônica (CTC).....	38
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39

4.1 – Rendimento do processo de pirólise.....	39
4.2 – Análise Elementar.....	40
4.3 – Cinzas.....	44
4.4 – Teores de nutrientes.....	46
4.5 – pH.....	47
4.6 – Capacidade de Troca catiônica (CTC).....	49
5 – Conclusões.....	52
6 – Referências bibliográficas.....	53

### **CAPÍTULO 3 – MATÉRIA PRIMA E TEMPERATURA DE PIRÓLISE: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DE BIOCÁRVÕES**

1 – Resumo .....	57
2 – Introdução .....	59
3 – Material e Métodos .....	59
3.1 – Produção e caracterização dos biocárvoes.....	60
3.2 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	61
3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
3.4 – Capacidade de Retenção de Água (CRA).....	62
3.5 – Densidade aparente (Da).....	62
3.6 – Análises estatísticas.....	62
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
4.3 – Densidade aparente (Da).....	68
4.4 – Capacidade de Retenção de Água (CRA).....	69
5 – Conclusões.....	71
6 – Referências bibliográficas.....	72

### **INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES – PROTOCOLO DE PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO**

1 – Reator de pirólise.....	76
1.1. – Monitoramento da temperatura do reator de pirólise.....	76
1.2 – Procedimento de pirólise.....	77

## CAPÍTULO 1

### O BIOCARVÃO NA AGRICULTURA

#### 1. INTRODUÇÃO

Biocarvão é o produto do tratamento térmico de materiais orgânicos, sob baixa concentração de oxigênio em temperaturas que variam de 350 °C a 1000°C, pelo processo de pirólise (EBC, 2012). Diferencia-se do carvão vegetal ou materiais similares pelo fato de ser produzido com a finalidade de uso no solo (LEHMANN; JOSEPH, 2009) e no sequestro de CO<sub>2</sub> (SOHI et al., 2010).

Os benefícios do uso do biocarvão estão associados às mudanças que ocorrem na estrutura do material, durante o processo de pirólise, que influenciam propriedades do solo como a porosidade, capacidade de retenção de água, capacidade de troca de cátions, densidade, dentre outras (AL-WABEL et al., 2013). O uso desse material é uma alternativa de relevância agrônômica e ambiental, influenciando indiretamente na redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE).

Muitas são as matérias primas que podem ser destinadas a produção de biocarvão, tanto de origem animal quanto vegetal, entretanto, os resíduos de processos agrícolas ocupam lugar de destaque devido ao seu baixo custo. De acordo com a International Biochar Initiative (IBI), estima-se que no ano de 2050 cerca de 80% de todos os resíduos de culturas e florestas podem ser convertidos em biocarvão para uso no solo e produção de energia (IBI, 2015).

O principal modo de produção do biocarvão é através da pirólise. Nesse processo grandes moléculas de hidrocarbonetos complexos de biomassa decompõem-se em moléculas relativamente menores e mais simples, formando biocarvão, bio-óleo e gases (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Tanto os gases quanto o bio-óleo são destinados à produção de energia elétrica e biocombustíveis. O biocarvão tem sido amplamente utilizado como condicionador do solo, por contribuir com a melhoria das características químicas e físicas do solo, na remediação de solos e na redução da emissão de gases de efeito estufa (TANG et al., 2013). As características dos produtos formados dependem de vários fatores, dentre eles, os principais são a temperatura de pirólise e as características da biomassa (BASU, 2013).

O biocarvão pode ser obtido a partir de vários tipos de biomassa; resíduos agrícolas, florestais, resíduos animais e urbanos em diferentes temperaturas de produção, há uma grande variação nas suas características químicas e físicas. Devido a essa variação deve-se adequar a

tecnologia de produção aos potenciais de uso. Isso ajudará a ampliar o seu benefício agrícola e ambiental, por possibilitar que biocarvões com propriedades características atendam a necessidades específicas (ZHAO et al., 2013).

O processo de pirólise resulta no desenvolvimento de grupos funcionais de superfície, que determinam a capacidade de adsorção de íons no biocarvão. A presença de grupamentos funcionais básicos ou ácidos é influenciada pela temperatura de pirólise. A elevação da temperatura tende a aumentar os grupamentos básicos e diminuir os ácidos (SHI et al., 2015), o que reflete diretamente na capacidade de troca catiônica (CTC) e na qualidade do biocarvão como condicionador de solos.

Ao longo do tempo a superfície do biocarvão é oxidada, mas, como forma de acelerar esse processo, a oxidação pode ser feita intencionalmente (CHENG et al., 2014). A oxidação ou ativação pode ser feita através de tratamento químico, em que o biocarvão é colocado em contato com agentes desidratantes, ou tratamento físico, através da inserção de gases no reator de pirólise associado ao aquecimento. A oxidação da superfície do biocarvão produz grupos funcionais ligados diretamente às estruturas aromáticas recalcitrantes, contribuindo para a retenção de íons.

## **2.0 USO DO BIOCÁRVÃO NA AGRICULTURA**

Os resíduos provenientes da agricultura, silvicultura e fontes urbanas, materiais de baixo valor, com utilização limitada e elevados custos de recolha, são denominados biomassa (TAG et al., 2016). Em muitos casos, estes subprodutos são deixados como resíduos com pouco ou nenhum valor econômico, sem disposição adequada, podendo causar problemas ambientais. O seu reaproveitamento contribui para a sustentabilidade agrícola e para a diminuição e controle da poluição gerada pelos mesmos (SCHNEIDER et al., 2012).

O biocarvão ou biochar, termo em inglês, pode ser obtido via processo de pirólise, no qual ocorre a conversão termoquímica da biomassa em temperatura controlada e ambiente limitado em oxigênio. Como pode ser obtido a partir de vários tipos de biomassa em diferentes temperaturas, há uma grande variação nas suas características químicas e físicas (TAG et al., 2016).

Ainda que o objetivo primário da aplicação de biocarvão no solo seja o estoque de carbono, alguns autores relatam efeitos benéficos em aumento de produtividade das culturas (AGEGNEHU et al., 2016; ZHANG et al., 2016; GENESIO et al., 2015). Muitas vezes, esse

aumento da produtividade vem associado às melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (MUKHERJEE; LAL; ZIMMERMAN, 2014). Outros benefícios importantes são, a redução da emissão de gases de efeito estufa (AGEGNEHU et al., 2016), a remoção de metais pesados de áreas contaminadas (QIAN et al., 2016) e a redução na perda de nitrogênio (N) do solo (ZHANG et al., 2016).

Os benefícios do uso do biocarvão estão associados às mudanças que ocorrem na estrutura do material, durante o processo de pirólise, que influenciam as propriedades do solo como: a porosidade, a capacidade de retenção de água (CRA), a capacidade de troca de cátions (CTC), a densidade, entre outras. A alta CTC dos biocarvões é diretamente relacionada à área superficial específica (ASE). Devido à pirólise a porosidade do material aumenta, e essa alta densidade de poros, faz com que a superfície de troca do material seja ainda maior (AL-WABEL et al., 2013).

Ao ser incorporado ao solo, o biocarvão está sujeito a sofrer oxidação biótica ou abiótica, do C orgânico instável, o que provoca mudanças no seu comportamento físico-químico (LECROY et al., 2013). Esse processo de “envelhecimento” leva ao aumento dos grupos ácidos de superfície no biocarvão e, conseqüentemente, o aumento da CTC do solo, (SONG; GUO, 2012). Por outro lado, ocorre a diminuição dos grupamentos básicos, o que pode provocar a redução do pH com o tempo (QIAN; CHEN, 2014). Isso sugere que o potencial do biocarvão na correção do pH pode ser limitado a alguns anos após a sua aplicação (SORRENTI et al., 2016).

A oxidação da superfície do biocarvão pode ser feita intencionalmente, com objetivo de aumentar a sua capacidade de adsorção de metais (MOHAN et al., 2014). Esse processo é conhecido como ativação, que pode ser física ou química (UCHIMIYA et al., 2010; HUANG et al., 2008). O uso do biocarvão como matéria precursora na produção do carvão ativado tem sido proposto como uma alternativa eficaz e de baixo custo, quando comparado ao carvão ativado comercial. O processo de ativação aumenta a capacidade do biocarvão em adsorver compostos orgânicos e íons (MOHAN et al., 2014), como o amônio por exemplo (WANG et al., 2015).

Efeitos não desejados relacionados ao uso do biocarvão também têm sido relatados, incluindo reduções nos rendimentos e aumento das emissões de gases de efeito estufa (MUKHERJEE et al., 2014) e diminuição da comunidade microbiana após sua aplicação ao solo (DEMPSTER et al., 2012). A adição de biocarvão em um solo fértil sob clima temperado, não melhorou o crescimento da cultura do milho, nem a eficiência no uso do N



(GÜEREÑA et al., 2013). Em algumas condições não foi observado efeitos significativos sobre a retenção e condutividade hidráulica do solo (JEFFERY et al., 2015).

Esses efeitos podem ser associados a diversidade de composição das biomassas, somado às características provocadas pela temperatura de pirólise, que são responsáveis pela produção de materiais com grande heterogeneidade, o que dificulta a regularização de sua aplicação no solo e a avaliação de seus potenciais (ZHAO et al., 2013). Grande parte desses resultados dependem não somente do biocarvão utilizado, mas também da cultura e das características dos solos avaliados.

Os impactos do uso do biocarvão sobre os processos específicos do solo ainda não foram compreendidos. Parte disso é atribuído à heterogeneidade de biocarvões e à pobre descrição na literatura das suas características e das condições sob as quais são produzidos, o que dificulta a comparação entre estudos. O conhecimento aprofundado sobre os efeitos que as condições do processo de produção e a matéria prima exercem sobre o material resultante é essencial (CAMPS ARBESTAIN et al., 2014). Isso ampliará o seu benefício agrícola e ambiental, por possibilitar que biocarvões com determinadas características atendam a necessidades específicas do solo (ZHAO et al., 2013).

### **3 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO**

#### **3.1 Processo de Pirólise**

O principal modo de produção do biocarvão é através da pirólise. Nesse processo ocorre a conversão termoquímica da biomassa sob baixa concentração de oxigênio, em temperaturas controladas (350 a 1000°C), que se mantém durante um determinado tempo, para a produção de gases não condensáveis, um produto sólido e um líquido (EBC, 2012). De modo geral, grandes moléculas de hidrocarbonetos complexos de biomassa decompõem-se em moléculas relativamente menores e mais simples. As características dos produtos formados dependem de vários fatores, dentre eles os principais são a temperatura de pirólise e a composição da biomassa (BASU, 2013).

Na pirólise ocorre a desidratação, a descarboxilação e a condensação das estruturas orgânicas gerando principalmente três produtos, o biocarvão (combustível sólido), o bio-óleo (combustível líquido) e o gás combustível (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos). Esses produtos apresentam maior grau de aromaticidade e condensação que as estruturas presentes na biomassa original (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Os processos de degradação térmica são administrados principalmente, pela temperatura de pirólise, pelo tempo que o material permanece no reator e pela velocidade da taxa de aquecimento (SOHI et al., 2010). A decomposição de hemicelulose ocorre principalmente entre 250 e 350 °C, seguido pela decomposição da celulose, que ocorre entre 325 e 400 °C e a lignina que é o componente mais estável, que se decompõe em temperaturas entre 300 e 550 °C (KAN et al., 2016).

Os gases e o bio-óleo podem ser utilizados na produção de energia elétrica, como biocombustíveis, ou na obtenção de coprodutos como conservantes para madeira, corantes para carne, condimentos de comida, adesivos ou compostos químicos específicos (BRIDGWATER, 2012).

O rendimento em biocarvão, bio-óleo e gases depende do tipo de pirólise utilizada, dos seus parâmetros, tempo e temperatura, além das características da biomassa (BASU, 2013). Existem diferentes tipos de pirólise, sendo as principais a pirólise rápida e a pirólise lenta. A pirólise rápida implica em altas taxas de aquecimento, geralmente acima de  $100^{\circ}\text{C s}^{-1}$  com temperaturas próximas a  $500^{\circ}\text{C}$ , visando à obtenção do bio-óleo. Por outro lado, a pirólise lenta é realizada em baixas taxas de aquecimento (abaixo de  $80^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), na faixa de temperatura entre 350 a  $750^{\circ}\text{C}$ , com o objetivo de favorecer a produção da parte sólida, o biocarvão (NACHENIUS et al., 2013), sendo esse o método tradicional de produção de biocarvão (carbonização) e o mais utilizado no Brasil (NOVOTNY et al., 2015).

O biocarvão possui estrutura molecular carbonácea arranjada de forma desorganizada, formada por pilhas de folhas planas dos anéis aromáticos ligados aleatoriamente. A parte inorgânica é formada por metais provenientes do material de origem, que é mencionado como o teor de cinzas, e é concentrado à medida que os materiais voláteis são liberados com o aumento da temperatura de pirólise. Esses nutrientes podem estar presentes na matriz carbonácea ou separados da mesma (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Algumas propriedades importantes do biocarvão, como o aumento da capacidade de reter íons, porosidade, superfície específica e a sua resistência física e química estão relacionadas à característica da biomassa utilizada e à temperatura em que ocorre a pirólise (BASU, 2013). Em um estudo caracterizando biocarvões produzidos a partir de quatro tipos de matéria prima (poda de videira, cama de frango, bagaço de laranja e algas marinhas) em diferentes temperaturas (250 a  $600^{\circ}\text{C}$ ) observou-se que o aumento da temperatura de pirólise diminuiu a disponibilidade de nutrientes para as plantas (exceto K), a porção de carbono

instável e a CTC desses materiais. Além disso, os teores de N e S dos biocarvões variaram em função da temperatura e da matéria prima (TAG et al., 2016).

### **3.2 Influência da matéria prima nas características do biocarvão**

As biomassas vegetais utilizadas para produção de biocarvão são formadas de três compostos principais: celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes podem variar consideravelmente entre os diferentes tipos de biomassa ou mesmo dentro de uma espécie, dependendo do tipo de solo, condições climáticas e tempo de colheita (LEHMANN; JOSEPH, 2009). A proporção desses componentes na biomassa, afeta as reações e transformações que ocorrerão com o aumento da temperatura (LUO et al., 2015). A decomposição térmica desses componentes apresenta caminhos de reação e características termoquímicas únicas o que justifica a heterogeneidade entre biocarvões (ZHAO et al., 2013).

Alguns resíduos têm sido utilizados na produção de biocarvão; serragem, palha de milho, esterco de curral, casca de arroz, cascas de avelã, madeira de carvalho, madeira de pinho, esterco de galinha com serragem de aviário (ENDERS et al., 2012), casca de coco (AL-WABEL et al., 2013), biossólido (ZIELIŃSKA et al., 2015), cama de frango (SONG; GUO, 2012), caule de mandioca (PRAPAGDEE et al., 2014).

Os resíduos de origem florestal e agrícola formam uma categoria interessante de biomassa que pode ser explorada (VALE et al., 2007). Dentre as matérias primas disponíveis para a produção de biocarvão destaca-se a palha de café. O Brasil é o maior produtor mundial de café e estima-se que são geradas cerca de 3,3 milhões de toneladas de palha por ano (Dias et al., 2014). Em função da Portaria Nº 23-R, de 2 de dezembro de 2003, proíbe o uso de palha de café, cama de aviário, sobra de arraçamento animal ou qualquer outro material semelhante em fase de decomposição como fonte de material orgânico, sem o uso das técnicas de controle da mosca-dos-estábulos, *Stomoxys calcitrans*. O uso dos resíduos orgânicos citados na Portaria só poderá ser realizado após o completo processo de fermentação ou com o uso de técnicas de controle da mosca.

