



TAIS REGINA LIMA ABREU VEIGA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
BIOCARVÕES DE BIOMASSA DE CASCA DE
CAFÉ E DE MADEIRAS DE EUCALIPTO**

LAVRAS – MG

2016

TAÍS REGINA LIMA ABREU VEIGA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES DE BIOMASSA
DE CASCA DE CAFÉ E DE MADEIRA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. José Tarcísio Lima

Orientador

Prof. Dra. Jenaina Ribeiro Soares

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

Coorientadores

LAVRAS-MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Veiga, Tais Regina Lima Abreu.

Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto / Tais Regina Lima Abreu Veiga. –
Lavras : UFLA, 2016.

115 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2016.

Orientador: José Tarcísio Lima.

Bibliografia.

1. Biochar. 2. Condicionador de solo. 3. Carbonização. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

TAIS REGINA LIMA ABREU VEIGA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES DE BIOMASSA
DE CASCA DE CAFÉ E DE MADEIRA DE EUCALIPTO**

***SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COFFEE PEEL BIOMASS
AND EUCALYPT WOOD BIOCHARS***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 02 de setembro de 2016.

Profa. Dra. Jenaina Ribeiro Soares UFLA
Profa. Dra. Franciane Andrade de Pádua UFSCar

Prof. Dr. José Tarcísio Lima
Orientador

LAVRAS - MG

2016

A Deus,
OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido capacidade e sabedoria para realização deste trabalho.

Ao professor José Tarcísio, obrigada por todos os ensinamentos, você foi e, ainda, é fundamental ao meu crescimento profissional. Serei sempre grata por seus conselhos e orientações.

Aos professores Paulo Fernando Trugilho e Jenaina Ribeiro Soares, sempre disponíveis e dispostos a ajudar no que fosse preciso.

Aos participantes da banca por terem aceitado o meu convite.

Aos meus amados pais, Antônio e Carmen, por todo amor e confiança. Obrigada por me fazerem acreditar que tudo é possível.

Às minhas irmãs, Anelise e Isamara, vocês são luz em minha vida e responsáveis por tudo que sou.

Ao meu marido, Daniel, por toda inspiração. Seu amor ao trabalho me inspira e me faz querer ser melhor a cada dia.

Aos meus colegas de laboratório, pela amizade, companheirismo e ajuda, principalmente, nos momentos difíceis.

Ao técnico Claret, pela prontidão em todos os momentos.

Ao CAPES pela bolsa concedida, ao programa de Ciência e Tecnologia da Madeira pela oportunidade, à Vallourec Florestal Ltda e à Fazenda Limeira pelo fornecimento dos materiais.

RESUMO GERAL

Os biocarvões têm se mostrado como uma ferramenta valiosa para a indústria agrícola, atuando nas melhorias das propriedades físicas, químicas e imobilização de carbono no solo. Entretanto as suas propriedades e aplicabilidade variam com a diversidade de matéria - prima e parâmetros de carbonização que podem ser utilizados. Neste trabalho, foi estudada a influência do tipo de biomassa e da temperatura de carbonização nas propriedades e estruturas dos biocarvões. Para tanto, foram produzidos biocarvões de casca de café e de madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla* em quatro temperaturas de carbonização (350, 450, 550 e 900°C). As biomassas *in natura* bem como seus biocarvões foram caracterizadas, por meio de análises químicas, termogravimétricas e de espectroscopia vibracional, na região do infravermelho (FTIR). Os biocarvões, também, foram avaliados quanto aos seus rendimentos, teor de nutrientes, condutividade elétrica, pH, capacidade de troca catiônica e análise de microscopia eletrônica de varredura. As análises revelaram que a estrutura e propriedades dos biocarvões sofreram influências do tipo de biomassa e temperatura de carbonização. De forma geral, a elevação da temperatura promoveu estabilização térmica dos materiais e aumento da porosidade dos biocarvões. Todos os biocarvões apresentaram grande potencial de utilização agrícola, no entanto aqueles de casca de café se mostraram mais promissores, pela sua estrutura e características físicas, químicas e térmicas.

Palavras-chave: Biochar. Imobilização de carbono. Biomassa vegetal. Estabilização térmica.

GENERAL ABSTRACT

Biochars have been demonstrated as a valuable tool for the agricultural industry, acting in the improvement of physical and chemical properties as well as carbon immobilization in the soil. However, its properties and applicability vary according to the diversity of raw matter and carbonization parameters that can be used. In this work, we studied the influence of the type of biochar and carbonization temperatures over the properties and structure of the biochars. Biochars were produced from coffee peel and *Corymbia citriodora* and *Eucalyptus urophylla* wood with four carbonization temperatures (350, 450, 550 and 900°C). The biomasses *in natura*, as well as their biochars, were characterized by means of chemical and thermogravimetric analysis, as well as by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The biochars were also evaluated concerning yield, nutrient content, electric conductivity, pH, cation exchange capacity and scanning electron microscopy. The analyses revealed that the structure and properties of the biochars were influenced by the type of biomass and carbonization temperature. In general, the increase in temperature promoted thermal stabilization of the materials and increase in the porosity of the biochars. All biochars presented great potential for agricultural use, however, those produced with coffee peels were the most promising, due to its structure and physical, chemical and thermal properties.

Keywords: Biochar. Carbon immobilization. Plant biomass. Thermal stabilization.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1 - Influência da taxa de aquecimento na pirólise da madeira, quando submetida a 500°C. 25

CAPÍTULO 2

- Figura 1 - Espectros na região do infravermelho da casca de café e das madeiras de *Eucalyptus urophylla* e de *Corymbia citriodora*. 54
- Figura 2 - Perda de massa em função da temperatura da casca de café e das madeiras de *Corymbia Corymbia* e *Eucalyptus urophylla*. 57
- Figura 3 - Curva DTG da casca de café e das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*. 58

CAPÍTULO 3

- Figura 1 - Rendimento gravimétrico médio da casca de café, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, nas diferentes temperaturas finais de carbonização. 81
- Figura 2 - Rendimento em líquido pirolenhoso dos biocarvões da casca de café, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, nas diferentes temperaturas finais de carbonização. 84
- Figura 3 - Rendimento em gases não condensáveis dos biocarvões da casca de café, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, nas diferentes temperaturas finais de carbonização. 85
- Figura 4 - Teor de macronutrientes presente nos biocarvões de casca de café em função da temperatura final de carbonização. 91
- Figura 5 - Teor de macronutrientes presente nos biocarvões de *C. citriodora*, em função da temperatura final de carbonização. 91

Figura 6 - Teor de macronutrientes presente nos biocarvões de <i>E. urophylla</i> , em função da temperatura final de carbonização.	92
Figura 7 - Perda de massa em função da temperatura da casca de café (CF) e de seus respectivos biocarvões, produzidos nas temperaturas de 350 a 900°C.	98
Figura 8 - Perda de massa em função da temperatura de <i>Corymbia citriodora</i> (C) e de seus respectivos biocarvões, produzidos nas temperaturas de 350 a 900°C.	99
Figura 9 - Perda de massa em função da temperatura de <i>Eucalyptus urophylla</i> (E) e de seus respectivos biocarvões, produzidos nas temperaturas de 350 a 900°C.	100
Figura 10 - Espectros de FTIR da casca de café <i>in natura</i> e seus respectivos biocarvões.	102
Figura 11 - Espectros de FTIR da madeira de <i>Corymbia citriodora in natura</i> e seus respectivos biocarvões.	102
Figura 12 - Espectros de FTIR da madeira de <i>Eucalyptus urophylla in natura</i> e seus respectivos biocarvões.	103
Figura 13 - Fotomicrografias dos biocarvões de <i>E. urophylla</i> produzidos em diferentes temperaturas de carbonização.	104
Figura 14 - Fotomicrografias dos biocarvões de <i>C. citriodora</i> produzidos em diferentes temperaturas de carbonização.	105
Figura 15 - Fotomicrografias dos biocarvões de casca de café produzidos em diferentes temperaturas de carbonização, em que A: Imagem da casca lisa e compacta a 350°C, B: imagem da superfície interna porosa a 350°C, C: superfície interna porosa a 450°C, D e E: Interfase entre casca lisa e a superfície interna porosa a 550°C, F: Interfase entre casca lisa e a superfície interna porosa a 900°C.	107

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

- Tabela 1 - Efeito da temperatura nos rendimentos da pirólise de bambu..... 23
- Tabela 2 - Efeito da temperatura na química imediata e área superficial do biocarvão de bambu. 24
- Tabela 3 - Efeito da temperatura nos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio do biocarvão de bambu..... 24

CAPÍTULO 2

- Tabela 1 - Origem e espécie das biomassas utilizadas para realização do trabalho. 45
- Tabela 2 - Médias dos principais componentes químicos da casca de café e da madeira de *C. citriodora* e *E. urophylla*. 49
- Tabela 3 - Valores médios da análise elementar da casca de café e da madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*. 51
- Tabela 4 - Valores médios da análise química imediata das biomassas utilizadas na produção dos biocarvões. 52

CAPÍTULO 3

- Tabela 1 - Origem das biomassas utilizadas para produção dos biocarvões. 75
- Tabela 2 - Resumo da análise de variância para os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. 86
- Tabela 3 - Valores médios e o teste de comparação múltipla para as características químicas do biocarvão. 87

Tabela 4 -	Concentração de micronutrientes presentes nos biocarvões de casca de café, <i>C. citriodora</i> e <i>E. urophylla</i> produzidos em diferentes temperaturas de carbonização.	93
Tabela 5 -	Características físicas e químicas de biocarvões produzidos de diferentes biomassas e temperaturas de carbonização.	94