O rendimento do processo de conversão termoquímica é influenciado pela composição da matéria prima. A celulose e a hemicelulose contribuem para uma maior produção de bio-óleo, enquanto a lignina para uma maior produção de biocarvão. Um teor mais elevado de lignina pode aumentar o peso molecular médio, a viscosidade e a concentração de água no bio-óleo (SHARMA et al., 2015). A composição e a quantidade de matéria mineral são fatores

que influenciam a distribuição e as propriedades dos produtos devido ao seu efeito catalítico durante a pirólise da biomassa (ZHAO et al., 2013).

Um estudo comparando biocarvões produzidos de serragem de pinheiro, palha de milho e bagaço de cana de açúcar, mostrou que o tipo de matéria prima afeta suas propriedades, devido às diferenças de composição em sais minerais, celulose e lignina (LUO et al., 2015).

Em Xangai, China, utilizou-se como matéria prima na produção de biocarvões 12 resíduos orgânicos coletados de uma fazenda. Esses resíduos foram separados em seis categorias: estrume animal, resíduos de madeira, resíduos de culturas, resíduos de alimentos, plantas aquáticas e resíduos urbanos. Os resultados mostraram claramente que o conteúdo de C, a CTC, o C fixo, a capacidade de sequestro de carbono, as concentrações de minerais e o teor de cinzas foram influenciados pela matéria prima, (ZHAO et al., 2013).

Muitos dos minerais presentes na matéria prima são concentrados no biocarvão à medida que os átomos de C e N são liberados. Por isso é comum que biocarvões provenientes de dejetos de galinha apresentem maior teor de cinzas e maior diversidade de nutrientes quando comparado a um biocarvão produzido de serragem. Gramíneas, cascas de grãos, resíduos de palhas e estrumes geralmente dão origem a biocarvões com elevado conteúdo de cinzas, em contraste com os obtidos de material lenhoso (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

### **3.3 Influência da temperatura nas características do biocarvão**

A temperatura de pirólise é o mais importante parâmetro a se considerar no processo de produção do biocarvão (ENDERS et al., 2012). Devido a isso, diversos estudos tentam explorar as relações entre as propriedades dos biocarvões e a temperatura de produção (TAG et al., 2016; GHANI et al., 2013; BREWER et al., 2014), a fim de otimizar procedimentos que obtenham materiais com propriedades desejadas e com rendimentos elevados (ZHAO et al., 2013).

O rendimento da produção de biocarvão é inversamente proporcional à temperatura de pirólise. Assim, o aumento da temperatura acarreta maior rendimento de bio-óleo e gases (TAG et al., 2016). O rendimento de dióxido de carbono é elevado a temperaturas mais baixas e diminui a temperaturas mais elevadas. A liberação de gases de hidrocarbonetos apresentam picos em torno de 450 °C e, em seguida, começa a diminuir acima de 500 °C, aumentando a geração de hidrogênio (BASU, 2013).

Em biocarvões produzidos de *Pinus rigida* em três temperaturas de pirólise: 300, 400 e 500°C, foi observado que o rendimento em biocarvão caiu drasticamente de 60,7 a 14,4% quando as temperaturas foram de 300 para 500 °C. Os biocarvões produzidos em 400 e 500 °C apresentaram carbonos remanescentes rearranjados em forma estável e com estrutura aromática ordenada (KIM et al., 2012).

A estabilidade do biocarvão influencia a resistência física e microbiana, o que permite a sua persistência no solo, resultando em um meio eficaz na fixação do C. O aumento da temperatura de pirólise não só eleva o teor de C elementar e a porção de C recalcitrante resistente à oxidação, mas também o teor de cinzas (TAG et al., 2016). Esse aumento no teor de cinzas está associado com aumento na condutividade elétrica (CE), uma vez que esses compostos alcalinos presentes nas cinzas permanecem no biocarvão e contribuem com o aumento do pH (CELY et al., 2015).

Analisando o potencial do biocarvão de serragem de pinus no sequestro de C, através de suas características físicas e químicas, foi observado que com o aumento da temperatura (450 a 850°C) o conteúdo de C foi aumentado e mostrou um efeito inverso nas relações atômicas H:C e O:C. Os resultados de infravermelho indicaram a presença de grupamentos funcionais aromáticos, mostrando maior recalcitrância no material produzido (GHANI et al., 2013). As proporções atômicas H:C e O:C estão normalmente correlacionadas com o grau de aromaticidade e polaridade do biocarvão. A razão O:C tende a diminuir a medida que a temperatura aumenta, demonstrando a perda de compostos através do processo de pirólise (BŘENDOVIČ et al., 2012).

O processo de pirólise resulta no desenvolvimento de grupos funcionais de superfície, alcoóis, ésteres, hidroxilas, carboxilas, etc. (SONG; GUO, 2012), que determinam a capacidade de adsorção de íons no biocarvão. A presença de grupamentos funcionais básicos ou ácidos é influenciada pela temperatura de pirólise. A elevação da temperatura tende a aumentar os grupamentos básicos e diminuir os ácidos (SHI et al., 2015).

A temperatura de pirólise afeta a capacidade de retenção de cátions dos biocarvões. Em alguns estudos, as temperaturas mais baixas de pirólise ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) refletiram em valores mais altos de CTC (SONG; GUO, 2012; MELO et al., 2013). Biocarvões de grama produzidos a 250 °C apresentaram maior CTC que os produzidos a 650 °C (MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013).

O grau de hidrofobicidade é controlado principalmente pela química superficial do biocarvão, o que é possível observar através de análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Há uma tendência de

diminuição da hidrofobicidade com o aumento da temperatura de pirólise. Essa propriedade química pode ser explicada pela presença de grupos funcionais de alquilo na superfície do biocarvão, esses grupamentos são destruídos em temperaturas entre 400 °C e 500 °C. A interação com a água pode causar a reorganização desses grupos reduzindo a hidrofobicidade e criando regiões tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas na superfície do biocarvão (KINNEY et al., 2012).

A capacidade de retenção de água (CRA) pode ser influenciada tanto pela temperatura de pirólise quanto pela matéria prima. Em biocarvões de palha de milho e de madeira de maçã foi observado um aumento de 10 vezes na capacidade de campo com o aumento na temperatura de pirólise, mas houve um ligeiro declínio quando a temperatura de pirólise ultrapassa 500 °C. Embora as propriedades químicas possam ser suficientes para explicar o comportamento hidrofóbico de alguns biocarvões, caracterizações químicas parecem insuficientes quando se trata da variação da capacidade de campo com a temperatura de produção. Essa propriedade também está relacionada à estrutura física do biocarvão (por exemplo, dimensão e distribuição dos poros) (KINNEY et al., 2012).

O aumento da temperatura possibilita derretimento, fusão e quebras que modificam as estruturas originais das matérias primas e podem ocasionar a formação de porosidades. De modo geral, o aumento da temperatura deve causar diminuição da densidade, uma vez que, supõe-se o desenvolvimento de porosidade até aproximadamente 900 °C, quando a transformação térmica provoca ruptura na estrutura do biocarvão, o que faz a densidade aumentar em detrimento à porosidade (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

A formação de estruturas aromáticas altamente ordenadas facilita o desenvolvimento de poros no biocarvão, com o aumento da temperatura, o que leva ao aumento na área de superfície e volume de poros (AL-WABEL et al., 2013; ZORNOZA et al., 2016). O aumento da porosidade com a temperatura é associado à remoção progressiva de voláteis dos poros e à condensação física e química da estrutura durante o processo de pirólise (BREWER et al., 2014). A elevação da temperatura de pirólise enfraquece a estrutura molecular do material, produzindo biocarvões mais vulneráveis à quebra, aumentando a quantidade de partículas de dimensões menores (KIM et al., 2012).

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGEGNEHU, G.; BASS, ADRIAN M. NELSON, P. N.; BIRD, M.I. Benefits of biochar, compost and biochar-compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. *Science of the Total Environment*, v. 543, p. 295–306, 2016.

AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 374–379, 2013.

AMONETTE, J.E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). *Biochar for environmental management science and technology*. London: Earthscan, 2009. p. 34-51.

BASU, P. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory Pyrolysis*. Elsevier Inc., 2.ed. 2013. p. 548.

BŘENDOVÁ, K.; TLUSTOŠ, P.; SZÁKOVÁ, J.; HABART, J. Biochar Properties From Different Materials of Plant Origin. *European Chemical Bulletin*, v. 1, n. 12, p. 535–539, 2012.

BREWER, C.E.; CHUANG, V.J.; MASIELLO, C.A.; GONNERMANN, H.; GAO, X.; DUGAN, B.; DRIVER, L.E.; PANZACCHI, P.; ZYGOURAKIS, K.; DAVIES, C.A. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass & Bioenergy*, Oxford, v. 66, p. 176-185, 2014

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68–94, 2012.

CAMPS ARBESTAIN, M.; SAGGAR, S.; LEIFELD, J. Environmental benefits and risks of biochar application to soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 191, p. 1–4, 2014.

CELY, P., GASCÓ, G., PAZ-FERREIRO, J., MÉNDEZ, A. Agronomic properties of biochars from different manure wastes. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 111, 173–182, 2015.

CHENG, C. H.; LIN, T. P.; LEHMANN, J.; FANG, L. J.; Y. YANG. W, O. V.; MENYAILO, K. H CHANG.; LAI, J. S. Sorption properties for black carbon (wood char) after long term exposure in soils. *Geoquímica Orgânica*, **70**: p.53-61, 2014.

DEMPSTER, D. N. DEMPSTER, D. N.; JONES, D. L.; MURPHY, D. V. Decreased soil microbial biomass and nitrogen mineralisation with Eucalyptus biochar addition to a coarse textured soil. *Plant and Soil*, v. 354, n. 1-2, p. 311–324, 2012.

EBC (2012). European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar'. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. Version 6.1 of 19th June, n. June, p. 1–22, 2015.

ENDERS, A.; HANLEY, K.; WHITMAN, T.; JOSEPH, S.; LEHMANN, J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 114, p. 644-653, 2012.

GENESIO, L.; MIGLIETTA, F.; BARONTI, S.; VACCARI, F. P. Biochar increases vineyard productivity without affecting grape quality: Results from a four years field experiment in Tuscany. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 201, p. 20–25, 2015.

GHANI, W.A.W.A.K.; MOHD, A.; DA SILVA, G.; BACHMANN, R.T.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RASHID, U.; AL-MUHTASEB, A.H. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, Amsterdam, v. 44, p. 18–24, 2013.

GÜEREÑA, D.; LEHMANN, J.; HANLEY, K.; ENDERS, A.; CHARLES HYLAND, C.; RIHA, S. Nitrogen dynamics following field application of biochar in a temperate North American maize-based production system. *Plant and Soil*, v. 365, n. 1-2, p. 239–254, 2013.

HUFF, M. D.; LEE, J. W. Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide. *Journal of*



Environmental Management, v. 165, p. 17–21, 2016.

IBI. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil, v. 1.1. International Biochar Initiative, n. January 2011, p. 1–47, 2015.

JARAMILLO, J.; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M. Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 2-3, p. 670–676, 2009.

JEFFERY, S.; MEINDERS, M. B. J.; STOOF, C. R.; BEZEMER, T. M.; VAN DE VOORDE, T. F. J.; MOMMER, L.; VAN GROENIGEN, J. W. Biochar application does not improve the soil hydrological function of a sandy soil. *Geoderma*, v. 251-252, p. 47–54, ago. 2015.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 126–1140, 2016.

KIM, K.H.; KIM, J.-Y.; CHO, T.-S.; CHOI, J.W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, Oxford, v. 118, p. 158–162, 2012.

KINNEY, T. J.; MASIELLO, C. A.; DUGAN, B.; HOCKADAY, W. C.; DEAN, M.R.; ZYGOURAKIS, K. Hydrologic Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, v. 41, p. 34–43, 2012.

LECROY, C. MASIELLO, C. A.; RUDGERS, J. A.; HOCKADAY, W. C.; SILBERG, J. J. Nitrogen, biochar, and mycorrhizae: Alteration of the symbiosis and oxidation of the char surface. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 58, p. 248–254, 2013.

LEHMANN, J.; RILLIG, M.; THIES, J.; MASIELLO, C.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota: A review. *Soil Biology & Biochemistry*, Oxford, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). Biochar for environmental management science and technology. New York: Earthsca, v. 53, p. 1–9, 2009.

LIN, T. P.; LEHMANN, J.; FANG, L. J.; YANG, Y. W.; MENYAILO, O. V.; CHANG, K. H.; LAI, J. S. Sorption properties for black carbon (wood char) after long term exposure in soils. *Organic Geochemistry*, v. 70, p. 53–61, 2014.

LUO, L.; XU, C.; CHEN, Z.; ZHANG, S. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. *Bioresource Technology*, v. 192, p. 83–89, 2015.

MELO, L. C. A.; COSCIONE, A. R.; ABREU, C. A.; PUGA, A. P.; CAMARGO, O. A. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw-derived biochar. *BioResources*, v. 8, n. 4, p. 4992–5004, 2013.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; PITTMAN, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 191–202, 2014.

MONTES-MORÁN, M. A. SUÁREZ, D. MENÉNDEZ, J. A. FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, v. 42, n. 7, p. 1219–1224, 2004.

MUKHERJEE, A.; LAL, R.; ZIMMERMAN, A. R. Effects of biochar and other amendments on the physical properties and greenhouse gas emissions of an artificially degraded soil. *Science of the Total Environment*, v. 487, n. 1, p. 26–36, 2014.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar-soil mixtures. *Geoderma*, v. 193-194, p. 122–130, 2013.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, v. 163, n. 3-4, p. 247–255, 2011.

NACHENIUS, R. W. RONSSE, F.; VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Chapter Two – Biomass Pyrolysis. In: *Advances in Chemical Engineering*. [s.l: s.n.]. v. 42p. 75–139.

NOVOTNY, E. H. MAIA, C. M. B. F.; CARVALHO, M. T. M.; MADARI, B. E. Biochar: Pyrogenic Carbon for Agricultural Use - a Critical Review. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015.

PRAPAGDEE, S.; PIYATIRATITIVORAKUL, S.; PETSOM, A. Activation of cassava stem biochar by physico-chemical method for stimulating cadmium removal efficiency from aqueous solution. *EnvironmentAsia*, v. 7, n. 2, p. 60–69, 2014.

QIAN, L. ZHANG, W.; YAN, J.; HAN, L.; GAO, W.; LIU, R.; CHEN, M. Bioresource Technology Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, v. 206, p. 217–224, 2016.

QIAN, L.; CHEN, B. Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: Implications for the biochar aging process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 62, n. 2, p. 373–380, 2014.

SCHNEIDER, V. E. PERESIN, D.; TRENTIN, A. C.; BORTOLIN, T. A.; SAMBUICHI, R. H. R. Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – ipea, p. <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs>, 2012.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 1081–1096, 2015.

SHI, K.; XIE, Y.; QIU, Y. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 114, p. 102–108, 2015.

SHIM, T. YOO, J.; RYU, C.; PARK, Y. K.; JUNG, J. Effect of steam activation of biochar produced from a giant Miscanthus on copper sorption and toxicity. *Bioresource Technology*, v. 197, p. 85–90, 2015.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, v. 105, p. 47-82, 2010.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 138–145, 2012.

SORRENTI, G. MASIELLO, C. A.; DUGAN, B.; TOSELLI, M. Biochar physico-chemical properties as affected by environmental exposure. *Science of The Total Environment*, v. 563-564, p. 237–246, 2016.

TAG, A. T. TAGHIZADEH-TOOSI, A.; CLOUGH, T. J.; SHERLOCK, R. R.; CONDRON, L. M. Effects of Feedstock Type and Pyrolysis Temperature on Potential Applications of Biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016.

TANG, J. ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 116, n. 6, p. 653–659, 2013.

VERHEIJEN, F. G. A.; JEFFERY, S., BASTOS, A. C.; VAN der VELDE, M.; DIAFAS, I. Biochar application to soils e a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. EUR 24099 EN. Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg (2010) .

WANG, Z. Wang, F.; Cao, J.; Wang, J. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 8, p. 942–950, 2010.

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3488–3497, 2011.

ZHANG, D. LIU, J.;LIU, R. Biochar helps enhance maize productivity and reduce greenhouse gas emissions under balanced fertilization in a rainfed low fertility inceptisol. *Chemosphere*, v. 142, p. 106–113, 2016.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 256-257, p. 1-9, 2013.

ZIELIŃSKA, A. OLESZCZUK, P.; CHARMAS, B.; SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, J.; PASIECZNA-PATKOWSKA, S. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, p. 201–213, 2015.

ZORNOZA, R. MORENO-BARRIGA, F.; ACOSTA, J. A.; MUÑOZ, M. A.; FAZ, A. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere*, v. 144, p. 122–130, 2016.

## CAPITULO 2

### CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES PRODUZIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

#### 1. RESUMO

Biocarvão é um termo que define um material específico para uso no solo. O uso desse material é uma alternativa de relevância agrônômica e ambiental, pois possibilita melhorar a fertilidade do solo e contribuir para o sequestro de carbono (C). As características químicas dos biocarvões variam muito, principalmente, em função da matéria prima e da temperatura de pirólise. O presente estudo visou avaliar a influência da matéria prima e da temperatura de pirólise na caracterização final do produto e nas alterações de suas características químicas. Para isso foram produzidos biocarvões a partir de dois resíduos (palha de café - PC e casca de eucalipto - CE) e em duas temperaturas (350 °C e 600 °C). O processo de pirólise lenta foi realizado em um reator metálico de leito fixo hermeticamente fechado, com tempo de permanência do material na temperatura final de 60 minutos. Os rendimentos em biocarvão, bio-óleo e gases foram quantificados e a partir dos biocarvões determinou-se: os teores elementares de C, hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), o pH, a capacidade de troca catiônica (CTC), o teor de cinzas (Cz) e de nutrientes (Ca, Mg, K e P). Os resultados mostraram que a pirólise da CE e a temperatura de 350 °C para os dois resíduos proporcionaram maiores rendimentos em biocarvão. O tipo de matéria prima influenciou o teor de C dos biocarvões, mas os teores de H, O e N. Biocarvões obtidos da PC apresentaram maiores teores de Mg, P e K, maior CTC e pH mais alcalino. Biocarvões de CE apresentaram maiores teores de Ca e cinzas. A pirólise a 600 °C produziu biocarvões com maior relação C/N, menores teores de H, N e O, menor CTC, maior teor de cinzas e nutrientes, pH mais alcalino e maior aromaticidade.

Palavras chaves: biochar, biomassa vegetal, pirólise, carbono

## ABSTRACT

Biochar is a term that defines a specific material used in the soil. The use of this material is an alternative for agronomic and environmental relevance, since it improves soil fertility and contributes to carbon sequestration (C). The chemical characteristics of biochar varies greatly, mainly due to the raw material and pyrolysis temperature. The present study evaluated the influence of raw material and pyrolysis temperature in the final characterization of the product and the changes in its chemical characteristics. Biochar were obtained from two residues (coffee straw - CS and eucalyptus bark - EB) and temperatures (350 °C and 600 °C). The slow pyrolysis process was performed in a fixed metallic pyrolysis reactor, hermetically sealed for 60 minutes. Yields on biochar, bio-oil and gas were quantified, and in the biochar were also determined: elemental carbon (C) contents, hydrogen (H), nitrogen (N), oxygen (O), pH, cation exchange capacity (CEC), ash contents (Ac) and nutrients (Ca, Mg, K and P). The pyrolysis of EB and the temperature of 350 °C for the two residues provided higher yields in biochar. The raw material type did not influence the C contents in the biochar, only for H, O and N contents. Biochar obtained from the CS showed higher Mg, P and K contents, and higher values of CTC and alkaline pH. EB biochar showed higher Ca and ash contents. Pyrolysis at 600 °C resulted in higher C/N ratio, lower H, N and O content, lower CTC, higher ash and nutrient content, more alkaline pH and higher aromaticity.

Key words: biochar, plant biomass, pyrolysis, carbon.

## 2. INTRODUÇÃO

Biocarvão é o termo que define um material específico para uso no solo, constituído por alto teor de carbono (C), em estruturas que são responsáveis pela elevada resistência a degradação. Esse material é obtido pelo processo de pirólise, no qual ocorre a decomposição térmica de materiais orgânicos em condições limitadas de oxigênio e em temperaturas que variam de 350 °C a 1000 °C (EBC 2012). O biocarvão tem sido amplamente utilizado na melhoria das características químicas e físicas do solo, na remediação de solos contaminados e na redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE) (TANG et al., 2013).

Os benefícios do seu uso estão associados às mudanças que ocorrem na estrutura do material durante o processo de pirólise. A porosidade pode favorecer o crescimento de microrganismos e a capacidade de retenção de água. Os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão podem melhorar as características químicas através do aumento da capacidade de troca catiônica (CTC), reduzindo a lixiviação de nutrientes no solo (AL-WABEL et al., 2013).

Como pode ser obtido a partir de vários tipos de matéria prima, resíduos agrícolas, florestais, animais e urbanos, e em diferentes temperaturas de produção, há uma grande variação nas suas características químicas e físicas. Um estudo comparando biocarvões produzidos de serragem de pinheiro, palha de milho e bagaço de cana de açúcar, mostrou que o tipo de matéria prima afeta suas propriedades, devido às diferenças de composição em sais minerais, celulose e lignina (LUO et al., 2015).

A temperatura de pirólise influencia a CTC dos biocarvões, sendo que temperaturas mais baixas ( $\leq 500^{\circ}\text{C}$ ) refletem em valores mais altos de CTC (MELO et al., 2013). O aumento da temperatura de pirólise não só eleva o teor de C elementar e a porção de C recalcitrante resistente à oxidação, mas também o teor de cinzas (TAG et al., 2016). Esse aumento no teor de cinzas contribui com o aumento do pH do biocarvão (CELY et al., 2015).

Devido a essa variação deve-se adequar a tecnologia de produção aos potenciais de uso. Nesse contexto, o presente estudo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a influência da matéria prima e da temperatura de pirólise nas características químicas dos biocarvões.

## 3. MATERIAL E MÉTODOS



### 3.1 Matérias primas

As matérias primas utilizadas na produção dos biocarvões foram a palha de café (PC) e a casca de eucalipto (CE), dois resíduos que se acumulam nas unidades de beneficiamento. A palha de café conilon, composta pela casca, polpa, pergaminho e grãos perdidos no beneficiamento foi proveniente do Instituto Federal do Espírito Santo, campus de Alegre-ES, e a casca de eucalipto, da espécie *Eucalyptus grandis*, da empresa Bragança Beneficiamento de Madeiras em Autoclave (BBM).

Amostras de PC e CE foram moídas em moinho tipo Willey e maceradas em almofariz de ágata, para serem passadas em peneira de 60 mesh (0,250 mm). As análises foram realizadas em triplicata e os métodos utilizados foram os mesmos adotados para os biocarvões. Foram determinados os teores de C, H e N em analisador elementar (PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O), sendo o teor de O estimado por diferença. A partir das concentrações de C, H e O foram calculadas as relações C/N, H/C e O/C. O teor de cinzas (Cz) foi determinado pela incineração das amostras (1 g) em forno tipo mufla (550 °C; 4 h). Os teores de Ca, Mg, P e K foram determinados pela solubilização das cinzas em solução de HCl 0,5mol L<sup>-1</sup>, na proporção de 1:20 (AL-WABEL et al., 2013), após 12 horas de repouso, retiraram-se alíquotas para quantificação por espectrofotometria de absorção atômica (Ca e Mg), por fotolorimetria (P) e fotometria de chama (K). O pH em água foi determinado segundo método proposto por Rajkovich et al, (2011), na proporção de 1:20. A CTC foi determinada de acordo com o método padrão para fertilizantes orgânicos, com adaptações, no qual foi feita saturação do complexo de troca catiônica com acetato de cálcio (CaOAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH igual a 7) e posterior extração do Ca adsorvido para determinação da CTC, através da titulação com NaOH (0,1mol L<sup>-1</sup>).

A caracterização química dos resíduos (PC e CE) é apresentada na tabela 1.

**Tabela 1-** Características da palha de café (PC) e da casca de eucalipto (CE) utilizadas na produção dos biocarvões

Variáveis	Unidade	Matéria prima	
		PC	CE
C	(%)	42,47	39,72
H		6,04	5,28
N		2,93	0,43
O		48,56	54,57
C/N		16,90	107,72
H/C	-	0,86	1,03
O/C	-	0,86	1,03
Cz	%	9,23	13,27
U		10	12
pH	-	5,76	4,73
CTC	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	415,84	375,90
Ca	g kg <sup>-1</sup>	1,54	4,73
Mg		0,24	0,29
K		70,22	15,00
P		0,98	0,32

Cz: cinzas, U: umidade, CTC: capacidade de troca catiônica.

### 3.2 Produção dos biocarvões

Para dar início ao processo de pirólise, a PC e a CE foram secas ao ar por tempo variável até apresentarem massa constante e o teor de umidade entre 11% e 12%. Foi necessária a homogeneização do tamanho das partículas apenas da CE, que foi passada em picadeira de capim.

O processo de pirólise lenta foi conduzido em um reator metálico hermeticamente fechado modelo SPPT-V60, instalado na Área Experimental do CCA UFES. Os biocarvões foram produzidos em duas temperaturas (350 °C e 600 °C), com tempo de permanência nessas temperaturas de 60 min, com taxa de aquecimento de 6 °C min<sup>-1</sup>. Durante o processo os vapores de pirólise foram transferidos através de um condensador de água a temperatura ambiente para separar os gases condensáveis (bio-óleo) e os gases não condensáveis.

Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente, cerca de 12 horas, na temperatura de 350 °C, e 17 horas, na temperatura de 600 °C. A quantidade de biocarvão produzido foi mensurada e posteriormente acondicionada em sacos plásticos. Esse material foi mantido em local arejado e livre de incidência solar até o início da fase das análises. O bio-óleo foi recolhido em garrafas de

plástico transparente de politereftalato de etileno (PET) e pesado para cálculos de rendimento do processo de pirólise.

### 3.3 Rendimento do processo de pirólise

O rendimento gravimétrico em biocarvão, bio-óleo e gases foram estimados. Para isso subtraiu-se da massa da matéria-prima a massa de biocarvão e bio-óleo para estimação da quantidade de gases produzidos.

### 3.4 Caracterização

#### 3.4.1 Análise Elementar

Para realização da análise elementar amostras de biocarvão foram moídas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 60 mesh (0,250 mm). Determinaram-se os teores elementares de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), por combustão a seco em analisador elementar CHN Perkin Elmer. A porcentagem de oxigênio (O) foi calculada por diferença, utilizando a fórmula (1):

$$O = 100 - (C + H + N) \quad (1)$$

Em que:

O= Teor de O (%)

C= Teor de C (%)

H= Teor de H (%)

N= Teor de N (%)

A partir da análise elementar foi possível estabelecer as relações atômicas elementares de C/N, O/C e H/C e confeccionar o diagrama de Van Krevelen, que permite avaliar o grau de aromaticidade dos materiais. Ainda com esses resultados calculou-se o grau de oxidação das amostras (fórmula 2), como proposto por Orlov (1985).

$$\omega = \frac{2O - H}{C}$$

(2)

Em que:

$\omega$ = Grau de oxidação

O= Teor de O (%)

H= Teor de H (%)

C= Teor de C (%)

### 3.4.2 Cinzas

Para determinação do teor de cinzas as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 60 mesh (0,250 mm). Aproximadamente 1 g das amostras foram colocadas em cadinhos com peso conhecido e secas por 24 h a 105 °C. Após esse período, as amostras foram novamente pesadas (1 g) e colocadas na mufla a 550 °C por 4 h. Demandado esse período as amostras foram mantidas em dessecador por aproximadamente 1 h antes da pesagem para o cálculo do teor de cinzas, de acordo com a fórmula (3).

$$Cz = \left( \frac{M_r}{M_b} \right) * 100 \quad (3)$$

Em que:

Cz= Teor de cinzas (%);

Mr= Massa residual do biocarvão incinerado;

Mb= Massa do biocarvão.

### 3.4.3 Nutrientes totais

Para determinação dos teores totais de Ca, Mg, K e P, utilizou-se o material que foi incinerado para determinação das cinzas (AL-WABEL et al., 2013). Esse material foi solubilizado em solução de HCl 0,5mol L<sup>-1</sup>, na proporção de 1:20, e após 12 horas de repouso retiraram-se alíquotas para posteriores determinações. Os nutrientes foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (Ca e Mg), por fotolorimetria (P) e fotometria de chama (K).

### 3.4.4 pH

O pH foi determinado segundo método proposto por Rajkovich et al, (2011). Pesou-se 1 g de biocarvão em frascos plásticos e adicionou-se 20 mL de água deionizada. A mistura foi agitada em mesa agitadora orbital durante 1,5 horas a 200 rpm. Após agitação determinou-se os valores de pH das amostras.

#### 3.4.5 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A CTC foi determinada de acordo com o método padrão para fertilizantes orgânicos, com adaptações. Pesou-se 0,5 g de amostra em erlenmeyer (250 mL), no qual foi adicionado 100 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, agitando-se a mistura em agitador orbital durante 30 min a 100 rpm. A mistura foi filtrada (papel de filtro Whatman n° 42) e lavada com água destilada por aproximadamente 10 vezes até completar o volume de 300 mL de resíduo, cujo mesmo foi descartado. Adicionou-se então, diretamente sobre o material retido no filtro, 100 mL de solução de acetato de cálcio (CaOAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH igual a 7) em porções de 10 mL. Novamente realizou-se sucessivas lavagens do material retido com água destilada até completar o volume de 300 mL. A solução final foi titulada com NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) incluindo o tratamento branco, onde não foi adicionada amostra. A CTC foi então calculada através da fórmula (4).

$$CTC \text{ (mmolc/kg)} = 1000M (Va - Vb)/G, \text{ onde:}$$

Em que: (4)

Va = volume de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação da amostra, em mL;

Vb = volume médio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação das provas em branco, em mL;

G = massa da amostra (g);

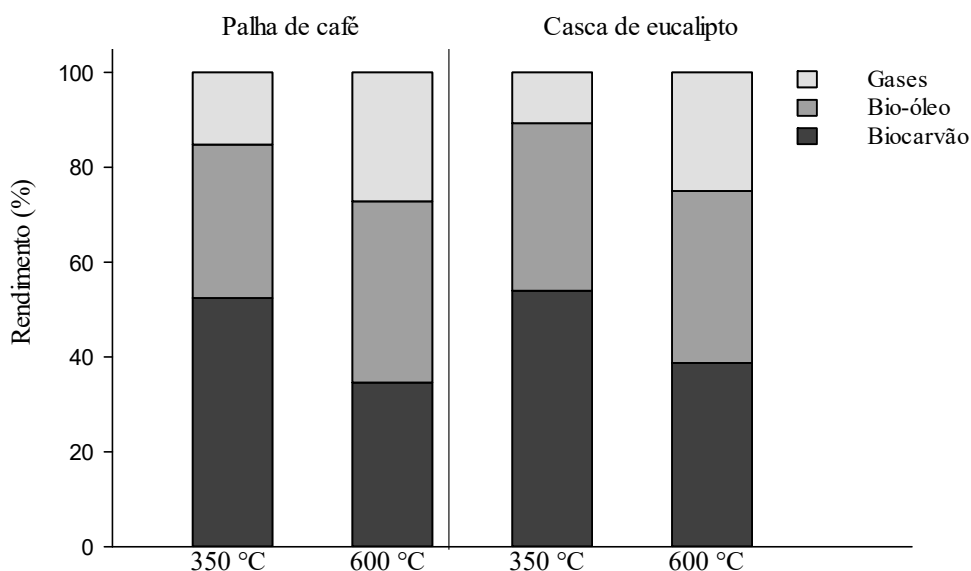
M= concentração molar da solução de NaOH padronizada.