SUMÁRIO

	CAPITULO 1 INTRODUÇÃO GERAL	15
1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	Estrutura e propriedade dos biocarvões	19
2.2	Efeito da matéria - prima nas propriedades dos biocarvões	21
2.3	Efeito das condições de pirólise	23
2.4	Aplicação e efeitos do biocarvão no solo	27
	REFERÊNCIAS	31
	CAPITULO 2 CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES BIOMASSAS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÕES	37
1	INTRODUÇÃO	41
2	MATERIAL E MÉTODOS	45
2.1	Matéria – prima	45
2.2	Caracterização da matéria – prima	45
2.2.1	Teor de extrativos	45
2.2.2	Teor de lignina	46
2.2.3	Teor de holocelulose	46
2.2.4	Análise química imediata	46
2.2.5	Análise elementar	47
2.2.6	Análise termogravimétrica-TGA	47
2.2.7	Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho	47
2.3	Análise estatística	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1	Caracterização química das biomassas	49
3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	54
3.3	Análise termogravimétrica	55
4	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	63
	CAPITULO 3 CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES DE BIOMASSA DE CASCA DE CAFÉ E DE MADEIRAS DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO	69
1	INTRODUÇÃO	73
2	MATERIAL E MÉTODOS	75
2.1	Matéria – prima	75
2.2	Preparação dos biocarvões	75
2.3	Balanço de massa	76

2.4	Caracterização do biocarvão.....	76
2.4.1	Análise da química imediata.....	77
2.4.2	Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica (C.E.).....	77
2.4.3	Capacidade de troca cátions (CTC).....	77
2.4.4	Teor de nutrientes.....	78
2.4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	79
2.4.6	Análise termogravimétrica.....	79
2.4.7	Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	79
2.5	Análise estatística.....	80
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
3.1	Balço de massa.....	81
3.2	Química imediata	86
3.3	Conteúdo de nutrientes.....	90
3.4	Caracterização física e química dos biocarvões.....	93
3.5	Perfis termogravimétricos dos biocarvões.....	97
3.6	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	100
3.7	Efeito do tipo de biomassa e temperatura de carbonização na morfologia da estrutura microscópica dos biocarvões.....	103
4	CONCLUSÕES	109
	REFERÊNCIAS	111

CAPITULO 1 INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

A agricultura é uma atividade altamente dependente de fatores climáticos e ambientais, como temperatura, pluviosidade, umidade do solo e radiação solar. Segundo Jones, Osborn e Briffa (1997), a produção agrícola, em áreas tropicais e subtropicais, tende a ser mais afetada, negativamente, em relação às regiões temperadas, em função de suas condições climáticas de alta pluviosidade e elevadas temperaturas, o que promove rápida degradação da matéria orgânica.

Ao mesmo tempo em que se constitui em uma atividade, potencialmente, influenciável pelas mudanças climáticas, a agricultura, também, contribui para o efeito estufa, uma vez que a matéria orgânica é composta por carbono (C) e a sua degradação gera liberação de gases que contribuem com o efeito estufa. Apesar de a fotossíntese ser o principal mecanismo de captura de CO₂ em escala global, o carbono retido é, então, transformado em biomassa, na vegetação, sendo instável sob as condições ambientais mencionadas, retornando, rapidamente, para atmosfera.

Desta forma, a incorporação de materiais mais estáveis no solo tem se mostrado como uma tecnologia potencial, para reter o carbono orgânico, reduzir a emissão dos gases de efeito estufa e, simultaneamente, melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

A incorporação de biomassa tratada termicamente, o biocarvão (“biochar”), apresenta vantagens frente à incorporação de biomassa sem processamento. No biocarvão, o carbono apresenta-se estável, inerte, persistindo no meio ambiente por longos períodos.

A escolha do tipo de biomassa para produção do biocarvão, bem como as

condições de produção, influenciam na qualidade do produto final. São várias as fontes de biomassa em atividades como agricultura, produção florestal e processos voltados à produção de bicompostíveis, porém cada biomassa possui composição diferenciada, reagindo, diferentemente, quando termorretrificadas, sendo indispensável a sua caracterização, para determinar sua interação e efeito no solo (ENDERS et al., 2012; YAO et al., 2012).

A produção de biocarvões, em condições controladas, resulta em maior massa retida, ao contrário do que acontece em condições convencionais de carbonização, em que boa parte da matéria é transformada em gases (incluindo os gases do efeito estufa). Além do rendimento, a estrutura do biocarvão e, conseqüentemente, sua estabilidade química e resistência à degradação, também, são influenciadas pelas condições da pirólise (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002).

Os estudos de adição de biocarvão no solo têm sido inspirados nas Terras Pretas de Índio (GLASER et al., 2000), que são solos amazônicos antropogênicos com boas características agronômicas e ambientais. Estes solos apresentam alta fertilidade e conteúdo de carbono estável, em sua fração orgânica, o que é contrastante com os demais solos amazônicos adjacentes, que se caracterizam por apresentar baixa fertilidade e fortes limitações para produção agrícola. Acredita-se que a presença de grande quantidade de carbono (Black Carbon), material recalcitrante, presente nas Terras Pretas de Índio, seja o grande responsável pela manutenção dos altos níveis de matéria orgânica e nutrientes disponíveis no solo, mesmo em condições de elevadas temperaturas e pluviosidade.

Estudos têm afirmado que a adição de biocarvão no solo poderia render vários benefícios, tais como o aumento do rendimento das colheitas (JEFFERY et al., 2011), melhoria da eficiência de utilização de nutrientes (DELUCA; MACKENZIE; GUNDALE, 2009) e diminuição de emissões de N₂O do solo

(SINGH et al., 2010). Por outro lado, há relatos de efeitos nulos e até negativos nas propriedades dos solos (DOMENE et al., 2015; JEFFERY et al., 2015), evidenciando a importância de estudos mais aprofundados sobre o processo de produção, propriedades “ideais” que os biocarvões devem conter e quais dosagens devem ser aplicadas para cada tipo de solo.

Neste cenário, são necessários estudos sobre a estrutura e o desenvolvimento de tecnologias sobre como tratar biocarvões para que apresentem propriedades semelhantes aos materiais encontrados nos solos antropogênicos. Além disso, o entendimento da influência de diferentes fontes de biomassa e temperaturas de carbonização e, mesmo as estratégias para a melhoria das características dos biocarvões, são fundamentais, para o desenvolvimento de tecnologias de melhoramento desse produto e para o estudo da sustentabilidade da sua produção. Desse modo, este trabalho objetivou caracterizar e comparar as propriedades e estruturas de biomassas de casca de café e de madeiras de eucalipto, bem como de seus biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de carbonização.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Estrutura e propriedade dos biocarvões

A Amazônia é caracterizada por suas condições climáticas de elevadas temperaturas e alta pluviosidade e, conseqüentemente, com solos muito intemperizados, ácidos e de baixa fertilidade. Por volta de 1970, naturalistas e geólogos descobriram manchas profundas de solo escuro, rico em carbono e, extremamente, fértil (SMITH, 1980), denominados Terra Preta de Índio (TPI) ou Terra Preta Arqueológica (TPA) (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002).

Acredita-se que a cor e o potencial agrícola dessas TPI's estejam atrelados à presença de carvão e substâncias altamente aromáticas provenientes da combustão incompleta de resíduos (*black carbon*) (GLASER et al., 2001). A reprodução artificial de solos antropogênicos, ou seja, por meio da incorporação de material carbonáceo resistente à degradação (biocarvão), tem sido objeto de estudos, para melhorar a qualidade de solos e, também, auxiliar no controle da emissão de gases do efeito estufa, porém a sua “melhor” produção e seus efeitos no solo, ainda, são desconhecidos, necessitando de mais pesquisas sobre o tema.

O biocarvão é um material carbonáceo, obtido por meio da pirólise da biomassa, na ausência ou presença controlada de oxigênio. Diferencia-se do carvão vegetal na aplicação, pois é produzido, exclusivamente, para ser utilizado na agricultura, com o intuito de imobilizar carbono e melhorar as propriedades do solo (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Normalmente, os biocarvões apresentam estrutura composta por folhas cristalinas de grafeno empilhadas e, aleatoriamente, ordenadas por estruturas aromáticas amorfas. São encontrados predominantemente O, N, P e S como heteroátomos, incorporados dentro dos anéis aromáticos (BOURKE et al., 2007), pelo fato, principalmente, da sua diferença de eletronegatividade em

relação aos átomos de carbono. A sua presença dá uma grande contribuição, para a elevada heterogeneidade da superfície química e para a baixa reatividade do biocarvão, sendo um produto muito mais difícil de ser degradado do que muitas outras formas de matéria orgânica no solo (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

Geralmente a oxidação dos biocarvões ocorre, de forma lenta no solo, o que leva à produção de grupos funcionais negativos na sua superfície, como o grupo carboxílico e fenólico. De acordo com Novotny et al. (2009), a presença desses grupos funcionais vem sendo ligada a uma alta capacidade de troca de cátions (CTC), ou seja, a capacidade do solo reter nutrientes na forma de cátions disponíveis para as plantas.

A CTC advém da persistência de grupos funcionais oxigenados, que estão contidos no material como materiais voláteis, os quais podem ser liberados conforme a temperatura de pirólise aumenta. Acredita-se que à medida que o biocarvão envelhece, aumenta a oxigenação dos seus grupos funcionais e, conseqüentemente, eleva a CTC (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

A química superficial dos biocarvões depende muito da matéria-prima e da condição de produção, podendo assumir comportamento ácido, básico, hidrofóbico e hidrofílico. O pH, também, está relacionado ao teor de oxigênio 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 no biocarvão (AMONETTE; JOSEPH, 2009). A temperatura de pirólise, também, influencia o índice pH, pois à medida que a temperatura se eleva, os grupos ácidos presentes são liberados, tornando os produtos mais alcalinos (LORENZ; LAL, 2014).