No referido método, o uso do ácido clorídrico é justificado devido à reação do íon de hidrogênio (H<sup>+</sup>) com cátions adsorvidos às superfícies de carga negativa presentes na amostra. Dessa forma, após sucessivas lavagens com água deionizada espera-se que a superfície do material em estudo contenha apenas íons de H. Quando se adiciona a solução de CaOAc, o cátion da molécula será responsável pela liberação do H<sup>+</sup> da superfície, que se depositará na solução a ser titulada com o NaOH. Essa metodologia deve ser realizada em pH 7,0 para assegurar que tais trocas ocorram.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Rendimento do processo de pirólise

Os valores médios dos rendimentos dos produtos da pirólise (biocarvão, bio-óleo e gases) para os diferentes tratamentos deste estudo podem ser observados na figura 1. A pirólise da CE resultou em maiores rendimentos em biocarvão. Não houve diferença significativa entre o rendimento em bio-óleo e gases não condensáveis entre a pirólise da PC e da CE.



**Figura 1-** Rendimento dos produtos obtidos da pirólise da palha de café e da casca de eucalipto nas temperaturas de 350 °C e 600 °C.

Comparando-se o rendimento dos produtos da pirólise entre as temperaturas de 350 °C e 600 °C, observa-se que a PC e a CE seguiram uma mesma tendência, a elevação da temperatura resultou em diminuição no rendimento em biocarvão e aumento nos rendimentos em bio-óleo e gases não condensáveis (Figura 1).

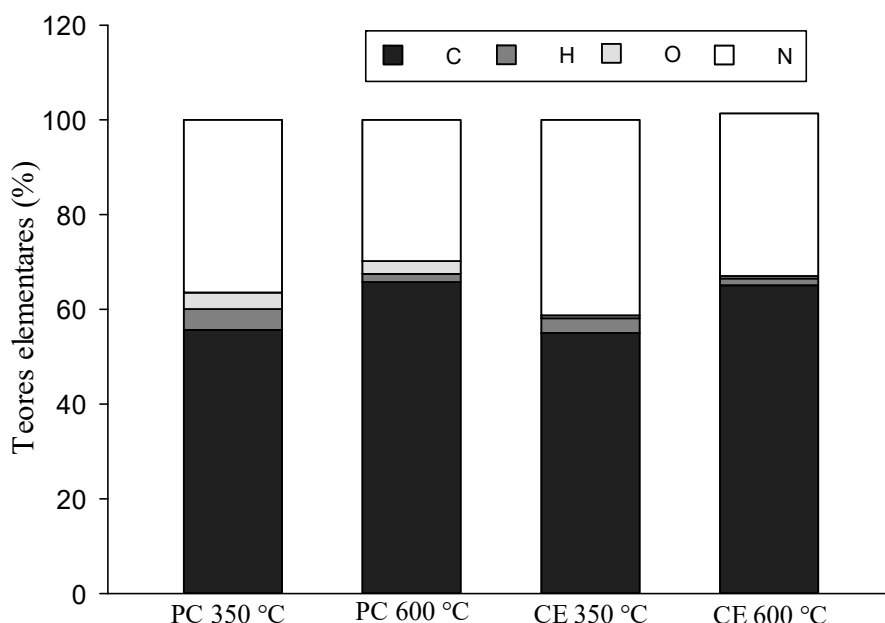
Esses resultados estão associados às perdas de H, O e N que ocorre de forma gradativa quando o material é submetido ao aquecimento, assim como observado por Doumer et al. (2015) e Amonette & Joseph (2009). Durante o processo de pirólise, a massa é perdida, principalmente na forma de compostos orgânicos voláteis, diminuindo o rendimento e aumentando a proporção de C (BROWNSORT 2009). Em estudo com diferentes matérias primas submetidas a pirólise, em uma faixa de temperatura de 200 a 650 °C, ZHAO et al.

(2013) concluíram que a temperatura é o principal fator que influencia o rendimento do biocarvão.

Na faixa de temperatura de 300 °C, ocorre desidratação e início da degradação lignocelulósica, dando origem a materiais parcialmente pirolisados. Com a elevação da temperatura para 600 °C há liberação de alcatrão. A massa liberada nessa fase é a causa da perda de rendimento. Ocorre o aumento da produção de gases, à custa do material sólido restante. Nesse momento ocorre a liberação de elementos, como N, H e O e concentra-se o C (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

#### 4.2 Análise Elementar

As médias referentes aos teores elementares de C, H, N e O e das relações C/N, H/C e O/C estão representadas na figura 2. Observa-se que não houve diferença significativa entre os teores de C. Os teores de H e N foram maiores nos biocarvões de PC, e os teores de O nos biocarvões de CE.



**Figura 2-** Média dos teores elementares C, H, N e O dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados a 350 °C e 600 °C.

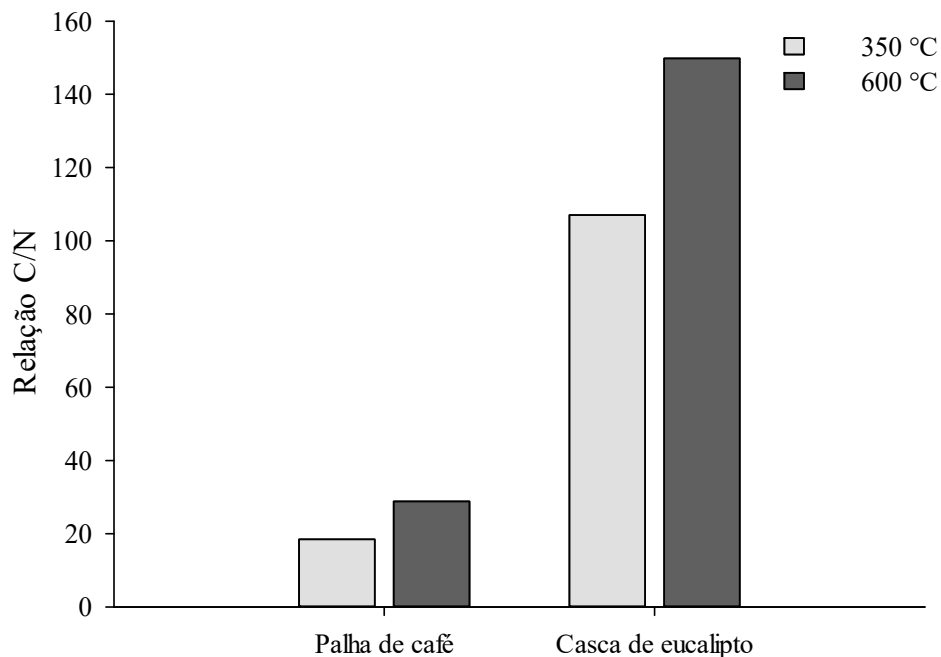
Esses resultados podem ser associados aos teores desses elementos nos resíduos *in natura*. Os teores de C variaram de 42,47 e 39,72 % na PC e CE, respectivamente (Tabela 1). A porcentagem de H foi maior na PC, mas destaca-se o N com média de 2,93 % em relação a 0,43 % na CE (Tabela 1).

Houve um enriquecimento relativo na proporção de C com a elevação da temperatura. Verifica-se um acréscimo de aproximadamente 10 unidades nos biocarvões de ambos os resíduos. Concomitante ao aumento da proporção de C houve perda de H, N e O nos dois resíduos, correspondendo à aproximadamente 1,77, 2,66 e 29,83 % da massa dos biocarvões de PC e 1,44, 0,51 e 34,37 % nos biocarvões de CE, respectivamente (Figura 2).

Durante a pirólise é perdido, proporcionalmente, maiores quantidades de H e O do que de N. O H e o O perdidos refletem as reações que ocorrem durante o processo, caracterizando a pirólise como sendo um processo drástico de desidratação, descarboxilação e condensação (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

Al-Wabel et al.(2013) associaram a perda de H ao efeito da temperatura na quebra das ligações mais fracas, produzindo materiais mais carbonáceos. Os mesmos autores encontraram enriquecimento na concentração de N, em comparação com a biomassa *in natura*. Esse resultado foi associado a incorporação de N em estruturas complexas que são resistentes ao calor e não voláteis.



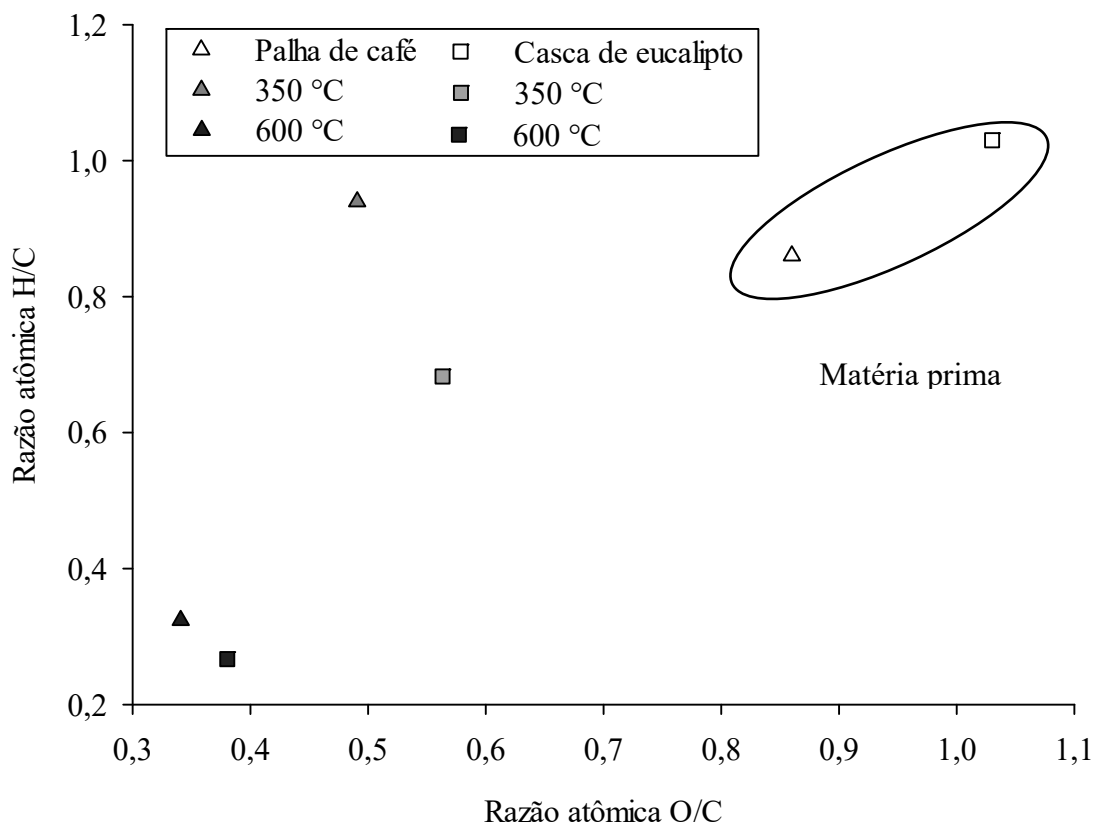


**Figura 3-** Média da relação C/N dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados a 350 °C e 600 °C

Os biocarvões de CE apresentaram maior relação C/N que os biocarvões de PC (Figura 3). As diferenças nas relações C/N estão relacionadas à composição dos resíduos do qual foram obtidos (Tabela 1), sendo a relação C/N da CE (107,72) maior que a relação C/N da PC (16,90). Mukome et al.(2013) concluíram que a relação C/N, é um bom indicador da capacidade de um material orgânico imobilizar N, sugerindo ainda que adição de biocarvões derivados de madeira resulta na imobilização de N no solo, devido à alta relação C/N.

Os biocarvões de PC e CE produzidos a 600 °C apresentaram maior relação C/N que os biocarvões produzidos a 350 °C (Figura 3). Com o aumento da temperatura de pirólise, normalmente são formados compostos ricos em C e pobres em N, já que este é volátil. De acordo com Yuan et al. (2013), o aumento da relação C/N é uma evidência da produção de compostos com altos teores de C estável.

Foram calculadas as razões O/C e H/C a fim de apresentar os dados através do diagrama de Van Krevelen. Observa-se no diagrama de Van Krevlen (Figura 4) que 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 matéria prima de partida.

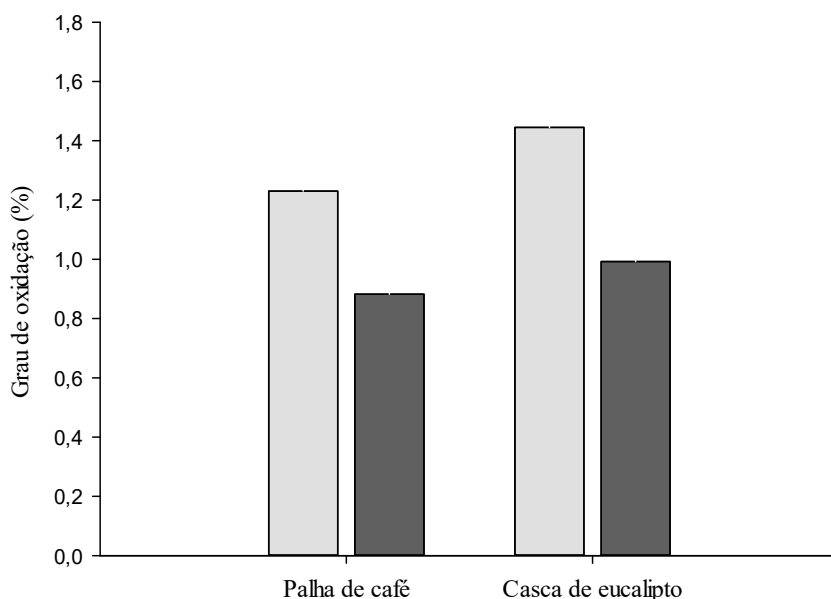


**Figura 4** - Diagrama de Van Krevelen para a palha de café e a casca de eucalipto in natura e seus respectivos biocarvões produzidos a 350e 600°C

A localização dos pontos referentes aos biocarvões produzidos na temperatura de 350 °C, na parte mediana da figura 4, evidencia menor aromaticidade e, conseqüentemente, menor resistência à degradação. Entretanto o biocarvão de CE está abaixo do de PC, devido a sua menor razão H/C. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Doumer et al.(2015), que associaram a baixa razão H/C para biocarvões de casca de eucalipto a presença de compostos aromáticos.

Com a elevação da temperatura de pirólise os materiais se tornam carbonáceos, e perdem parte dos elementos H e O. Dessa forma, as razões elementares H/C e O/C também diminuem. Esses resultados evidenciam o desenvolvimento de estruturas mais resistentes, assim como reportado em outros estudos (TAG et al., 2016; LEE et al., 2013). O Diagrama de Van Krevelen, evidencia o efeito da temperatura final de pirólise no grau de aromaticidade dos materiais. Quanto maior a temperatura final de pirólise, menores são as razões O/C e H/C e maior o grau de aromaticidade, relacionado à sua recalcitrância, logo, à sua estabilidade (KIM et al., 2012).

Além do Diagrama de Van Krevelen, é possível analisar a resistência dos diferentes materiais através do grau de oxidação (Figura 5). Proposto por Orlov (1985), o grau de oxidação é a medida derivada da análise elementar e os valores resultantes indicam maior ou menor grau de oxidação. Quanto maiores os valores obtidos, maior a susceptibilidade à degradação e quanto menores os valores, maior a resistência à degradação e mais recalcitrante a molécula (EBELING, 2010).