A parcela inorgânica dos biocarvões é formada por metais provenientes do material de origem, as cinzas, que são concentradas à medida que os materiais voláteis são liberados, com o aumento da temperatura. Esses nutrientes

podem estar incorporados à matriz carbonácea ou separados da mesma (AMONETTE; JOSEPH, 2009; DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

As propriedades físicas observadas no biocarvão (área superficial específica e porosidade) podem sofrer influências tanto da composição da matéria-prima, como também das condições de produção e até mesmo do manuseio e armazenamento. A porosidade do biocarvão é resultante das estruturas de células e poros do material de origem. Sua composição química, também, pode causar mudanças estruturais pela ocorrência de liberação de gases, derretimento e fusão. As condições de produção (taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de reação, pressão), também, influenciam a estrutura final do biocarvão à medida que o aumento de temperatura faz liberar elementos do material original e o fornecimento de calor pode produzir quebras, contração, expansão, derretimento e formação de produtos intermediários (CONZ, 2015).

2.2 Efeito da matéria - prima nas propriedades dos biocarvões

As propriedades físicas, químicas e anatômicas da biomassa influenciam a qualidade do biocarvão. A umidade da biomassa apresenta grande influência não apenas nos custos de transporte, como também no processo de produção do biocarvão e na sua qualidade. Arruda et al. (2011) afirmam que umidades acima de 30% da biomassa tornam a taxa de aquecimento muito lenta, a temperatura máxima média passa a ser inconstante pelo excesso de vapor de água liberado e, conseqüentemente, aumenta o tempo de pirólise. Durante a pirólise, quanto maior a umidade da matéria - prima, maior será o gasto energético e mais brusca será a saída da água na forma de vapor (MISSIO et al., 2014).

De acordo com Di Blasi, Hernandez e Santoro (2000), a elevada umidade, também, dificulta o aumento da temperatura e a transferência térmica de calor na biomassa, em razão do transporte por convecção dos vapores de

água. Segundo os autores, enquanto houver água a ser evaporada, não só a área úmida será afetada com o aquecimento lento, mas toda a área externa, que já se encontra menos úmida, terá o processo retardado. Dessa forma, o processo de decomposição térmica da biomassa torna-se lento.

Assim como pode haver variações na umidade, há, também, variações na composição do biocarvão, uma vez que sua produção pode ser realizada, a partir de diferentes matérias - primas como, resíduos agrícolas e florestais, dejetos da produção animal, entre outros. Diante disso, o conhecimento das características químicas e físicas do material a ser utilizado é importante, uma vez que irá influenciar, diretamente, nas características do biocarvão produzido e, conseqüentemente, no seu potencial de aplicação.

Em geral, as biomassas vegetais selecionadas, para produção de biocarvão, são formadas de três principais compostos: a celulose, hemiceluloses e lignina. A proporção, em que tais compostos encontram-se na biomassa, antes do processo de pirólise, afeta como as reações e transformações ocorrerão com o aumento da temperatura (BRONW, 2009; BROWNSORT, 2009).

De acordo com Kloss et al. (2012), algumas características podem variar, conforme o tipo de matéria - prima, principalmente, em função da sua constituição química. Geralmente, biomassas agrícolas apresentam maior quantidade de lignina, macro e micronutrientes, resultando em biocarvões com maior teor de cinzas, nutrientes, condutividade elétrica e menor área superficial e estabilidade térmica, se comparado a biocarvões provenientes de material lenhoso.

Da mesma forma acontece, para os biocarvões produzidos, a partir de algas e adubos, que, segundo alguns autores, são materiais ricos em nutrientes, apresentam maior pH e maior quantidade de carbono estável (BIRD et al., 2011; BREWER; BROWN, 2012).

2.3 Efeito das condições de pirólise

As reações que ocorrem, durante o processo de pirólise, estão relacionadas à temperatura a que a biomassa é submetida. Quanto maior a temperatura final de carbonização, maior será o teor de carbono fixo e menor o rendimento gravimétrico em carvão e o teor de materiais voláteis (CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - CETEC, 1980).

Essa tendência pode ser observada por Chen et al. (2015), ao avaliar os rendimentos da pirólise de bambu, bem como a composição química e a área superficial, quando submetidos a diferentes temperaturas finais de carbonização (TABELAS 1, 2 e 3).

Tabela 1 - Efeito da temperatura nos rendimentos da pirólise de bambu.

Temperatura	Rendimentos (%)		
	Biochar	Líquido	Gases não condensáveis
300	49,3 ± 1,2	26,6 ± 0,8	23,2 ± 1,4
400	30 ± 0,7	35,2 ± 1,3	34,1 ± 1,5
500	26 ± 0,9	36,6 ± 1,1	37,4 ± 1,4
600	24,3 ± 1,1	36,1 ± 0,7	39,6 ± 1,3
700	23,6 ± 0,8	34,1 ± 0,9	42,3 ± 1,2

Fonte: Chen et al. (2015).

Tabela 2 - Efeito da temperatura na química imediata e área superficial do biocarvão de bambu.

Temperatura	Química imediata (%)			Área superficial (m ² /g)
	Materiais voláteis	Carbono fixo	Cinzas	
300	30,92 ± 0,81	65,16 ± 0,82	3,92 ± 0,12	12,31 ± 0,58
400	25,16 ± 0,35	71,51 ± 0,38	3,33 ± 0,15	26,12 ± 1,02
500	20,53 ± 0,56	75,39 ± 0,58	4,08 ± 0,17	48,35 ± 1,25
600	12,92 ± 0,43	82,83 ± 0,43	4,25 ± 0,09	60,93 ± 0,93
700	9,37 ± 0,72	86,37 ± 0,72	4,26 ± 0,11	64,45 ± 0,98

Fonte: Chen et al. (2015)

Tabela 3 - Efeito da temperatura nos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio do biocarvão de bambu.

Temperatura	Análise elementar (%)				
	C	H	N	S	O
300	68,56 ± 0,81	3,85 ± 0,11	0,92 ± 0,15	0,13 ± 0,01	26,54 ± 0,83
400	74,64 ± 1,01	3,48 ± 0,09	0,94 ± 0,12	0,14 ± 0,02	20,8 ± 1,02
500	79,12 ± 0,89	2,53 ± 0,05	1,03 ± 0,08	0,13 ± 0,01	17,19 ± 0,89
600	83,95 ± 0,95	1,67 ± 0,03	1,01 ± 0,07	0,14 ± 0,01	13,23 ± 0,95
700	88,34 ± 0,67	1,26 ± 0,08	1,06 ± 0,04	0,14 ± 0,01	9,20 ± 0,68

Fonte: Chen et al. (2015)

Segundo Trugilho e Silva (2001), o rendimento gravimétrico da carbonização diminui com o aumento da temperatura final de carbonização, porém tende a se estabilizar, em temperaturas mais elevadas, uma vez que apenas pequenas quantidades de H₂ são liberadas do carvão.

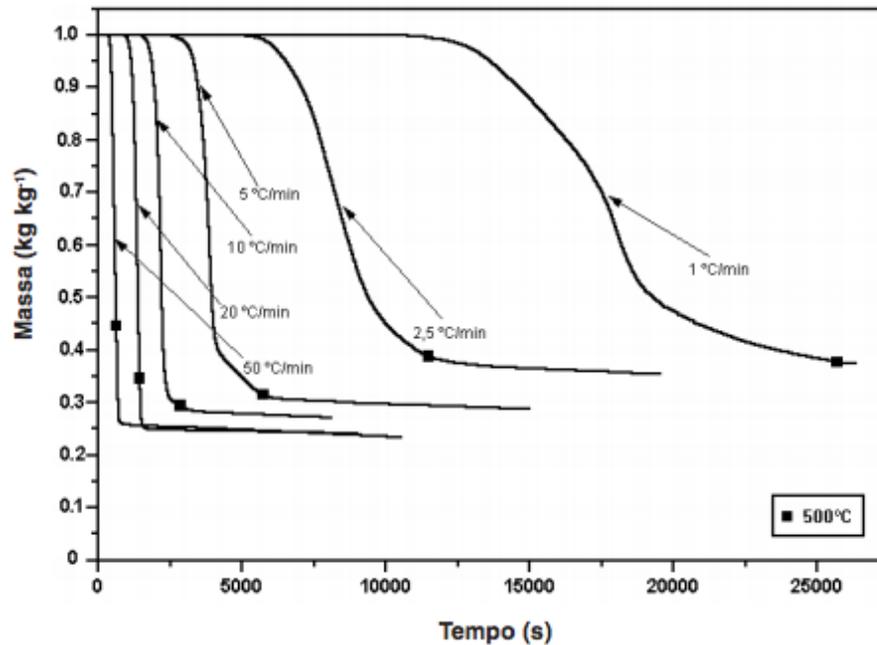
Além de influenciar nos rendimentos, o aumento da temperatura de carbonização, também, promove melhorias na estrutura do biocarvão, uma vez que à medida que a temperatura se eleva a estrutura do biocarvão se aproxima àquela do grafite, com cadeia carbônica aromática pouco funcionalizada, ou

seja, com baixas razões de O/C e H/C, que lhe conferem alta estabilidade química e resistência à degradação (BOURKE et al., 2007).

Com relação à porosidade, observa-se que, com a elevação da temperatura de pirólise, a parcela sólida se organiza enquanto ocorre liberação de gases, isso faz com que a densidade de partícula aumente, concomitantemente, ao aumento do volume de poros (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

Assim como a temperatura, a taxa de aquecimento, também, influencia as propriedades do biocarvão. Alguns autores (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005; ZENG et al., 2015) observaram que quanto maior a taxa de aquecimento, na pirólise da biomassa, maior será a perda de massa. Este fato está relacionado com a intensificação da despolimerização do material sólido em voláteis (Figura 1).

Figura 1 - Influência da taxa de aquecimento na pirólise da madeira, quando submetida a 500°C.



Fonte: Pinheiro, Figueiredo e Seye (2005)

Segundo Vella, Valente e Lelles (1989), o teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo sofrem variação com a velocidade do processo, o que indica que o aumento da taxa de aquecimento e, conseqüentemente, a expulsão rápida das frações gasosas promovem a diminuição, no teor de materiais voláteis e aumento no teor de carbono fixo. O teor de cinzas, por outro lado, tende a aumentar, pois é dependente da quantidade de matéria mineral presente na biomassa, que não se volatiliza, em temperaturas normais de carbonização, ficando toda na cinza do biocarvão.

A pressão é um parâmetro operacional que, também, pode afetar a produção de biocarvão. A influência positiva da pressão sobre o rendimento em carvão ocorre em decorrência do tempo de permanência da fase gasosa, no reator de pirólise, e não simplesmente pelo aumento de pressão do sistema (ANTAL JUNIOR et al., 1996). Wang et al. (2013) observaram que, ao variar a

pressão de 1,14 MPa para 2,17 Mpa, houve um aumento em rendimento de carbono fixo da madeira de 16,1% para 27,6%.

Segundo Antal Junior et al. (1996), além do seu efeito sobre a produtividade, as pressões mais altas tendem a melhorar a transferência de calor dentro do reator, produzindo biocarvão mais uniforme e reduzindo o tempo requerido para o aquecimento. Relatos sobre aumento nos rendimentos de biocarvão a pressões elevadas podem ser corroboradas por outros autores como Mok et al. (1992) e Wang et al. (2013).

2.4 Aplicação e efeitos do biocarvão no solo

O biocarvão pode apresentar diferentes características dependendo do tipo de matéria - prima utilizada e condições de produção, sendo indispensável a sua caracterização para determinar seu efeito no solo. Igualmente importante é o estudo da sua interação com o tipo de solo e se irá causar efeitos danosos ao ambiente, como a liberação de metais pesados ou nutrientes em quantidades não recomendadas e consequente queda de produtividade (ENDERS et al., 2012; YAO et al., 2012).

Hossain et al. (2011) avaliaram a influência da temperatura final de carbonização e observaram que o pH do solo aumenta, quando adicionado biocarvão, produzido em temperaturas mais elevadas, pelo fato, principalmente, da diminuição de grupos ácidos que são volatilizados em temperaturas elevadas. O biocarvão produzido a 700°C é adequado, para aplicação em solos ácidos, pela sua capacidade de neutralizar o pH, enquanto para solos alcalinos são recomendados os biocarvões produzidos em temperaturas baixas.

Smider e Singh (2014) verificaram que os biocarvões produzidos, a partir de resíduos da produção de tomate a 550°C, apresentaram efeitos contrários

quando aplicados em solos distintos. Em solo arenoso, com baixo poder tampão, a dissolução dos sais e dos íons OH⁻ presentes no biocarvão promoveram efeitos tóxicos na planta, em virtude da salinização do meio. Em solo argiloso, o resultado foi contrário, observado pelo aumento da condutividade elétrica (C.E.) e pH do solo, possibilitando a manifestação dos efeitos benéficos do biocarvão, como no crescimento das plantas.

Nos tratamentos com adição de biocarvão, houve aumento da quantidade de C orgânico no solo e redução do C mineralizável, concluindo-se, portanto a melhoria da capacidade de armazenamento do elemento em solo misturado com biocarvão (YUAN et al., 2011).

Yao et al. (2012), na avaliação de treze diferentes biocarvões e suas capacidades em adsorver amônio, nitrato e fosfato, concluíram que os melhores materiais, para tal finalidade, devem ser provenientes de condições de pirólise com temperatura elevada, visto que alguns materiais causaram maior liberação desses nutrientes em solução. Tal fato, também, foi observado por Tan et al. (2014), ao estudar a capacidade de biocarvões em adsorver cádmio.

Manyà (2012) concluiu que biocarvões com elevada área superficial específica e porosidade podem explicar o aumento da área superficial específica dos solos, que, por sua vez, resultam em maior capacidade de sorção e aumento da biomassa microbiana. Méndez et al. (2013) demonstraram melhorias significativas no aumento da capacidade de campo e água disponível quando compararam a aplicação de biocarvão pirolisado a 600°C com o biocarvão produzido a 400°C.

De forma geral, as contribuições, para a física do solo, decorrentes da aplicação de biocarvão, podem influenciar sua profundidade, textura, estrutura e porosidade pelas contribuições para a área superficial do solo e sua densidade (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

Verifica-se que há diferentes resultados para a aplicação do biocarvão no

solo, mostrando que a dinâmica do biocarvão no solo depende de diversas variáveis como o tipo de solo, clima e propriedades do biocarvão (JOSEPH et al., 2010). Dessa maneira, o estudo das características dos biocarvões, bem como suas formas de produção e interação com o ambiente, é essencial para entendimento de suas aplicações e efeitos.

REFERÊNCIAS

- 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.
- ANTAL JUNIOR, M. J. et al. High-yield biomass charcoal. **Energy & Fuels**, Washington, v. 10, p. 652-658, 1996.
- ARRUDA, T. P. M. et al. Evaluation of two carbonization routines in rectangular. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 35, n. 4, p. 949-955, 2011.
- BIRD, M. I. et al. Algal biochar: production and properties. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 2, p. 1886-1891, Jan. 2011.
- BOURKE, J. et al. Do all carbonized charcoals have the same structure?: a model of the chemical structure of carbonized charcoal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 46, p. 5954-5970, 2007.
- BREWER, C. E.; BROWN, R. C. Biocarvão. In: SAYIGH, A. (Ed.). **Comprehensive renewable energy**. Oxford: Elsevier, 2012. p. 357-384.
- BROWN, R. Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 127-146.
- BROWNSORT, P. A. **Biomass pyrolysis processes**: performances parameters and their influence on biochar system benefits. 2009. 83 p. Dissertation (Master of Science)-University of Edinburgh, Edinburgh, 2009.
- CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, 1980. 26 p.
- CHEN, D. et al. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. **Fuel**, London, v. 148, p. 79-86, May 2015.
- CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. 132 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2015.

DELUCA, T. H.; MACKENZIE, M. D.; GUNDALE, M. J. Biochar effects on soil nutrient transformations. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 251-270.

DI BLASI, C.; HERNANDEZ, E. G.; SANTORO, A. Radiative pyrolysis of single moist wood particles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 39, p. 873-882, 2000.

DOMENE, X. et al. Short-term mesofauna responses to soil additions of corn stover biochar and the role of microbial biomass. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 89, p. 10-17, May 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.

ENDERS, A. et al. Characterization of biocarvões to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 114, p. 644-653, June 2012.

GLASER, B. et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 669-678, 2000.

GLASER, B. et al. The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, Berlin, v. 88, n. 1, p. 37-41, 2001.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a review. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 35, n. 4, p. 219-230, 2002.

HOSSAIN, M. K. et al. 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.

JEFFERY, S. et al. Biochar application does not improve the soil hydrological function of a sandy soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 251/252, p. 47-54, Aug. 2015.

JEFFERY, S. et al. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 144, n. 1, 175-187, Nov. 2011.

JONES, P. D.; OSBORN, T. J.; BRIFFA, K. R. Estimating sampling errors in large-scale temperature averages. **Journal of Climate**, Boston, v. 10, p. 2548-2568, 1997.

JOSEPH, S. D. et al. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 48, n. 7, p. 501-515, 2010.

KLOSS, S. et al. Characterization of slowpyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biocharproperties. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 41, n. 4, p. 990-1000, July/Aug. 2012.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. **Science and Technology**, Mysore, v. 1, p. 1-12, 2009.

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

MANYÀ, J. J. Pyrolysis for biocharpurposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 46, n. 15, p. 7939-7954, July 2012.

MÉNDEZ, A. et al. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biocharpriming effect in a loamy soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, n. 4, p. 668-676, 2013.

MISSIO, A. L. et al. Thermal analysis of charcoal from fast- growing eucalypt wood: influence of raw material moisture content. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, Philadelphia, v. 34, n. 3, p. 191-201, 2014.

MOK, W. S. L. et al. Formation of Charcoal from biomass in a sealed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 31, p. 1162-1166, 1992.

NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.

PINHEIRO, P. C. D. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de Eucalyptus. **Biomassa & Energia**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 2, p. 159-168, 2005.

SINGH, B. P. et al. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. **Journal of Environmental**, Madison, v. 39, n. 4, p. 1224-1235, July/Aug. 2010.

SMIDER, B.; SINGH, B. Agronomic performance of a high ash biochar in two contrasting soils. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 191, p. 99-107, June 2014.

SMITH, N. J. H. Anthrosols and human carrying capacity in Amazônia. **Annals of the Association of American Geographer**, Washington, v. 70, p. 553-566, 1980.

TAN, C. et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 164, p. 47-54, July 2014.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Hymenocourbaril* L.). **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 2, n. 1/2, p. 1-9, 2001.

VELLA, M. M. C. F.; VALENTE, B. R. V.; LELLES, J. G. Influência da velocidade de carbonização da madeira nos rendimentos e nas propriedades do carvão Produzido. **IPEF**, Piracicaba, v. 41/42, p. 64-76, 1989.