**Figura 5-** Grau de oxidação dos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.

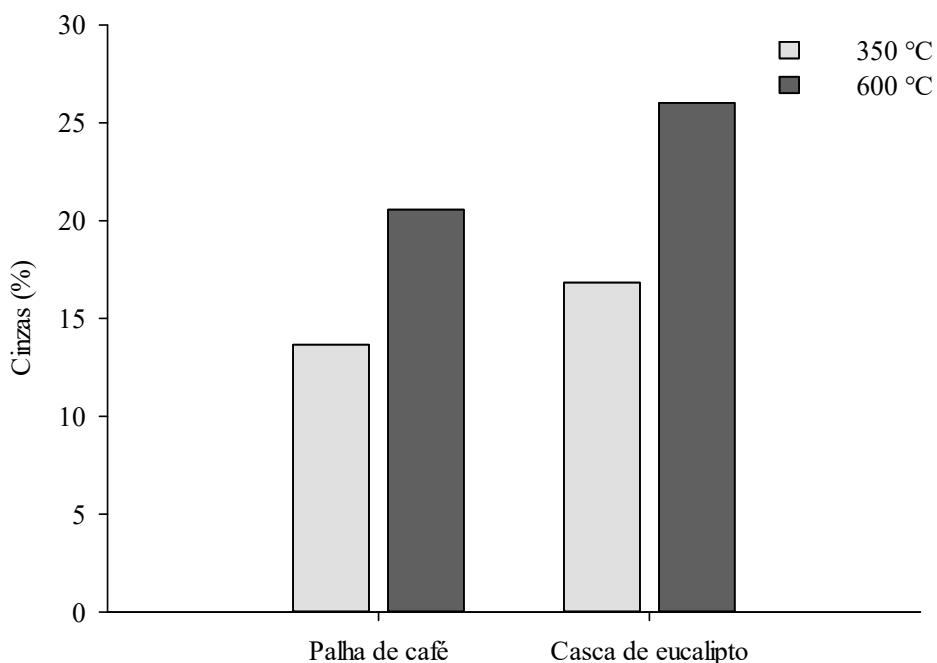
Os biocarvões de PC apresentaram menor grau de oxidação que os biocarvões de CE. Esses resultados estão relacionados ao menor teor de O apresentado pelos biocarvões de PC e estão consistentes com o Diagrama de Van Krevelen (Figura 4).

Foram obtidos valores decrescentes de grau de oxidação com o aumento da temperatura (Figura 5), indicando aumento da recalcitrância. Esses resultados corroboram com a queda dos teores de H e O para ambos os materiais, e a elevação da quantidade proporcional de C. O maior grau de oxidação dos biocarvões produzidos a 350 °C demonstra que ainda apresentam reatividade e menor recalcitrância, como também foi verificado no Diagrama de Van Krevelen (Figura 2).

### 4.3 Cinzas

Geralmente, grama, cascas de grãos e resíduos de palha produzem biocarvões com maior teor de cinzas que matérias primas lenhosas (AMONETTE; JOSEPH, 2009), no entanto, isso não foi observado nesse estudo. Os biocarvões de CE apresentaram maior teor de cinzas que os de PC (Figura 6). Esses resultados são consistentes com a composição inicial dos resíduos, no qual a CE apresentou maior porcentagem de cinzas (13,27 %) que a PC (9,23 %).

Resultados semelhantes foram obtidos por Břendová et al. (2012), no qual biocarvões provenientes de resíduos de madeira apresentaram maior teor de cinzas que biocarvões de palha de milho e grama.



**Figura 6** - Teores de cinzas nos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.

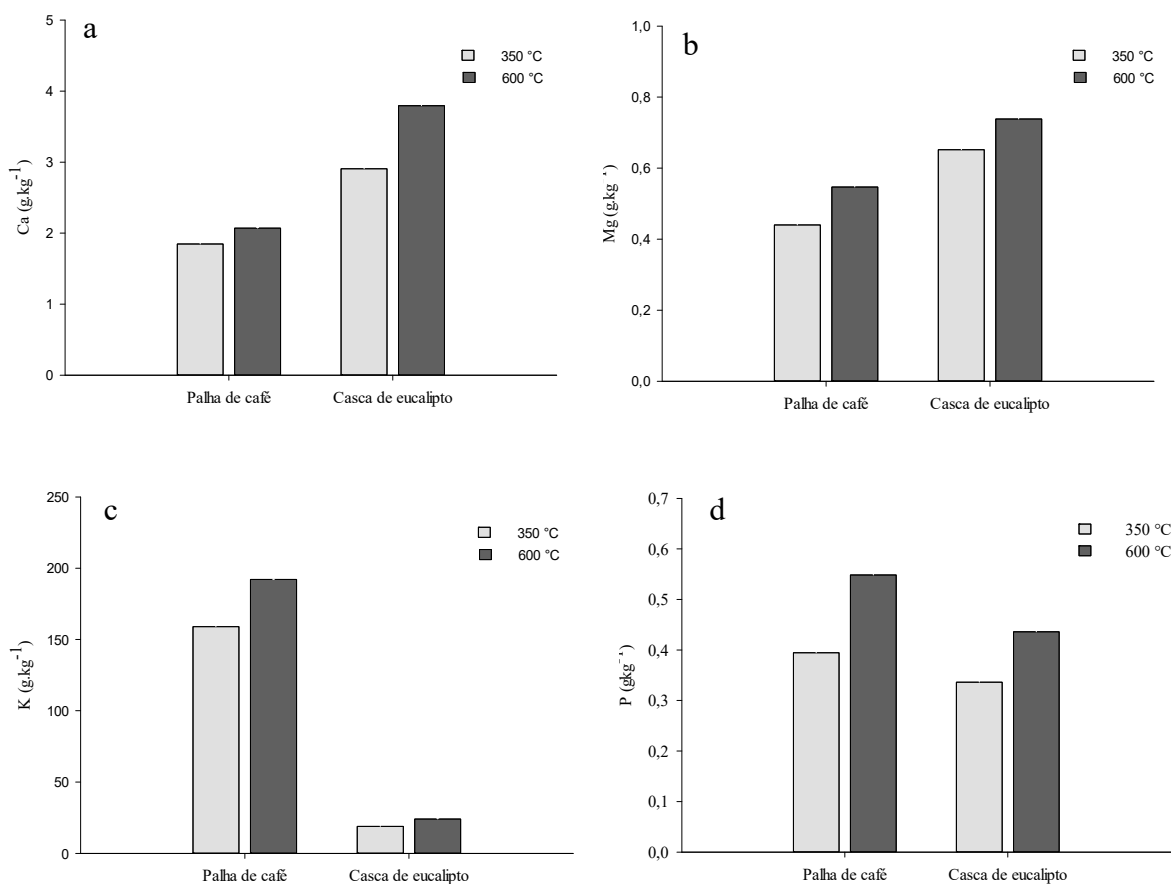
A temperatura de pirólise influenciou o teor de cinzas nos biocarvões. Com a elevação da temperatura, a porcentagem de cinzas para os biocarvões de ambos resíduos aumentaram. Ocorreu um incremento de cerca de 7 unidades na PC e 9 na CE. Vários autores observaram um aumento no teor de cinzas com a elevação da temperatura de pirólise para vários tipos de resíduos como madeira, dejetos de aves e estrume de vaca (MCBEATH et al., 2015; ENDERS et al., 2012).

A concentração de cinzas nos biocarvões é esperada, principalmente com a elevação da temperatura, e está relacionada às reações que ocorrem durante o processo de pirólise, no

qual, a decomposição térmica é acompanhada pela perda de materiais voláteis e acúmulo de componentes inorgânicos (MCBEATH et al., 2015).

#### 4.4 Teores de nutrientes

Os biocarvões de PC apresentaram os maiores teores de Mg, K e P (Figura 5 b, c e d), em relação aos biocarvões de CE, com destaque para os teores de K, com médias acima de  $60 \text{ g kg}^{-1}$ . Nos biocarvões de CE, o Ca (Figura 7a) apresentou os teores médios acima de  $100 \text{ g kg}^{-1}$ . O Mg seguido pelo P foram os elementos que apresentaram os menores teores nos biocarvões dos dois resíduos.



**Figura 7** – Teores totais dos nutrientes Ca (a), P (b), K (c) e Mg (d) nos biocarvões de palha de café e casca de eucalypto pirolisados a 350 °C e 600 °C.

A variação nos teores de nutrientes nos biocarvões está associada à composição das matérias primas. De acordo com Foelkel (2004), o elemento Ca corresponde a  $315 \text{ g kg}^{-1}$  de cinzas secas de casca de eucalypto, o que justifica os elevados teores observados. Jin et al. (2013) e Lee et al. (2013) também relatam elevados teores de Ca em biocarvões obtidos a

partir de cascas de madeira. Zhao et al. (2013) verificaram maiores teores de K em biocarvões provenientes de resíduos de culturas agrícolas. A proporção destes elementos é uma função das espécies de biomassa, condição do solo onde foram cultivadas, tempo de colheita, entre outros fatores (TRIPATHI et al., 2016; SULIMAN et al., 2016).

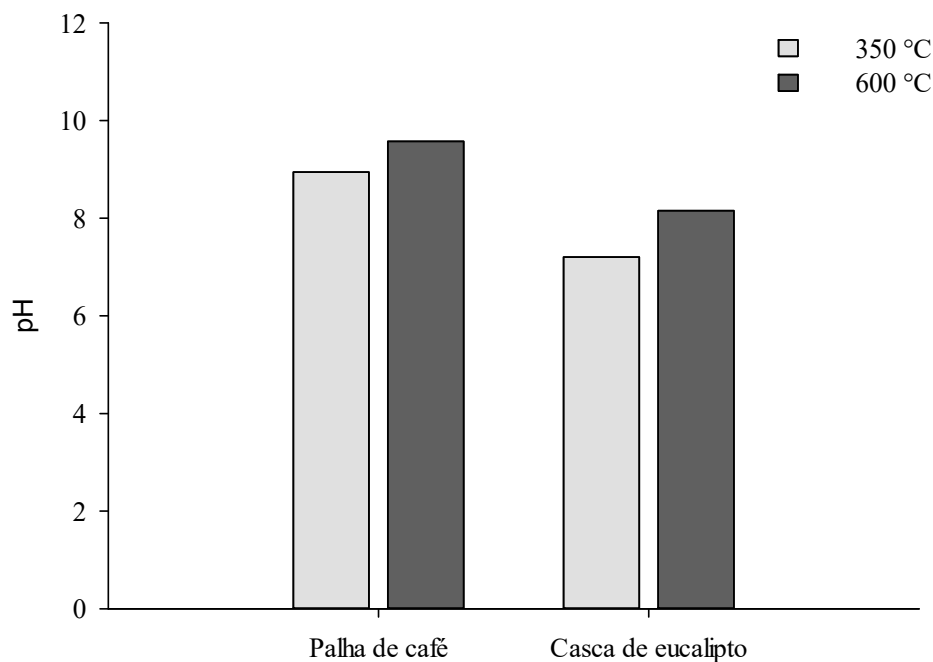
A elevação da temperatura acarretou aumento nos teores de , houve aumento nos teores dos nutrientes dos biocarvões produzidos (Figura 7), exceto para o teor de Ca no biocarvão de PC. Nos biocarvões de PC, o aumento foi mais pronunciado para o elemento K, em que houve incremento de aproximadamente  $13 \text{ g kg}^{-1}$ . Já no biocarvão de CE, destaca-se os teores de Ca que aumentaram cerca de  $0,90 \text{ g kg}^{-1}$ , com a elevação da temperatura para  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O teor de cinzas está relacionado ao conteúdo de nutrientes presentes no material. Essa parcela do material é determinada após a completa combustão do mesmo, quando todos os elementos orgânicos são volatilizados (ENDERS et al., 2012). O aumento no teor de nutrientes foi concomitante ao aumento no teor de cinzas (Figura 6). As cinzas são compostas por materiais inorgânicos (nutrientes) que se concentram nos biocarvões devido à remoção de compostos voláteis. A elevação da temperatura de pirólise aumenta o acúmulo de materiais inorgânicos (TAG et al., 2016).

#### 4.5 pH

O tipo de biomassa influencia o pH dos biocarvões, como demonstra a figura 8. Os biocarvões de PC apresentaram valores de pH mais elevados que os biocarvões de CE (Figura 8). Esses resultados podem ser associados aos valores de pH apresentados pelas matérias primas de 5,75 e 4,75 para a PC e CE, respectivamente (Tabela 1). Os biocarvões derivados de produtos não madeireiros possuem pH mais elevado, dada à presença de espécies químicas como carbonatos e outros sais (LEHMANN et al., 2011).

O pH também está relacionado com o teor de O presente no material após a pirólise, originalmente, compondo a matéria prima em óxidos de metais. A presença de metais alcalinos remanescentes do material original também contribui para o elevado pH determinado nos biocarvões (JOSEPH et al., 2009).



**Figura 8** - Valores médios do índice pH dos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.

O pH aumentou com a elevação da temperatura de pirólise, sendo verificado um acréscimo de 0,60 e 0,95 unidades para os biocarvões de PC e CE, respectivamente. O aumento da alcalinidade com a elevação da temperatura tem sido constantemente reportado em outros estudos (ZHANG et al., 2015; ZORNOZA et al., 2016; TAG et al., 2016).

O aumento do pH com a elevação da temperatura de pirólise foi concomitante ao aumento no teor de cinzas (Figura 6). Esses resultados estão em conformidade com o constatado por Tag et al.(2016), que concluíram que o pH está relacionado com o teor de cinzas. A presença de metais alcalinos remanescentes do material original contribui para o elevado pH determinado nos biocarvões. Montes-Morán et al.(2004) observaram que após o processo de lavagem de um biocarvão o pH reduziu significativamente, de 10,6 para 9,8, esse decréscimo foi acompanhado pela queda substancial no teor de cinzas, de 6 para 4,7 %. O efeito da matéria mineral ou impurezas orgânicas parece claro, devendo ser tomado em consideração, a fim de avaliar a basicidade do material.

A elevação da temperatura conserva a porção mineral dos materiais, composta em grande parte por óxidos de metais. Estes são responsáveis pela capacidade do biocarvão em elevar o pH do meio retirando da solução os íons  $H^+$  (CONZ, 2015). A presença de metais

alcalinos remanescentes do material original também contribui para o elevado pH determinado nos biocarvões (JOSEPH et al., 2009).

A característica básica dos biocarvões pode estar relacionada à presença de grupos fenólicos. O aumento da temperatura resulta na diminuição de grupos funcionais orgânicos como carboxílicos e formação de alguns grupos oxigenados, provenientes da conversão térmica da celulose (JOSEPH et al, 2009; MUKOME et al., 2013).

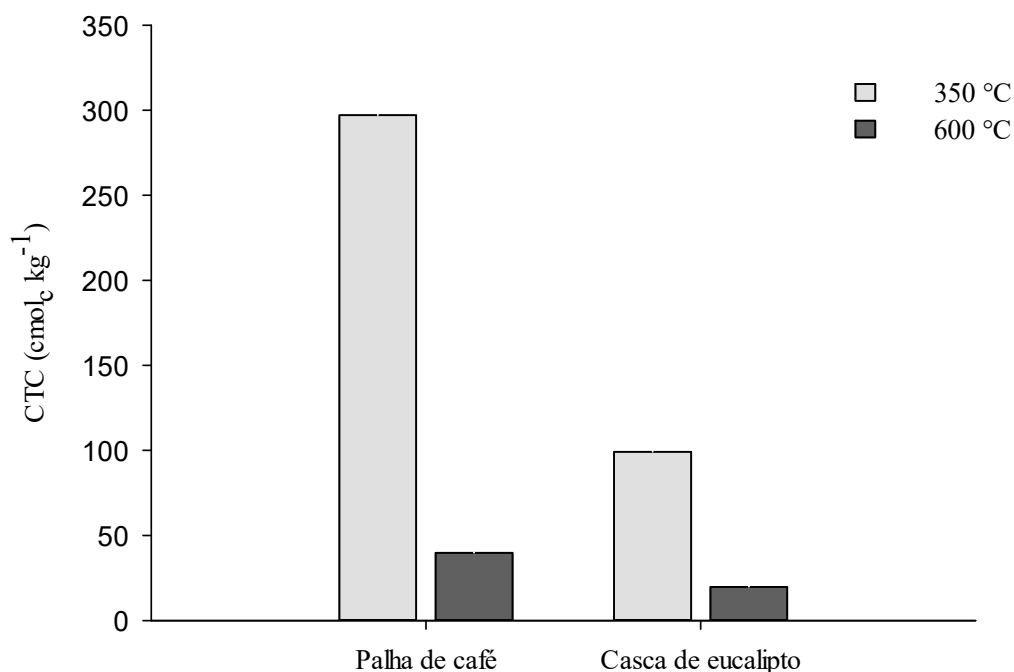
A elevação da temperatura causa destruição de alguns grupos funcionais ácidos, que ocorrem em temperaturas menores que a destruição dos grupos básicos, presentes na estrutura do biocarvão e conserva sua característica básica (LORENZ; LAL, 2014). Em contraste, a contribuição da formação de carbonatos (como  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ) e bases inorgânicas (tais como Na e K) se torna importante, acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (YUAN et al., 2011). Esta característica do biocarvão tem influência em aplicações como a neutralização de solos ácidos, que permite melhorar a qualidade dos solos, aumentando a produtividade dos mesmos, pois afeta a disponibilidade e absorção de nutrientes (LEE et al., 2013).