WANG, L. et al. Is elevated pressure required to achieve a high fixed-carbon yield of charcoal from biomass?: part 2, the importance of particle size. **Energy & Fuels**, Washington, v. 27, n. 4, p. 2146-2156, 2013.

YAO, Y. et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 89, n. 11, p. 1467-1471, 2012.

YUAN, J. et al. Amendment of acid soils with crop residues and biochars. **Pedosphere**, Beijing, v. 21, n. 3, p. 302-308, 2011.

ZENG, K. et al. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. **Bioresource Technology**, Essex, v. 182, p. 114-119, Apr. 2015.

CAPITULO 2 CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES BIOMASSAS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÕES

RESUMO

A utilização da biomassa para produção de biocarvões já é uma realidade. Porém, pouco se sabe sobre a sua estrutura e composição, principalmente, mediante as transformações ocorridas durante o tratamento térmico. Estas informações são fundamentais, uma vez que terão impacto imediato na qualidade e aplicabilidade do material produzido. Portanto este trabalho objetivou analisar diferentes biomassas, caracterizando-as como potenciais para produção de biocarvões. Foram utilizadas madeiras de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* e cascas de café. As biomassas foram moídas e peneiradas e, em seguida, armazenadas sob condições de temperatura e umidade controlada. Posteriormente realizou-se a caracterização dos materiais, por meio de análise química, elementar, química imediata, termogravimétrica e de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). De forma geral, todas as biomassas apresentaram potencial, para serem utilizadas na produção de biocarvão, onde baixas razões de H/C e O/C foram encontradas. A casca de café apresentou maiores teores de lignina, extrativos, cinzas e carbono fixo, o que, certamente, contribuiu para que a mesma apresentasse maior estabilidade térmica. Com relação à análise de FTIR, observou-se a presença de bandas referentes aos grupos químicos recalcitrantes, como os carboxílicos e fenólicos nos espectros de todas as biomassas. O perfil dos termogramas da madeira de *C. citriodora* e de *E. urophylla* foram semelhantes entre si e diferentes da casca de café, que apresentou maior estabilidade térmica.

Palavras-chave: Biochar. Biomassa vegetal. Imobilização de carbono. Condicionador de solo. Carvão vegetal.

CHARACTERIZATION OF DIFFERENT PLANT BIOMASSES FOR THE PRODUCTION OF BIOCHARS

ABSTRACT

The use of biomass for the production of biochars is a reality. However, little is known about the structure and composition, especially upon the transformations occurred during the thermal treatment. These information are fundamental, given the immediate impact over the quality and applicability of the material produced. Therefore, this work aimed at analyzing different biomasses, characterizing them as potential for the production of biochars. Wood from *Eucalyptus urophylla* and *Corymbia citriodora*, as well as coffee peel, were used. The biomasses were ground and sieved, and subsequently stored under controlled temperature and humidity conditions. Posteriorly, the materials were characterized by means of chemical, elemental, immediate chemical, thermogravimetric and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyses. In general, all biomasses presented potential for use in the production of biochar, with low H/C and O/C ratios being found. Coffee peel presented the highest contents of lignin, extractives, ash and fixed carbon, which has certainly contributed for the same presenting higher thermal stability. Regarding the FTIR analysis, we verified the presence of bands related to the recalcitrant chemical groups, such as carboxylic and phenolic compounds in the spectrums of all biomasses. The thermogram profile of the *C. citriodora* and *E. urophylla* wood were similar between each other and different to the coffee peel, which presented higher thermal stability.

Keywords: Biochar. Plant biomass. Carbon immobilization. Soil conditioner. charcoal.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor florestal e agrícola e, conseqüentemente, produz grande volume de matérias - primas e resíduos em, praticamente, todas as suas regiões. Embora alguns produtores possuam planos de gerenciamento ambiental e o aproveitamento integrado de seus subprodutos, grande parte dos resíduos, ainda, é descartado de maneira inadequada, causando sérios prejuízos ao meio ambiente, tais como a contaminação dos solos e lençol freático.

Dentre os resíduos agrícolas, a casca de café, proveniente do beneficiamento do grão, pode ser destacada como matéria-prima com grande potencial, visto que é produzida em grande escala, no Brasil, maior produtor de café do mundo. Em 2015, o País colheu, aproximadamente, 43,23 milhões de sacas de 60 quilos do produto beneficiado (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2016) , sendo que a produção de resíduos do processamento do café pode chegar a 50% da colheita (ROCHA et al., 2006).

Com relação à exploração florestal, o setor brasileiro de árvores plantadas ocupa 7,74 milhões de hectares, o que corresponde a 0,9% do território nacional, sendo responsável por até 91% de toda madeira produzida para fins industriais. Desse total de área plantada, cerca de 71,9% corresponde a plantios de *Eucalyptus spp*, localizados, principalmente, nos Estados de Minas Gerais (25,2%), São Paulo (17,6%) e Mato Grosso do Sul (14,5%) (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ, 2015). Vários são os produtos que podem ser obtidos da exploração florestal, como: celulose, papel, madeira serrada, painéis, carvão vegetal e outros. No entanto muitos pesquisadores buscam o desenvolvimento de bioprodutos inovadores, que possam contribuir com a resolução dos problemas ambientais, energéticos e de demanda futura das populações por alimento, água e terra.

Neste cenário, novas tecnologias têm sido desenvolvidas com a finalidade de transformar a biomassa e seus resíduos em produtos de maior valor agregado. Pesquisas têm demonstrado que, com tratamento adequado, diferentes biomassas e resíduos podem ser utilizados como ferramenta para reter nutrientes nos solos (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002). Outra estratégia é a otimização do processo de tratamento térmico em procedimentos em que a biomassa é transformada em biocarvão ou *Biochar*, como em caldeiras e fornos industriais, reduzindo a emissão de gases e gerando estruturas específicas de biocarvão com propriedades interessantes para serem utilizados em solos amazônicos.

A motivação, para a transformação da biomassa em biocarvão, baseia-se em solos observados, na região Amazônica, denominados “Terras Pretas de Índio”. Tais solos apresentam alta fertilidade e conteúdo de carbono estável, em sua fração orgânica, o que é extremamente contrastante com os solos amazônicos adjacentes, que se caracterizam por apresentar baixa fertilidade e fortes limitações para produção agrícola (GLASER et al., 2001).

Investigações têm sido desenvolvidas (CHEN et al., 2015; ZENG et al., 2015; ZHAO et al., 2013) com o intuito de reproduzir materiais carbonáceos semelhantes aos encontrados nas terras pretas de índio. Porém, antes de reproduzi-los, é importante realizar uma seleção, pois cada biomassa possui composição diferenciada, reagindo, diferentemente, quando carbonizadas, sendo indispensável caracterizá-las, para modelar a sua estrutura e aplicabilidade, mediante diferentes condições do solo.

Madeiras de eucaliptos, provenientes ou não de resíduos, assim como a casca de café, não têm sido empregadas como biocarvão. Para que isso seja feito, é fundamental que suas propriedades sejam investigadas, assim como os seus comportamentos no solo. Assim, este trabalho teve como objetivo

caracterizar madeiras de eucalipto e cascas de café, de modo a avaliar seu potencial para produção de biocarvões.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria - prima

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas cascas de café (casca + polpa + pergaminho) da espécie *Coffea arabica*, obtidas por meio do processo de despulpamento via seca dos grãos de café e madeiras de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citrodora* com 7 anos de idade. As amostras das diferentes biomassas utilizadas foram obtidas da seguinte forma (TABELA 1):

Tabela 1 - Origem e espécie das biomassas utilizadas para realização do trabalho.

Material utilizado	Espécie	Empresa	Cidade
Casca de café	<i>Coffea Arabica</i>	Fazenda Limeira	Nepomuceno
Madeira	<i>Corymbia citrodora</i>	Vallourec Florestal Ltda.	Paraopeba
Madeira	<i>Eucalyptus urophylla</i>	Vallourec Florestal Ltda.	Paraopeba

Fonte: Do autor (2016).

2.2 Caracterização da matéria - prima

As propriedades físicas e químicas da matéria prima foram avaliadas segundo diretrizes normativas citadas a seguir.

2.2.1 Teor de extrativos

A quantificação do teor de extrativos totais foi realizada, utilizando-se a fração da biomassa retida entre as peneiras de 40-60 *mesh*, segundo a norma NBR 14853 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2010). Foi utilizado um extrator *soxhlet* e as amostras foram submetidas

a uma sequência de toluol-etanol (2:1, 5 horas), etanol (4 horas) e água quente (2 horas).

2.2.2 Teor de lignina

A determinação do teor de lignina insolúvel foi realizada mediante procedimento descrito na norma NBR 7989 (ABNT, 2010). Foram utilizadas amostras, aproximadamente 2 g a.s., livres de extrativos, cujo solvente utilizado foi o ácido sulfúrico (72%) mantido resfriado.

O teor de lignina solúvel foi determinado, por meio da espectrofotometria, sendo utilizada a equação descrita por Goldschimid (1971), conforme a Equação 1.

$$\%LI = \left((4,538 * \text{absorbância}(215\text{nm})) - \text{absorbância}(280) \right) * 1,11 \quad (1)$$

Em que: %LI é o percentual de lignina insolúvel (%).

O teor de lignina total foi considerado a soma das ligninas solúvel e insolúvel.

2.2.3 Teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi obtido por diferença em relação aos demais constituintes químicos e minerais.

2.2.4 Análise química imediata

Na análise química imediata, foram quantificados os teores de materiais voláteis e cinzas e, por diferença, o carbono fixo, utilizando-se a fração da

biomassa retida entre as peneiras de 40-60 *mesh*, segundo as diretrizes da norma NBR 8112 (ABNT, 1986).

2.2.5 Análise elementar

Na análise elementar, foram quantificados os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e, por diferença, o teor de oxigênio. A análise foi realizada, no analisador universal da marca Elementar, modelo *Vario Micro Club*, utilizando amostras retidas entre as peneiras de 200-260 *mesh*.

2.2.6 Análise termogravimétrica-TGA

O comportamento e a estabilidade térmica das biomassas foram investigados por TGA em um analisador Shimadzu-DTG 60 H. As varreduras foram realizadas entre as temperaturas de 25 e 900°C com taxa de 10°C min⁻¹ sob atmosfera inerte de N₂ e fluxo de 50 mL.min⁻¹.

2.2.7 Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Realizou-se a análise espectroscópica vibracional, na região do infravermelho, a fim de identificar a presença de grupos funcionais. Os espectros, na região do infravermelho dos biocarvões, foram obtidos em um espectrofotômetro Digilab série Excalibur, utilizando pastilhas de KBr (resolução de 4 cm⁻¹ com 8 acumulações). Foram utilizados, aproximadamente, 3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr.

2.3 Análise estatística

Todos os resultados obtidos, provenientes das análises de caracterização das biomassas, foram submetidos à análise de variância (ANOVA). No caso de efeitos significativos mostrados na ANOVA, foram efetuadas comparações de médias por teste de Tukey ($\alpha=5\%$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização química das biomassas

Os principais componentes químicos dos materiais encontram-se na Tabela 2. De forma geral, a casca de café apresentou maior teor de extrativos, lignina total e cinzas.

Tabela 2 - Médias dos principais componentes químicos da casca de café e da madeira de *C. citriodora* e *E. urophylla*.

Análise química	Biomassa (%), em base seca		
	Casca de café	<i>Corymbia citriodora</i>	<i>Eucalyptus urophylla</i>
Extrativos	47,38 C ^{(0,16)*}	14,09 B ^(2,19)	12,30 A ^(0,48)
Lignina Total	29,55 C ^(1,36)	24,10 A ^(1,29)	27,48 B ^(2,49)
Holocelulose	15,32 A ^(2,44)	61,63 C ^(0,34)	59,81 B ^(1,01)
Cinzas	7,75 C ^(0,59)	0,19 A ^(6,08)	0,41 B ^(5,86)

Valores seguidos da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey ($\alpha=0,05$);

*Valores do coeficiente de variação amostral (%).

Protásio et al. (2012) avaliaram resíduos de milho, café, arroz, cana e maravalhas de eucalipto, cedro e pinus, para geração de bioenergia e observaram que, geralmente, os resíduos agrícolas tendem a apresentar maior teor de extrativos e lignina, enquanto as biomassas florestais (maravalhas) tendem a apresentar valores muito inferiores de cinzas, o que está de acordo com o encontrado neste trabalho (TABELA 2).

O teor de cinzas está relacionado com a presença de quantidades e de qualidades diferentes de minerais presentes na biomassa, assim minerais como cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio, entre outros, fazem aumentar o teor de cinzas (VALE et al., 2007).

A madeira de *C. citriodora* e *E. urophylla* apresentaram baixo teor de cinzas, sendo 0,19% e 0,41%, respectivamente, já a casca de café apresentou

elevado teor de cinza (7,75%) (TABELA 2), que pode ser proveniente da adubação, não só de potássio e fósforo, mas do cálcio usado como corretivo.

Neves et al. (2011) avaliaram o potencial de materiais lignocelulósicos, para produção de carvão vegetal, encontrando valores de cinzas variando de 0,15 a 0,25%. Por outro lado, Protásio et al. (2012), avaliando o teor de cinzas da casca e pergaminho do café, colheita do milho e casca de arroz, encontraram valores variando de 4,92 a 16,78%.

Com relação aos teores de holocelulose, observa-se que a casca de café foi a que apresentou o menor teor (15,32%), seguido do *Eucalyptus urophylla* (59,81%) e *Corymbia citriodora* (61,63%) (TABELA 2).

Verifica-se que a holocelulose é formada pelas hemiceluloses e celulosas e, segundo Raveendran, Ganesh e Khilar (1996), as celulosas produzem cerca de 24% de carvão (base madeira) enquanto as hemiceluloses produzem 12% de carvão e materiais voláteis. Porém, quando se pensa em rendimento de carvão, a lignina corresponde ao principal componente de interesse, pela sua grande estabilidade térmica, podendo ser responsável por até 55% da produção de carvão.

Brito e Barrichelo (1977) estudaram madeiras, para a produção de carvão, encontrando correlações positivas entre o teor de lignina, rendimento gravimétrico e teor de carbono fixo, porém negativas para os teores de materiais voláteis e cinzas. Segundo os mesmos autores, os maiores teores de carbono fixo nos carvões produzidos, a partir de biomassas mais lignificadas, são em decorrência do fato da lignina possuir cerca de 65% de carbono elementar (C) em sua composição contra 45% de C que ocorre, normalmente, na celulose e hemicelulose.

Couto (2014), estudando as propriedades anatômicas, físicas e químicas da madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, relatou valores de lignina total, variando de 24,87 a 27,08% para *Corymbia citriodora* e de 28,51 a

34,45% para *Eucalyptus urophylla*, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho.

Protásio et al. (2012), estudando resíduos do processamento do café, relataram teor de lignina médio de 31,03%, semelhante ao encontrado neste trabalho. Observa-se, ainda, (TABELA 2), que todos os coeficientes de variação, encontrados para a análise química, foram menores que 6%, o que pode ser considerado como baixo.

Na Tabela 3, encontram-se os teores médios obtidos pela análise química elementar das biomassas avaliadas.

Tabela 3 - Valores médios da análise elementar da casca de café e da madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*.

Análise elementar	Biomassa (%), em base seca		
	Casca de café	<i>Corymbia citriodora</i>	<i>Eucalyptus urophylla</i>
Carbono	43,79 A ^{(1,66)*}	46,59 B ^(2,50)	49,17 C ^(1,34)
Hidrogênio	5,64 A ^(1,72)	5,67 A ^(3,65)	5,97 A ^(1,38)
Nitrogênio	2,74 B ^(0,21)	0,48 A ^(5,60)	0,66 A ^(4,65)
Enxofre	0,14 B ^(4,75)	0,02 A ^(27,45)	0,01 A ^(48,31)
Oxigênio	47,69 B ^(1,72)	47,24 B ^(3,00)	44,20 A ^(1,32)
H/C	0,13 B ^(0,69)	0,12 A ^(1,90)	0,12 A ^(2,68)
O/C	1,09 B ^(3,35)	1,01 B ^(5,56)	0,90 A ^(2,64)

C: carbono; H: hidrogênio; O: oxigênio; Valores seguidos da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey ($\alpha=0,05$); *Valores do coeficiente de variação amostral (%).

De forma geral, as madeiras de *C. citriodora* e *E. urophylla* apresentaram os maiores teores de carbono, quando comparados à casca de café, sendo o maior valor encontrado para a madeira de *Eucalyptus urophylla* (TABELA 3). Os teores de oxigênio de *C. citriodora* e *E. urophylla* estão próximos aos determinados para a casca de café. Observa-se, ainda, que o teor de hidrogênio foi, estatisticamente, igual para todas as biomassas avaliadas e que *C. citriodora* e *E. urophylla* apresentaram percentuais bem menores de nitrogênio e enxofre (TABELA 3).

Santos et al. (2012) estudaram a massa de carbono contida em clones de *Eucalyptus*, encontrando teor de carbono elementar variando de 45,81 a 48,59%. Couto et al. (2013), objetivando a seleção de materiais genéticos, observaram teores de carbono variando de 47,65 a 50,30% e teores elementares de hidrogênio e oxigênio variando de 6,16 a 6,44% e 43,16 a 45,84%, respectivamente. As concentrações elementares observadas, neste estudo, estão de acordo com as concentrações elementares encontradas em outros estudos (BRUM, 2007; PAULA et al., 2011; SEYE; CORTEZ; GÓMEZ, 2003).

Observando a Tabela 3, nota-se que a casca de café e a madeira *C. citriodora* e *E. urophylla* apresentaram baixas relações de H/C e O/C. De acordo com Zheng et al. (2013), baixas relações de H/C e O/C indicam a presença de estruturas aromáticas e mais resistentes decomposição no solo.

Alguns autores (ANGIN, 2013; LEE et al., 2013; ZHENG et al., 2013) afirmam, ainda, que, quando a biomassa passa por tratamento térmico, tende a se tornar mais carbonácea e, em consequência da degradação térmica das hemiceluloses, perde parte dos seus componentes oxigenados e aromatizados. Dessa forma, as razões elementares H/C e O/C tendem a diminuir, com o aumento da temperatura de pirólise, tornando o material mais resistente à degradação.

Na Tabela 4, encontram-se os valores médios de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo das biomassas.

Tabela 4 - Valores médios da análise química imediata das biomassas utilizadas na produção dos biocarvões.

Análise química imediata	Biomassa (%), em base seca		
	Casca de café	<i>Corymbia citriodora</i>	<i>Eucalyptus urophylla</i>

Materiais voláteis	70,02 A ^{(1,07)*}	80,10 B ^(0,53)	83,35 C ^(0,22)
Teor de Cinzas	7,86 C ^(1,59)	0,19 B ^(2,24)	0,39 A ^(1,22)
Teor de carbono fixo	22,12 C ^(2,90)	19,51 B ^(2,19)	16,46 A ^(1,31)

Valores seguidos da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey ($\alpha=0,05$);

*Valores do coeficiente de variação amostral (%).