As características dos biocarvões combinadas com os seus efeitos de melhoramento sobre o pH do solo foram estudados por Yuan et al.(2011), que concluíram que biocarvões produzidos a partir de palhas de culturas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  possuem efeito de melhoramento maior na acidez do solo, em comparação com os biocarvões produzidos a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, Hossain et al.(2011) concluíram que biocarvões produzidos  $700^\circ\text{C}$  são adequados para aplicação em solos ácidos devido à sua capacidade de elevar o pH, enquanto que para solos alcalinos são recomendados os biocarvões produzidos em temperaturas mais baixas que apresentam menor alcalinidade.

#### **4.6 Capacidade de Troca catiônica (CTC)**

A comparação das médias dos valores de CTC das diferentes matérias primas apresentou diferenças significativas. Os biocarvões de PC apresentaram CTC mais elevada que os biocarvões de CE (Figura 9). O maior valor de CTC,  $207\text{ cmol}_c\text{kg}^{-1}$ , foi obtido para o biocarvão de PC produzido a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .





**Figura 9-** Médias dos valores da CTC, dos biocarvões palha de café e casca de eucalipto pirolisados a 350 °C e 600 °C.

Os biocarvões de PC apresentaram menores perdas nos teores de H com o processo de pirólise, apresentando assim maiores razões H/C. A remoção de H faz aumentar a concentração de grupos condensados, controlando a recalcitrância dos biocarvões (ZHAO et al., 2013) e diminuindo a CTC, devido à perda de grupos funcionais de superfície (LORENZ; LAL, 2014).

Os valores de CTC diminuíram drasticamente com o aumento da temperatura de pirólise, decrescendo de 297 para 39,84 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> nos biocarvões de PC e de 99,20 para 19,76 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> nos biocarvões de CE. Esses resultados estão de acordo com os reportados em outros estudos (SONG; GUO, 2012; TAG et al., 2016), em que a elevação da temperatura tende a diminuir a CTC.

Mukherjee et al. (2011) encontraram valores de aproximadamente 50 e 40 cmol<sub>c</sub> kg para madeiras de pinus e carvalho pirolisadas a 250 °C, valores que reduziram para cerca de 15 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> quando elevou-se a temperatura para 450 °C e 700°C.

De acordo com os resultados obtidos pode-se inferir que a CTC é altamente variável em função da temperatura de pirólise e da matéria prima. Para Tag et al.(2016), o aumento da temperatura resulta na diminuição da CTC, devido à remoção de grupos funcionais de

superfície e a formação de C aromático. Isso foi confirmado pela diminuição da relação H:C com o aumento da temperatura, resultado semelhante ao encontrado nesse estudo (Tabela 2). O aumento da temperatura é responsável pela remoção do material volátil, composto pelos grupos funcionais ácidos presentes na estrutura do biocarvão, que resultam na CTC (LORENZ; LAL, 2014).

A perda de diversidade química com a elevação da temperatura resulta na formação de um produto de natureza aromática com baixo teor de H. A remoção de H dos grupos funcionais faz aumentar a concentração de grupos condensados, controlando a recalcitrância dos biocarvões (ZHAO et al., 2013).

Considerando-se a CTC apresentada pelos resíduos utilizados na produção dos biocarvões, que variou de 415 e 375  $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$ , na PC e na CE, respectivamente, é importante salientar a persistência do biocarvão no solo em relação a sua matéria prima. Mesmo apresentando CTC reduzida, o biocarvão tem maior persistência no solo e pode contribuir para a CTC do meio por mais tempo quando comparado à sua matéria prima de fácil degradação. Além disso, há possibilidade de elevação da CTC do biocarvão devido à oxidação do material quando exposto ao meio (PETTER; MADARI, 2012).

## 5. CONCLUSÕES

A pirólise da CE proporcionou maiores rendimentos em biocarvão em relação a PC. O maior rendimento em biocarvão foi obtido na temperatura de 350 °C.

A pirólise na temperatura de 600 °C proporcionou maiores rendimentos em bio-óleo para a PC e em gases para PC e CE em relação a pirólise a 350 °C.

A PC proporciona biocarvões com maior teor de Mg, P e K, maior CTC, e pH mais alcalino, em relação a CE, que apresentou maior teor de Ca e maior teor de cinzas.

O tipo de matéria prima não influenciou os teores de C nos biocarvões, mas os teores de H, O e N.

A pirólise na temperatura de 600 °C produz biocarvões com maior teor de C, maior relação C/N, menores teores de H, N e O, com menor CTC, maior teor de cinzas, maior teor de nutrientes (Ca, Mg, P e K), pH mais alcalino e maior recalcitrância do que na temperatura de 350 °C.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 374–379, 2013.

AMONETTE, J.E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). *Biochar for environmental management science and technology*. London: Earthscan, 2009. p. 34-51.

BASU, P. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory Pyrolysis*. Elsevier Inc., 2.ed. 2013. p. 548.

BŘENDOVÁ, K.; TLUSTOŠ, P.; SZÁKOVÁ, J.; HABART, J. Biochar Properties From Different Materials of Plant Origin. *European Chemical Bulletin*, v. 1, n. 12, p. 535–539, 2012.

BROWNSORT, P.; MAŠEK, O. Biomass Pyrolysis Processes: Performance Parameters and their Influence on Biochar System Benefits. *School of GeoSciences*, v. MSc., p. 84, 2009.

CONZ, R. F. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura Rafaela Feola Conz Piracicaba Rafaela Feola Conz. [s.l: s.n.].

DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G. G. C.; DA SILVA, D. A.; YAMAMOTO, C. I.; NOVOTNY, E. H.; SANTOS, J. M.; DOS SANTOS, L. O.; WISNIEWSKI, A.; DE ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, p. 434–443, 2015.

EBC (2012). *European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. Version 6.1 of 19th June,

n. June, p. 1–22, 2015.

EBELING, A.G. Características estruturais da matéria orgânica em organossolos háplicos. 2010. 142 p. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

ENDERS, A.; HANLEY, K.; WHITMAN, T.; JOSEPH, S.; LEHMANN, J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 114, p. 644-653, 2012.

FOELKEL, C. Casca da árvore do eucalipto : Aspectos morfológicos , fisiológicos , florestais , ecológicos e industriais , visando a produção de celulose e papel. *Eucalyptus On Line Book & Newsletter*, p. 109, 2004.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K.Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, London, v. 92, n. 1, p. 223–228, 2011.

JIN, W.; SINGH, K.; ZONDLO, J. Pyrolysis Kinetics of Physical Components of Wood and Wood-Polymers Using Isoconversion Method. *Agriculture*, v. 3, n. 1, p. 12–32, 2013.

KIM, K.H.; KIM, J.-Y.; CHO, T.-S.; CHOI, J.W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, Oxford, v. 118, p. 158–162, 2012.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K.S.; YANG, W.; PARK, Y.-K.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 148, p. 196–201, 2013.

LEHMANN, J.; RILLIG, M.; THIES, J.; MASIELLO, C.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota: a review. *Soil Biology & Biochemistry*, Oxford, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). Biochar for environmental management science and technology. New York: Earthscan 2009. p. 1–9.

LORENZ, K.; LAL, R. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 177, n. 5, p. 651–670, 2014.

MCBEATH, A. V.; WURSTER, C. M.; BIRD, M. I. Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, v. 73, p. 155–173, 2015.

MONTES-MORÁN, M. A. SUÁREZ, D. MENÉNDEZ, J. A. FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, v. 42, n. 7, p. 1219–1224, 2004.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, v. 163, n. 3-4, p. 247–255, 2011.

MUKOME, F.N.D.; ZHANG, X.; SILVA, L.C.R.; SIX, J.; PARIKH, S.J. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 61, p. 2196-2204, 2013.

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 a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, New York, v. 48, p. 271-284, 2011.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 138–145, 2012.

SULIMAN, W.; HARSH, J. B.; ABU-LAIL, N. I.; FORTUNA, A. M.; DALLMEYER, I.; GARCIA-PEREZ, M. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*, v. 84, p. 37–48, 2016.

TAG, A. T. TAGHIZADEH-TOOSI, A.; CLOUGH, T. J.; SHERLOCK, R. R.; CONDRON, L. M. Effects of Feedstock Type and Pyrolysis Temperature on Potential Applications of Biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016.

TANG, J. ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 116, n. 6, p. 653–659, 2013.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 55, p. 467–481, 2016.

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3488–3497, 2011.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 256-257, p. 1-9, 2013.

ZORNOZA, R. MORENO-BARRIGA, F.; ACOSTA, J. A.; MUÑOZ, M. A.; FAZ, A. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere*, v. 144, p. 122–130, 2016.

## CAPITULO 3

### MATÉRIA PRIMA E TEMPERATURA DE PIRÓLISE: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DE BIOCARVÕES

#### 1. RESUMO

Biocarvão é o produto da decomposição térmica de materiais orgânicos sob condições limitadas em oxigênio (O) e em temperaturas controladas. Os benefícios agronômicos e ambientais do seu uso estão associados à temperatura de pirólise e à matéria prima utilizada para o seu processamento. O presente estudo visou avaliar a influência da matéria prima e da temperatura nas características físicas e nos grupos funcionais presentes na superfície de biocarvões. Para isso, os biocarvões foram provenientes da combinação de duas temperaturas (350 °C e 600 °C) e dois resíduos (palha de café - PC e casca de eucalipto - CE). O processo de pirólise lenta foi realizado em reator metálico de leito fixo hermeticamente fechado. Para identificação dos grupos funcionais de superfície foi realizada a espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As mudanças morfológicas decorrentes do processo de pirólise foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Determinou-se também a densidade aparente (Da) pelo método da proveta e a capacidade de retenção de água dos biocarvões (a -33kPa) em extrator de placa porosa. A análise do espectro de FTIR evidenciou diminuição de grupos funcionais e aumento de grupos aromáticos com a elevação da temperatura. As micrografias de MEV demonstraram que os biocarvões obtidos a 600 °C apresentaram poros mais desenvolvidos, com menor espessura da parede e maior desarranjo estrutural. A Da dos biocarvões variou em função da matéria prima utilizada. Os biocarvões de CE apresentaram maior densidade, em relação aos de PC. Palavras chave: biochar, porosidade, FTIR.



## ABSTRACT

Biochar is product of the thermal decomposition of organic materials in low oxygen (O) concentration and controlled temperatures. The agronomic and environmental benefits of its use are associated with the pyrolysis temperature and raw material used for its processing. The objective of this study was to evaluate the influence of raw material and pyrolysis temperature on the physical characteristics and functional groups of the biochar. The biochars were obtained from two temperatures (350 °C and 600 °C) and residues (coffee straw - CS and eucalyptus bark - EB). The slow pyrolysis process was performed in a fixed metallic pyrolysis reactor, hermetically sealed for 60 minutes. The Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy was used to identify surface functional groups. The morphological changes resulting from the pyrolysis process were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM). Bulk density (Bd) was determined by the graduated tube, and the water retention capacity of the biochar (-33kPa) in a pressure plate extractor. FT-IR spectrum analysis showed that with the increase of the temperature led to a decrease of functional groups and an increase of aromatic groups. SEM micrographs showed that the biochar obtained at 600 °C demonstrated more developed pores, with less wall thickness and greater structural disarrangement. Biochar Bd varied according to the raw material used. EB biochar presented higher density than those of CS.

Key words: biochar, porosity, FTIR.

## 2. INTRODUÇÃO

O biocarvão diferencia-se do carvão vegetal ou materiais similares pelo fato de ser produzido com a finalidade de aplicação no solo (YUAN et al., 2014). Os benefícios do uso do biocarvão estão associados às mudanças que ocorrem na estrutura do material durante o processo de pirólise, que influenciam as propriedades do solo como: porosidade, capacidade de retenção de água (CRA), capacidade de troca de cátions (CTC), densidade, entre outras (AL-WABEL et al., 2013).

O principal modo de produção do biocarvão é através da pirólise, no qual ocorre a conversão termoquímica da biomassa em temperatura controlada e em ambiente limitado em oxigênio. Nesse processo grandes moléculas de hidrocarbonetos complexos de biomassa decompõem-se em moléculas relativamente menores e mais simples (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Pode ser obtido a partir de vários tipos de biomassas: resíduos agrícolas, florestais, animais e urbanos em diferentes temperaturas (TAG et al., 2016).

O processo de pirólise resulta no desenvolvimento de grupos funcionais de superfície que determinam a capacidade de adsorção de íons no biocarvão (SONG; GUO, 2012). A presença de grupamentos funcionais básicos ou ácidos é influenciada pela temperatura de pirólise. A elevação da temperatura tende a aumentar os grupamentos básicos e diminuir os ácidos (SHI et al., 2015).

A capacidade de retenção de água dos biocarvões pode ser influenciada tanto pela temperatura de pirólise quanto pela matéria prima, e esta propriedade está relacionada à estrutura física do biocarvão (por exemplo, dimensão e distribuição dos poros) (KINNEY et al., 2012). O aumento da temperatura possibilita derretimento, fusão e quebras que modificam as estruturas originais das matérias primas e podem ocasionar a formação de porosidades (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Os benefícios agronômicos e ambientais inerentes ao uso do biocarvão são altamente dependentes da temperatura de pirólise e da biomassa utilizada para o seu processamento (ZHAO et al., 2013). Nesse contexto, torna-se importante entender a relação entre a matéria-prima e o processo de produção do biocarvão. O presente estudo visou avaliar a influência da matéria prima e da temperatura nas características físicas e nos grupos funcionais presentes na superfície de biocarvões.

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Produção e caracterização dos biocarvões

As matérias primas utilizadas na produção dos biocarvões foram a palha de café (PC) e a casca de eucalipto (CE). A palha de café conilon, composta pela casca, polpa, pergaminho e grãos perdidos no beneficiamento foi proveniente do Instituto Federal do Espírito Santo, campus de Alegre-ES, e a casca de eucalipto, da espécie *Eucalyptus grandis*, da empresa Bragança Beneficiamento de Madeiras em Autoclave (BBM). Na tabela 1 constam as características químicas da PC e da CE.

**Tabela 1-** Características da palha de café (PC) e da casca de eucalipto (CE) utilizadas na produção dos biocarvões

Variáveis	Unidade	Matéria prima	
		PC	CE
C	(%)	42,47	39,72
H		6,04	5,28
N		2,93	0,43
O		48,56	54,57
C/N		16,90	107,72
H/C	-	0,86	1,03
O/C		0,86	1,03
Cz	%	9,23	13,27
U		10	12
pH	-	5,76	4,73
CTC	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	415,84	375,90
Ca	g kg <sup>-1</sup>	1,54	4,73
Mg		0,24	0,29
K		70,22	15,00
P		0,98	0,32

Cz: cinzas, U: umidade, CTC: capacidade de troca catiônica.

Os biocarvões foram produzidos pelo processo de pirólise lenta em duas temperaturas (350 °C e 600 °C), com tempo de permanência nessas temperaturas de 60 min. A pirólise foi conduzida em um reator metálico, modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 6 °C min<sup>-1</sup>. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente. Os materiais obtidos foram caracterizados, para isso amostras de biocarvão foram moídas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 60 mesh (0,250 mm). Foram determinados os teores de C, H e N em analisador elementar (PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O), sendo o teor de O estimado por diferença, a partir das concentrações de C, H e O foram calculadas as relações C/N, H/C e O/C. O pH em água foi determinado segundo método proposto por Rajkovich et al.(2011), na proporção de 1:20. A CTC foi determinada de

acordo com o método padrão para fertilizantes orgânicos, com adaptações, no qual foi feita saturação do complexo de troca catiônica com acetato de cálcio ( $\text{CaOAc } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH igual a 7) e posterior extração do Ca adsorvido para determinação da CTC, através da titulação com  $\text{NaOH } (0,1 \text{ mol L}^{-1})$ . As características químicas dos biocarvões são apresentadas na tabela 2.

**Tabela 2-** Características químicas dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados na temperatura de 350 °C e 600 °C

Variáveis	Unidade	Biocarvões			
		PC		CE	
		350 °C	600 °C	350 °C	600 °C
C		55,68	65,73	54,99	65,05
H	(%)	4,36	1,77	3,12	1,44
N		3,52	2,66	0,60	0,51
O		36,43	29,83	41,28	34,37
C/N		18,45	28,83	107,01	149,80
H/C	-	0,94	0,32	0,68	0,26
O/C		0,49	0,34	0,56	0,38
pH	-	8,94	9,57	7,20	8,15
CTC	$\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$	296,99	39,84	99,20	19,76

Cz: cinzas, U: umidade, CTC: capacidade de troca catiônica.

### 3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de FTIR amostras de biocarvão foram moídas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 60 mesh (0,250 mm). A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Viçosa. O equipamento utilizado da marca Varian, modelo FT-IR 660, acoplado ao ATR obteve espectros na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , coletados com média de 32 varreduras e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Os dados foram processados utilizando-se o software Origin.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para verificar as diferenças morfológicas decorrentes da transformação da biomassa em biocarvão pelo processo de pirólise, foi realizada a análise MEV nos dois resíduos, PC e CE, e nos biocarvões produzidos a 350 e 600 °C. Foram utilizadas amostras com granulometria entre 1 e 0,5 mm. A análise foi realizada no Núcleo de Microscopia e Microanálise – NMM da UFV, para se obterem as micrografias as amostras foram montadas

em suportes de alumínio (stubs) com uma fita de carbono dupla face colocadas sobre uma película de papel alumínio, cobertas com ouro e observadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 1430VP (SIEBENEICHLER, 2011).

### **3.4 Capacidade de Retenção de Água (CRA)**

A avaliação da capacidade de retenção de água (CRA) foi realizada em triplicata. Amostras dos biocarvões foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de 2 mm e 1 mm, sendo analisado o material retido entre essas duas malhas. As amostras de biocarvões foram dispostas em anéis de borracha, posteriormente, saturadas e submetidas à tensão de -33 kPa em extrator de placa porosa (MÉNDEZ et al., 2013).

### **3.5 Densidade aparente (Da)**

A densidade foi realizada em três repetições e determinada conforme o método ASTM D2854 adaptada (ASTM 2009). Amostras dos biocarvões foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de 2 mm e 1 mm, sendo analisado o material retido entre essas duas malhas. Para realizar tal análise adicionou-se em proveta volumétrica graduada de 100 mL, 10 mL do material, e bateu-se o fundo da proveta sobre bancada de laboratório até volume constante. O procedimento foi repetido até o volume de 100 mL e após o material foi pesado. A densidade foi calculada dividindo-se a massa do biocarvão pelo volume de 100 mL.

### **3.6 Análises Estatísticas**

Os resultados qualitativos obtidos (Da e CRA) foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o programa SISVAR, para obtenção da soma dos quadrados dos resíduos e posteriores cálculos dos contrastes. O primeiro contraste (C1) foi estabelecido entre os biocarvões de PC *versus* os biocarvões de CE. O contraste dois (C2) foi entre os biocarvões produzidos a 350 °C *versus* os biocarvões produzidos a 600 °C, para a PC e a CE.

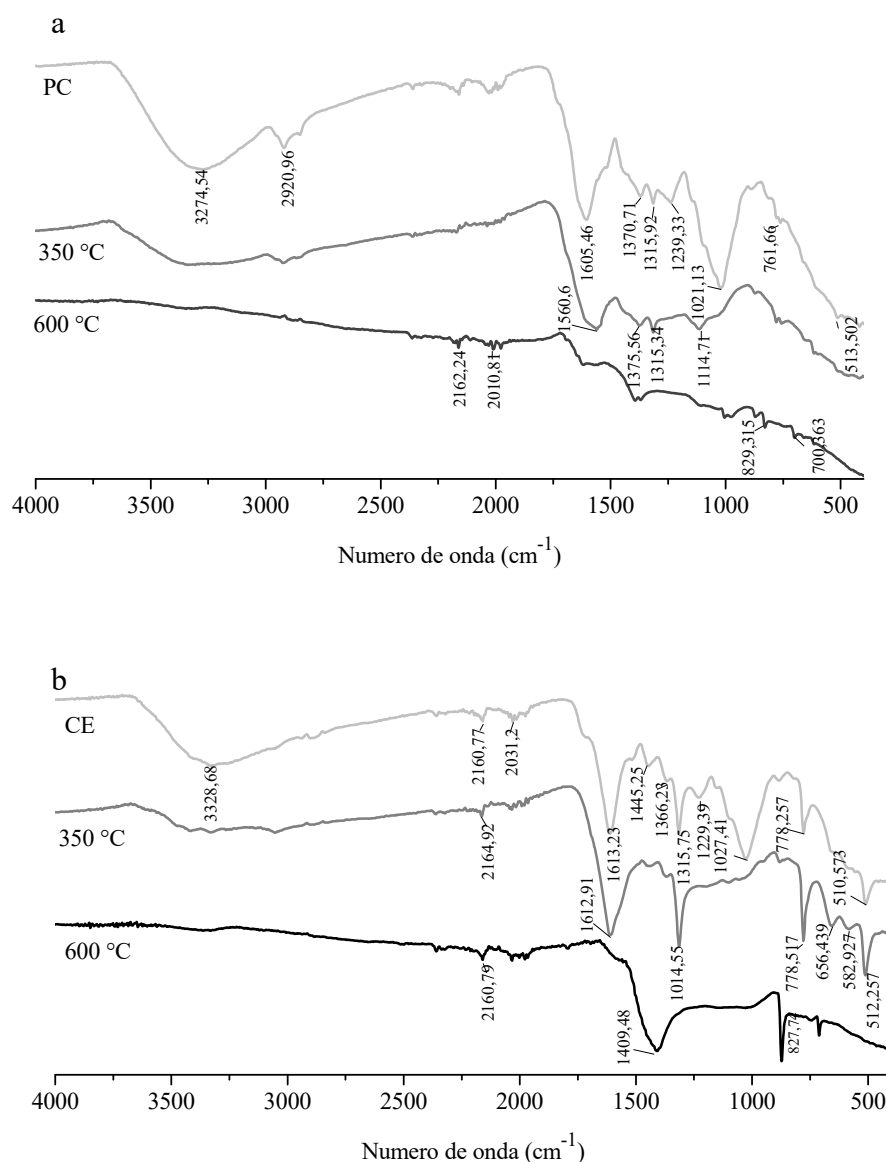
## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise FTIR é uma técnica muito utilizada na identificação de grupamentos funcionais presentes no biocarvão. Na tabela 3 constam as principais bandas que foram interpretadas. Apesar de não apresentar resultados quantitativos, os espectros resultantes possibilitaram avaliar o surgimento de novos grupos funcionais bem como o desaparecimento de grupos existentes (Figura 1 a, b).

**Tabela 3-** Principais bandas interpretadas no espectro de infravermelho

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3600-3000	$\nu$ O–H
3100-3000	$\nu$ C–H de alcenos e grupos aromáticos
3000-2850	$\nu$ C–H de alcanos
1750-1700	$\nu$ C=O
1600-1475	$\nu$ C=C de grupos aromáticos
1500-1200	$\delta$ C–H
1300-1000	$\nu$ C–O



**Figura 1-** Espectros de FTIR da palha de café - PC (a), da casca de eucalipto - CE (b) e dos seus respectivos biocarvões pirolisados a 350 °C e 600 °C

Os espectros (Figura 1 a, b) revelaram os picos mais proeminentes nas matérias primas referentes à presença de hidroxilas, observado pela depressão na faixa de 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  representando grupos funcionais contendo hidroxilas e moléculas de água presentes no material. Todos os biocarvões apresentaram atenuação dessa depressão com a elevação da temperatura de pirólise, devido à aceleração da reação de desidratação da biomassa com o aumento da temperatura de pirólise (CHEN et al., 2012).

Observam-se, na PC, picos entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 1 a), que correspondem a compostos de cadeia aberta e mais simples. Nos biocarvões, esses intervalos tornam-se menos expressivos com a elevação da temperatura de pirólise.

A banda entre 1000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos funcionais oxigenados em cadeias abertas comuns na hemicelulose e celulose, foram observados nas duas matérias primas (Figura 1 a). Em relação aos biocarvões, apenas nos de PC produzidos a 350 °C essa banda pode ser visualizada (Figura 1 a),

Os grupos oxigenados presentes na lignina foram observados nas duas matérias primas, resultando em picos na região entre 1200 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros. Com a pirólise ocorreu o enfraquecimento dessas bandas, podendo ainda serem visualizadas apenas nos biocarvões de PC produzidos a 350 °C (Figura 1 a).

Em temperaturas mais baixas, nem todas as estruturas químicas da biomassa de origem são alteradas pela pirólise. De acordo com Kan et al. (2016) a decomposição de hemicelulose ocorre principalmente entre 250 °C e 350 °C, seguido por decomposição da celulose, que ocorre entre 325 °C e 400 °C e a lignina que é o componente mais estável, que se decompõe em temperaturas entre 300 °C e 550 °C.

A remoção de grupos funcionais de superfície e a formação de C aromático com o aumento da temperatura de pirólise observado na análise de FTIR, confirma a diminuição da razão H:C (Tabela 2). Isso refletiu na diminuição da CTC dos biocarvões produzidos a 600 °C (Tabela 2). De acordo com Tag et al. (2016), a CTC do biocarvão está relacionada com os grupos funcionais de superfície, carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

As duplas ligações de aromáticos nas bandas 1400, 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  são evidentes nas matérias primas (Figura 1 a, b). Nos biocarvões, o sinal nessa banda exibe enfraquecimento com o aumento da temperatura de pirólise, o que pode indicar o desaparecimento de dupla ligação entre carbonos formando, cadeias aromáticas. Ainda assim, nos biocarvões produzidos a 600 °C, outra banda correspondente aos anéis aromáticos é exibida entre 700 e 900  $\text{cm}^{-1}$ . Assim como reportado por Nanda et al. (2013) que observaram que em biocarvões produzidos a 650 °C, picos entre 850 e 900  $\text{cm}^{-1}$  tornam-se mais expressivos.

Esses resultados estão de acordo com as razões atômicas dos biocarvões (Tabela 2), que indicam aumento da aromaticidade e uma diminuição da polaridade do biocarvão produzido a uma maior temperatura (KIM et al., 2012). Novak et al. (2009) relatam que biocarvões produzidos, a uma temperatura abaixo de 400 °C apresentam estruturas alifáticas, enquanto que biocarvões obtidos em temperaturas acima de 400 °C apresentam compostos aromáticos em sua estrutura.



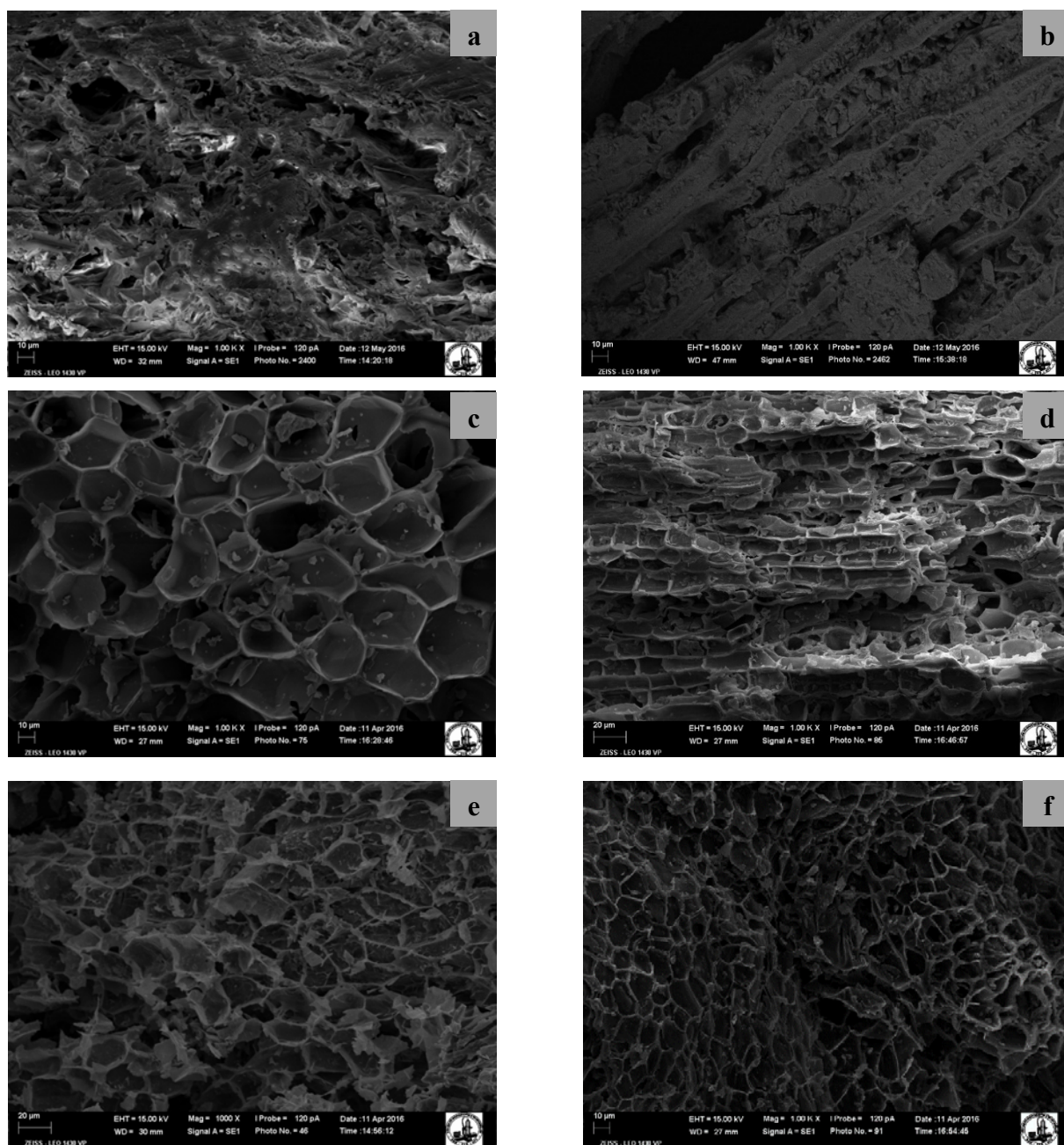
Abaixo do número de ondas de  $600\text{ cm}^{-1}$  encontram-se os resultados referentes à presença de metais. Essa banda apresentou picos tanto na PC quanto na CE, no entanto nos biocarvões foram observados apenas nos de CE produzidos a  $350^{\circ}\text{C}$ , indicando, elevada presença de metais na estrutura carbonácea.