De modo geral, a casca de café apresentou maior teor de cinzas e carbono fixo, seguido da madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla* (TABELA 4). Certamente, a presença de grandes quantidades de minerais presentes na casca de café contribuiu para a maximização do seu teor de cinzas. Na literatura são relatados teores de cinzas, variando de 9 a 13,86%, para a casca de café e de 0,17 a 0,34%, para madeiras de *Eucalyptus* (ARANTES et al., 2008; PROTÁSIO et al., 2012; TRUGILHO; LIMA; MORI, 2003; VALE et al., 2007), concordando com o valores encontrados neste trabalho.

O carbono fixo é a medida da porção do material que não constitui material volátil, umidade ou cinzas. Portanto é o elemento, na sua forma mais resistente, que permanece no biocarvão após a pirólise. Essa porção dos materiais é organizada, em cadeias aromáticas, que compõem os produtos da pirólise (AMONETTE; JOSEPH, 2009) e está, indiretamente, relacionada com os teores de materiais voláteis e de cinzas, o que explica o maior teor para a casca de café (TABELA 4).

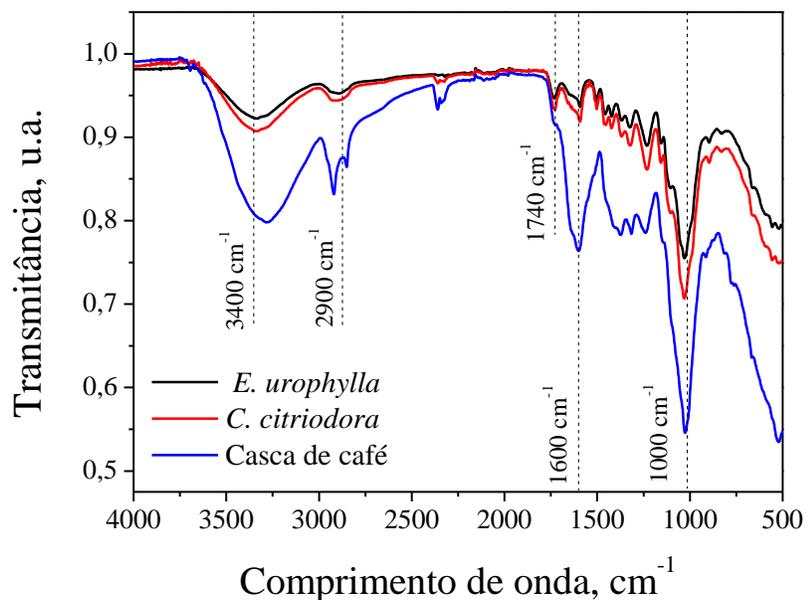
Vale et al. (2007) estudaram o potencial energético da casca de café e relataram teor de materiais voláteis semelhante ao encontrado neste trabalho (75,73%) e teor de carbono fixo inferior (10,31%).

Paula et al. (2011) estudaram o pergaminho do café e serragens de madeiras de *Eucalyptus* sp. e relataram teor de carbono fixo médio de 19,90 e 21,03%, respectivamente e teor de materiais voláteis de 79,14 e 78,89%, respectivamente.

3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros resultantes da análise de espectroscopia no infravermelho, transformada de Fourier (ou *Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy*–FTIR), mostram informações sobre grupos químicos presentes nos constituintes básicos da biomassa (FIGURA 1).

Figura 1 - Espectros na região do infravermelho da casca de café e das madeiras de *Eucalyptus urophylla* e de *Corymbia citriodora*.



Fonte: Do autor (2016)

Os espectros de FTIR da casca de café, da madeira de *Corymbia citriodora* e de *Eucalyptus urophylla* (FIGURA 1) mostram uma banda larga, em torno de 3400 cm⁻¹, que corresponde à presença de grupos hidroxilas. A banda, em 2900 cm⁻¹, presente em ambos os espectros, é referente ao estiramento C-H de vibração em celulose e hemiceluloses (CASTRO, 2003).

De acordo com a Figura 1, a banda em 1740 cm^{-1} mostrada, nos espectros da madeira de *C. citriodora* e *E. urophylla*, corresponde a estiramentos axial de C=O de grupo carbonila (IBRAHIM et al., 2010). Enquanto, no espectro da casca de café, a banda em 1600 cm^{-1} aparece com maior intensidade e está relacionada à ligação de C = C de grupos aromáticos (COUTO et al., 2012). Fato que corrobora com resultados encontrados na Tabela 1, onde foi relatado maior teor de lignina, para a casca de café, o que, certamente, influenciou na intensidade das bandas observadas na Figura 1.

Segundo Hergert (1971), as bandas em 1512 e 1431 cm^{-1} (FIGURA 1) estão relacionadas às vibrações do anel aromático de ligninas e são específicas de anéis do tipo guaiacílicos. Os sinais entre 1320 e 1330 cm^{-1} se referem a vibrações do anel guaiacil-siringílico e as bandas entre 1250 e 1270 cm^{-1} a anéis guaiacílicos (ABREU; OERTEL, 1999). Nos espectros de *C. citriodora* e *E. urophylla*, as bandas na região entre 1500 - 1250 cm^{-1} não são bem definidas. Isso ocorre porque esta é uma região de impressão digital e sobreposições de bandas de diferentes grupos podem estar ocorrendo.

Próximo a 900 cm^{-1} , no espectro de *C. citriodora* e *E. urophylla* (FIGURA 1), observa-se o aparecimento de uma banda, com baixa intensidade, que está relacionada à celulose. As bandas observadas abaixo de 1000 cm^{-1} são, geralmente, associadas à absorção de grupos hidroxílicos da celulose (CASTRO, 2003).

3.3 Análise termogravimétrica

Segundo Gani e Naruse (2007), a volatilização da biomassa e consequente degradação térmica estão, intimamente, relacionadas à sua composição química, principalmente, aos teores de celulose e lignina. Os

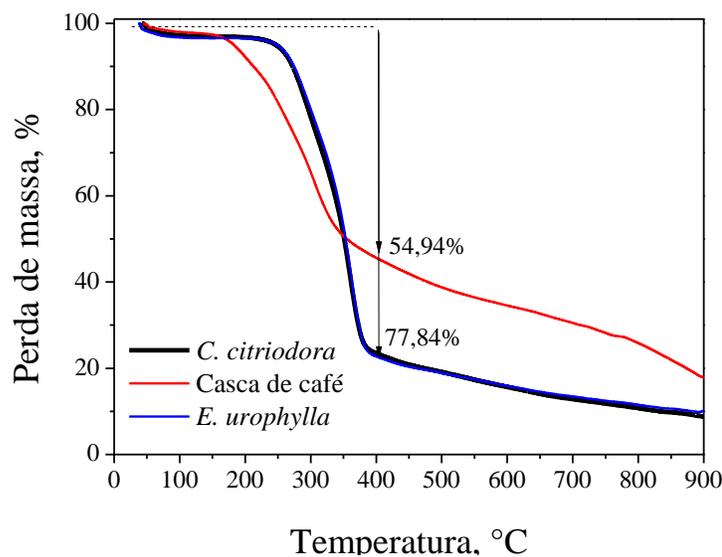
termogramas, apresentados na Figura 2, fornecem informações sobre estabilidade térmica e composição das biomassas analisadas.

Todos os materiais apresentaram, praticamente, três zonas de perda de massa. A primeira e menor perda de massa, a uma temperatura próxima de 100°C, é geralmente, atribuída à perda de água. A segunda região entre 250-350°C, é referente à degradação das hemiceluloses e parte da celulose e uma terceira região entre 350 e 500°C, é referente à degradação da celulose e lignina, como relatado por Ouajai e Shanks (2005).

Pelos termogramas é possível observar que a madeira de *C. citriodora* e *E. urophylla* apresentam estabilidade térmica semelhante e menor que da casca de café. A casca de café apresentou 54,94% de perda de massa a 400°C, enquanto *C. citriodora* e *E. urophylla*, 77,84 %. Este resultado pode ser atribuído à maior porcentagem de lignina e carbono fixo presente na casca de café (TABELAS 1 e 3), pois, de acordo com Shafizadeh (1985), entre os conteúdos moleculares, a lignina é a que apresenta maior peso molecular e maior estabilidade térmica pelas ligações carbono-carbono entre as unidades monoméricas de fenil-propano.

A partir de 400°C, a perda de massa observada, nos termogramas da Figura 2, aparece de forma contínua e fraca. Para a casca de café, observa-se perda mais expressiva de massa que pode ser atribuída à liberação de minerais e sais que são muito comuns nesse material, como relatado por Cimo et al. (2014) e Conz (2015).

Figura 2 - Perda de massa em função da temperatura da casca de café e das madeiras de *Corymbia Corymbia* e *Eucalyptus urophylla*.



Fonte: Do autor (2016)

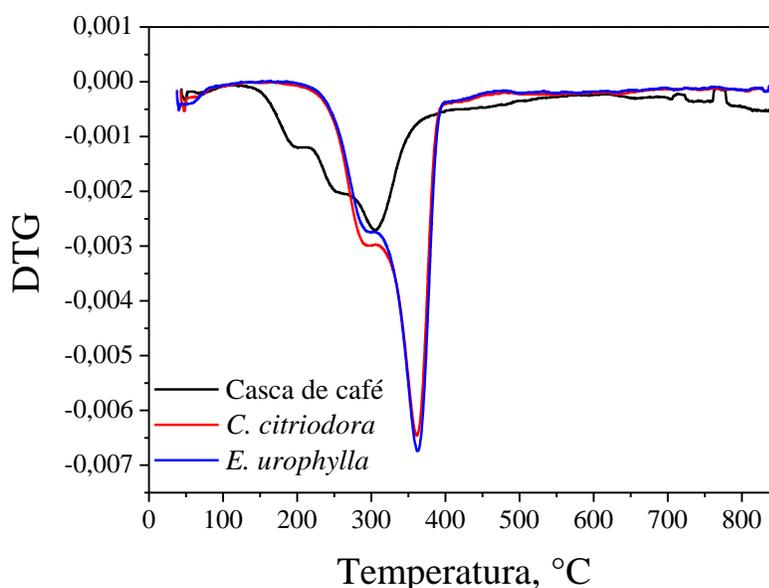
Observa-se, também, que as madeiras de *Eucalyptus urophylla* e de *Corymbia citriodora* (FIGURA 2) apresentaram maior perda de massa entre a 250 e 350°C (segunda zona de perda de massa) atribuída à grande porcentagem de holocelulose presente nestes materiais (TABELA 2).