De forma geral, o espectro do biocarvão demonstra perda de diversidade química visualizada na biomassa com a formação de um produto de natureza aromática com baixo teor de hidrogênio (GHANI et al., 2013). A remoção de H dos grupos funcionais faz aumentar a concentração de grupos condensados, controlando a recalcitrância dos biocarvões (ZHAO et al., 2013), sendo que os espectros resultantes de biocarvões exibem concentração menor de grupos contendo oxigênio e maior quantidade de extensões de grupos aromáticos (BREWER et al., 2011).

#### **4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Na figura 2 estão apresentadas as imagens de MEV dos biocarvões e dos respectivos resíduos utilizados na sua produção. As imagens são mostradas com um aumento de 1000 vezes ao tamanho real. A PC e a CE apresentaram superfície mais homogênea, plana e sólida quando comparada aos biocarvões. Houve o desenvolvimento de poros devido ao processo de pirólise, evidenciando as alterações morfológicas ocorridas.

A permanência de estruturas do material original, como vasos e paredes celulares, formam a porosidade do biocarvão. A resistência dessas estruturas, que são compostas em maior quantidade por lignina, evidencia a decomposição térmica da celulose e hemicelulose (LEE et al., 2013). A decomposição da hemicelulose ocorre principalmente entre  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido por decomposição da celulose, que ocorre entre  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a lignina, que é o componente mais estável, que se decompõe em temperaturas entre  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (KAN et al., 2016).



**Figura 2-** Microscopia eletrônica de varredura da palha de café - PC (a), da casca de eucalipto - CE (b) e dos respectivos biocarvões produzidos: PC 350 °C (c), CE 350 °C (d), PC 600 °C (e), CE 600 °C (f).

A formação dessa superfície porosa também está associada à intensa eliminação de voláteis e gases, isso pode ser atribuído à presença de material mineral, que causa uma maior desintegração nas partículas do carvão. Este comportamento também foi observado por Wang et al.(2010) na pirólise de madeira de pinho.

Visualmente, houve tendência de diminuição da espessura da parede celular com o aumento da temperatura, sendo observada maior espessura da parede nos biocarvões

produzidos a 350 °C. Nos biocarvões a 600 °C (Figura 2 e, f), houve maior desarranjo estrutural, devido ao colapso de estruturas remanescentes do material de origem, formando poros maiores e com paredes bem finas, com superfície mais irregular e poros mais expostos. O aumento da temperatura possibilita derretimento, fusão e quebras que modificam as estruturas originais das matérias primas (DOWNIE et al., 2009).

Esses resultados estão em concordância com o aumento do volume de poros com a elevação da temperatura, para biocarvões de serragem de madeira produzidos a 300 °C e 700 °C (SHAABAN et al., 2013) e estão associados à remoção progressiva de voláteis dos poros e à condensação física e química da estrutura com o aumento da temperatura (BREWER et al., 2014).

O desenvolvimento de porosidade aumenta a área de superfície específica de biocarvões enquanto que a temperatura mais elevada proporciona energias de ativação suficiente para a criação de poros e maior grau de ordenamento da estrutura (AL-WABEL et al., 2013).

O desenvolvimento de poros nos biocarvões também pode ser relacionado à formação de estruturas aromáticas, como observado na análise de FTIR (Figura 1 a, b), que contribui com o desenvolvimento de poros, com o aumento da temperatura, o que leva ao aumento da área de superfície (AL-WABEL et al., 2013; ZORNOZA et al., 2016).

A porosidade é uma importante característica física do biocarvão que tem potencial de melhorar os atributos físicos e biológicos do solo (LEHMANN et al., 2011). Pode influenciar algumas propriedades como a capacidade de retenção de água (GRAY et al., 2014), aeração, habitat para microrganismos e propicia uma maior superfície específica para as reações químicas no solo (SHAABAN et al., 2013).

### **4.3 Densidade aparente (Da)**

Observa-se na tabela 4 que os biocarvões de CE apresentaram maior densidade que os biocarvões de PC. De acordo com Lehmann & Joseph (2009) a densidade dos biocarvões é consequência da densidade da matéria prima.

**Tabela 4-** Médias da Dados biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados a 350 °C e 600 °C

Variável	PC		CE	
	350 °C	600 °C	350 °C	600 °C
Da (Mgm <sup>-3</sup> )	0,12	0,13	0,23	0,23

Da: Densidade aparente. PC:Palha de café; CE: Casca de eucalipto.

O aumento da temperatura deve causar diminuição da densidade, uma vez que se supõe o desenvolvimento de porosidade até aproximadamente 900 °C quando a transformação térmica provoca ruptura na estrutura do biocarvão, o que faz a densidade aumentar em detrimento da porosidade (DOWNIE et al., 2009). No entanto, no presente estudo não houve diferença significativa entre a densidade dos biocarvões com a elevação da temperatura de pirólise.

Até o momento ainda não há método padronizado para determinação da densidade de biocarvão. A densidade aparente foi obtida pelo método da proveta, que é um método simples e rápido.

#### 4.4 Capacidade de Retenção de Água (CRA)

A CRA variou tanto em função da matéria prima como da temperatura de pirólise (Tabela 5). Os biocarvões de CE apresentaram maior CRA quando comparados com os biocarvões de PC. Esses resultado está associado à composição química da matéria prima que tem impacto direto sobre a natureza física do biocarvão produzido (DOWNIE et al., 2009).

**Tabela 5 -** Médias da CRA dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) pirolisados a 350 °C e 600 °C

Variável	PC		CE	
	350 °C	600 °C	350 °C	600 °C
CRA (kg <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	1,17	1,61	1,68	1,83

CRA: Capacidade de retenção de água a -10kpa.

A elevação da temperatura resultou no aumento da CRA dos biocarvões provenientes das duas matérias primas. Houve aumento de cerca de 0,44 e 0,14 kg<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> nos biocarvões de PC e CE, respectivamente, com a elevação da temperatura para 600 °C (Tabela 5).

Resultados semelhantes foram reportados por Kinney et al. (2012) em estudo com biocarvões de palha de milho, no qual a CRA variou de 0,97 a 1,54 kgkg<sup>-1</sup> nos biocarvões produzido a 300 e a 600 °C, respectivamente. De acordo com os mesmos autores esses resultados estão relacionados a química de superfície, presença de grupamentos alquilo (que são fortemente correlacionados a hidrofobicidade) e a estrutura física (dimensão e distribuição dos poros) dos biocarvões.

De acordo com os resultados na análise de FTIR (Figura 1), não foi observado nos biocarvões obtidos na temperatura de 350 °C presença de vibrações na região entre 3000 e 2800 cm<sup>-1</sup> que inclui qualquer funcionalidade alquilo que justifique a menor CRA observada. No entanto, houve aumento da porosidade dos biocarvões (Figura 2) com elevação da temperatura de pirólise, o que explica a maior CRA observada nos biocarvões produzidos a 600 °C.

## 5. CONCLUSÕES

A elevação da temperatura de pirólise proporcionou diminuição de grupos funcionais e aumento de grupos aromáticos.

Biocarvões obtidos a 600 °C apresentaram poros mais desenvolvidos, com menor espessura da parede e maior desarranjo estrutural.

A pirólise a 600 °C resulta em maior CRA nos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto.

A Da dos biocarvões variou em função da matéria prima utilizada, os biocarvões de casca de eucalipto apresentaram maior densidade em relação aos de palha de café.

A temperatura de pirólise não influenciou a densidade dos biocarvões.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 374–379, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2854: apparent density of activated carbon. West Conshohocken: ASTM International, 2009. 3 p. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 29out.

BREWER, C.E.; CHUANG, V.J.; MASIELLO, C.A.; GONNERMANN, H.; GAO, X.; DUGAN, B.; DRIVER, L.E.; PANZACCHI, P.; ZYGOURAKIS, K.; DAVIES, C.A. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass & Bioenergy*, Oxford, v. 66, p. 176-185, 2014

CHEN, Y.; Yang, H.; Wang, X.; Zhang, S.; Chen, H. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresource Technology*, v. 107, p. 411–418, 2012.

CONZ, R. F. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “ Luiz de Queiroz ” Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura Rafaela Feola Conz Piracicaba Rafaela Feola Conz. 2015.

DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G. G. C.; DA SILVA, D. A.; YAMAMOTO, C. I.; NOVOTNY, E. H.; SANTOS, J. M.; DOS SANTOS, L. O.; WISNIEWSKI, A.; DE ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, p. 434–443, 2015.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). *Biochar for environmental management science and technology*. London: Earthscan, 2009. p. 13-29.

GHANI, W.A.W.A.K.; MOHD, A.; DA SILVA, G.; BACHMANN, R.T.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RASHID, U.; AL-MUHTASEB, A.H. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, Amsterdam, v. 44, p. 18–24, 2013.

GRAY, M.; JOHNSON, M.G.; DRAGILA, M. I.; KLEBER, M. Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass Bioenergy*, v. 61, p. 196–205, 2014.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 126–1140, 2016.

KIM, K.H.; KIM, J.-Y.; CHO, T.-S.; CHOI, J.W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, Oxford, v. 118, p. 158–162, 2012.

KINNEY, T. J.; MASIELLO, C. A.; DUGAN, B.; HOCKADAY, W. C.; DEAN, M.R.; ZYGOURAKIS, K. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, v. 41, p. 34–43, 2012.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K.S.; YANG, W.; PARK, Y.-K.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 148, p. 196–201, 2013.

LEHMANN, J.; RILLIG, M.; THIES, J.; MASIELLO, C.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota: a review. *Soil Biology & Biochemistry*, Oxford, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). *Biochar for environmental management science and technology*. New York: Earthscan 2009. p. 1–9.



NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K.K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J.; DALAI, A.K. Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. *BioEnergy Research*, New York, v. 6, n. 2, p. 663–677, 2012.

MÉNDEZ, A.; TERRADILLOS, M.; GASCÓ, G. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 102, p. 124–130, jul. 2013.

NOVAK, J.M.; LIMA, I.; XING, B.; GASKIN, J.W.; STEINER, C.; DAS, K.C.; AHMEDNA, M.; REHRAH, D.; WATTS, D.W.; BUSSCHER, W.J.; SCHOMBERG, H. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*, v.3, p.195-206, 2009.

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 a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, New York, v. 48, p. 271-284, 2011.

SHAABAN, A.; Se, S. M.; Merry, N.; Mitan, M.; Dimin, M. F. Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. *Procedia Engineering*, v. 68, p. 365–371, 2013.

SHI, K.; XIE, Y.; QIU, Y. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 114, p. 102–108, 2015.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 138–145, 2012.

TAG, A. T. TAGHIZADEH-TOOSI, A.; CLOUGH, T. J.; SHERLOCK, R. R.; CONDRON, L. M. Effects of Feedstock Type and Pyrolysis Temperature on Potential Applications of Biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016.

WANG, Z. Wang, F.; Cao, J.; Wang, J. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 8, p. 942–950, 2010.

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3488–3497, 2011.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials, Amsterdam*, v. 256-257, p. 1-9, 2013.

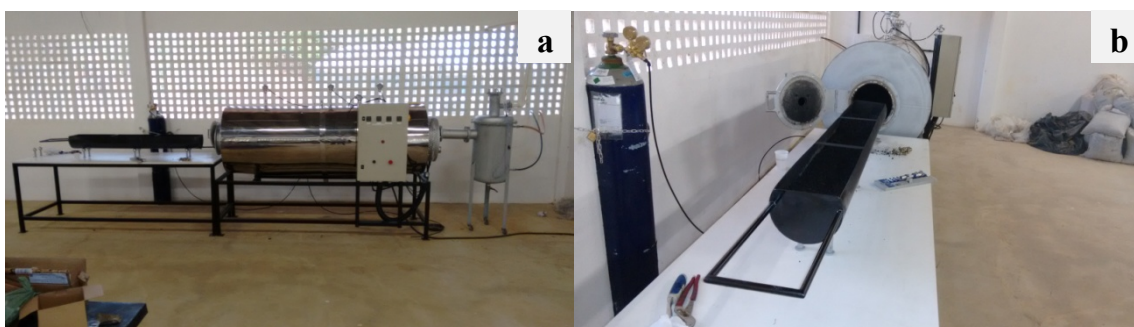
ZORNOZA, R. MORENO-BARRIGA, F.; ACOSTA, J. A.; MUÑOZ, M. A.; FAZ, A. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere*, v. 144, p. 122–130, 2016.

## INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

### 1. PROTOCOLO DE PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO

#### 1.1 Reator de pirólise

O processo de pirólise foi realizado em um reator metálico hermeticamente fechado, modelo SPPT-V60, desenvolvido pela empresa SPPT (Figura 1 a). O equipamento possui capacidade para aproximadamente 60 L. Apresenta aquecimento em uma faixa de temperatura operacional de 25 °C a 700 °C, com taxas de aquecimento variáveis. Com pressão de trabalho atmosférica, o reator é cilíndrico do tipo estacionário com aquecimento a partir de seis resistências elétricas localizadas em torno do porta amostra, espaço onde a matéria prima é alocada (Figura 1 b). O aparelho possui sensores de temperatura, do tipo termopar, em 4 pontos; localizados no início, no meio e no fim do aparelho e um que mensura a temperatura dentro do porta amostra.



**Figura 1-** Reator de pirólise utilizado na produção dos biocarvões (a); detalhe do porta amostra do reator de pirólise (b).

Os gases não condensáveis formados durante o processo são direcionados para um condensador que possui uma saída onde esses gases são direcionados para fora do galpão. Devido a um sistema de resfriamento fechado a água circula por uma serpentina, permitindo que os gases condensáveis formem o bio-óleo.

##### 1.1.1 Monitoramento da temperatura do reator de pirólise

Como o aquecimento do reator de pirólise utilizado ocorre por resistências elétricas há oscilação da temperatura. Devido a isso, antes de dar início à produção dos biocarvões realizou-se pré-testes, em que, foi monitorado o tempo de aquecimento do reator, até que o mesmo atingisse as temperaturas de, 350 °C e 600 °C, e o tempo de resfriamento até atingir a temperatura ambiente.

Com base nos resultados obteve-se a temperatura na qual o aparelho deve ser programado para alcançar a temperatura de interesse. Para a temperatura se manter a 350 °C, programou-se o aparelho a 320 °C. Já para a temperatura de 600 °C houve menor oscilação e não foi necessário ajuste. A partir disso, também, foram obtidas a taxa de aquecimento (6 °C min) e resfriamento (3 °C min).

## **1.2 Procedimento de pirólise**

De acordo com a capacidade do porta amostra do reator 60 L, foi alocado 3 kg de casca de eucalipto e 5 kg de palha de café, dependendo da densidade de cada material, de modo que não ultrapassasse 90% da capacidade do porta amostra. A massa da matéria prima foi pesada para posterior cálculo do rendimento do processo de pirólise.

O processo de aquecimento durou 53 min para atingir a temperatura de 350 °C e 100 min para a temperatura de 600 °C. O tempo de permanência em cada temperatura de pirólise foi de 60 min. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente. O resfriamento demorou cerca de 12 horas na temperatura de 350 °C e 17 horas na temperatura de 600 °C. A quantidade de biocarvão produzido foi mensurada e posteriormente acondicionada em sacos plásticos de 10L, devidamente identificados e selados. Esse material foi mantido em local arejado e livre de incidência solar até o início das análises. O bio-óleo (também chamado de voláteis condensáveis ou líquido pirolenhoso) produzido foi recolhido em garrafas de plástico transparente de politereftalato de etileno (PET), pesado e armazenado nas mesmas condições do biocarvão para ser utilizado em pesquisas futuras.