Os perfis dos termogramas de biomassas agrícolas e florestais são descritos por Brand (2010), pois, segundo este autor, biomassa com alto conteúdo de carbono fixo e baixo teor de materiais voláteis tende a queimar lentamente, porque o carbono fixo representa a fração do combustível que queima em estado sólido. Resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho, também, foram encontrados por Protásio et al. (2013), ao avaliarem o perfil de degradação térmica de briquetes produzidos, a partir de resíduos de

eucaliptos e do processamento do café. Os autores observaram que a casca de café apresentou maior teor de carbono fixo, lignina e maior estabilidade térmica.

A Figura 3 auxilia a compreensão de como ocorre a perda de massa (FIGURA 2), relacionando-a com a perda dos principais componentes presentes na biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), pois a intensidade dos picos associados com cada componente reflete a magnitude de seu conteúdo na biomassa (CARRIER et al., 2011; NANDA et al., 2012).

Figura 3 - Curva DTG da casca de café e das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*.



Fonte: Do autor (2016)

Como mostrado na Figura 3, observa-se que *C. citriodora* e *E. urophylla* apresentam pico com maior intensidade entre 180 e 400°C evidenciando maior perda de massa nessa temperatura, como já relatado na Figura 2, provavelmente, relacionada à perda de hemicelulose e celulose (CONZ, 2015). As

hemiceluloses são os componentes menos estáveis termicamente, sendo comumente degradadas entre 180 e 350°C (KIM et al., 2006), já a celulose sofre degradação entre 305 e 375°C (SHAFIZADEH, 1985) e a lignina entre 250 e 500° C (KIM et al., 2006; SHAFIZADEH, 1985).

4 CONCLUSÃO

A casca de café e a madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla* apresentaram baixas relações de H/C e O/C indicando a presença de estruturas aromáticas e mais resistentes à decomposição no solo. A casca de café apresentou maiores teores de lignina, extrativos, cinzas e carbono fixo, o que contribuiu para que a mesma apresentasse maior estabilidade térmica, ou seja, maior resistência à degradação. Os espectros de todas as biomassas apresentaram picos referentes aos grupos químicos recalcitrantes, como os carboxílicos e fenólicos. Os termogramas da madeira *C. citriodora* e *E. urophylla* são semelhantes, diferenciando-se do termograma da casca de café, que apresentou maior estabilidade térmica.

De modo geral, a casca de café e as madeiras *C. citriodora* e *E. urophylla* são potenciais, para produção de biocarvão, no entanto o uso da casca de café, para produção de biocarvões, é mais promissor por suas características físicas, químicas e térmicas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de Paullinia rubiginosa. **Cerne**, Viçosa, MG, v. 5, n. 1, p. 52-60, 1999.
- 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.
- ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on *biochar* obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 128, p. 593-587, Jan. 2013.
- ARANTES, M. D. C. et al. Gaseificação de materiais lignocelulósicos para geração de energia elétrica. **Ciencia Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 4, p. 525-533, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 5 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010. 3 p.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I., densidade e teor de lignina da madeira. **IPEF**, Piracicaba, v. 14, n. 14, p. 9-20, 1977.
- BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.
- BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 138 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
- CARRIER, M. et al. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 90, n. 1, p. 18-26, 2011.

CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

CHEN, D. et al. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. **Fuel**, London, v. 148, p. 79-86, May 2015.

CIMO, G. et al. Effect of heating time and temperature on the chemical characteristics of *biochar* from poultry manure. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 62, n. 8, p. 1912-1918, 2014.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Indicador agropecuário**: fechamento de edição. Brasília, 2016. 100 p.

CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. 132 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2015.

COUTO, A. M. **Influência das propriedades anatômicas, químicas e físicas da madeira de *Eucalyptus Corymbia* na qualidade do carvão para uso siderúrgico**. 2014. 173 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

COUTO, A. M. et al. Multivariate analysis applied to evaluation of Eucalyptus clones for bioenergy production. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 4, p. 525-533, 2013.

COUTO, G. M. et al. Use of sawdust eucalyptus sp. in the preparation of activated carbons. **Ciências e Agrotecnologia**, Lavras, v. 36, n. 1, p. 69-77, jan./fev. 2012.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 649-661, 2007.

GLASER, B. et al. The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, Berlin, v. 88, n. 1, p. 37-41, 2001.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a review.

Biology and Fertility of Soils, Berlin, v. 35, n. 4, p. 219-230, 2002.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley Interprice, 1971. p. 241-298.

HERGERT, H. L. **Lignins: occurrence, formation, structure and reations**. New York: J. Wiley, 1971. 297 p.

IBRAHIM, N. A. et al. Effect of fiber treatment on mechanical properties of kenaf fiber-ecoflex composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 29, n. 14, p. 2192-2198, July 2010.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Anuário estatístico da IBÁ: ano base 2015**. Brasília, DF, 2015. 80 p.

KIM, H. S. et al. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 451, n. 1/2, p. 181-188, 2006.

LEE, Y. et al. Comparison of *biochar* properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 148, p. 196-201, Nov. 2013.

NANDA, S. et al. 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.

NEVES, T. A. et al. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, 2011. Disponível em: <<http://www.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/275/231>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

PAULA, L. E. R. E. et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

PROTÁSIO, T. de P. et al. Correlações canônicas entre as características químicas e energéticas de resíduos lignocelulósicos. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 3, p. 433-439, 2012.

PROTÁSIO, T. D. P. et al. Thermal decomposition of torrefied and carbonized briquettes of residues from coffee grain processing. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 37, n. 3, p. 221-228, maio/jun. 2013.

OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 89, n. 2, p. 327-335, Aug. 2005.

ROCHA, F. C. et al. Casca de café em dietas para vacas em lactação: consumo, digestibilidade, produção e composição de leite. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 35, p. 2163-2171, 2006.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, London, v. 75, n. 8, p. 987-998, Jan. 1996.

SANTOS, L. C. et al. Propriedades da madeira e estimativas de massa, carbono e energia de clones de Eucalyptus plantados em diferentes locais. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 36, n. 5, p. 971-980, 2012.

SHAFIZADEH, F. Pyrolytic reactions and products of biomass. In: _____. **Fundamentals of Biomass thermochemical conversion**. London: Elsevier, 1985. p. 183-217.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **Energia no Meio Rural**, Campinas, ano 3, 2003. Disponível em:
<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200022&script=sci_arttext>. Acesso em: 19 out. 2009.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A. Correlação canônica das características químicas e físicas da madeira de clones de Eucalyptus grandis e Eucalyptus saligna. **Cerne**, Lavras, v. 9, n. 1, p. 81-91, 2003.

VALE, A. T. do et al. Characterization of biomass energy and carbonization of coffee grains (*Coffea arabica*, L) and (*Cedrelinga catenaeformis*), duke wood residues. **Cerne**, Lavras, v. 13, p. 416-420, 2007.

ZENG, K. et al. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. **Bioresource Technology**, Essex, v. 182, p. 114-119, Feb. 2015.

ZHAO, L. et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 256/257, p. 1-9, July 2013.

ZHENG, H. et al. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. **Bioresource Technology**, Essex, v. 130, p. 463-471, 2013.

CAPITULO 3 CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES DE BIOMASSA DE CASCA DE CAFÉ E DE MADEIRAS DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO

RESUMO

Os biocarvões são materiais carbonáceos altamente resistentes à decomposição, gerados a partir do tratamento térmico da biomassa de diversas origens. Eles vêm sendo vistos como opção sustentável, para imobilização de carbono e melhorias da qualidade dos solos, porém suas propriedades físicas e químicas, bem como sua resposta no solo são muito dependentes do tipo de matéria-prima e dos parâmetros de produção. Desta forma, este trabalho objetivou caracterizar e comparar as propriedades e estruturas dos biocarvões produzidos, bem como analisar a influência do tipo de biomassa e temperatura de carbonização sobre as mesmas. Para tanto, foram produzidos biocarvões de casca de café e de madeira de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* em quatro temperaturas de carbonização (350, 450, 550 e 900°C). Todos os biocarvões foram avaliados, quanto aos seus rendimentos, química imediata, teor de nutrientes, condutividade elétrica, pH e capacidade de troca de cátions, além de avaliação termogravimétrica (TGA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). De modo geral, as propriedades e estruturas dos biocarvões foram influenciadas pelo tipo de biomassa e temperatura de carbonização. Os termogramas revelaram que o aumento da temperatura de carbonização promoveu estabilização térmica dos materiais, além disso, os espectros de FTIR mostraram picos referentes aos grupos carboxílicos e fenólicos, responsáveis pela recalcitrância do material no solo. De acordo com as fotomicrografias, a temperatura, também, foi responsável pelo aumento da porosidade dos biocarvões. Tanto os biocarvões de *C. citriodora* e *E. urophylla*, como os da casca de café, apresentaram potencial de utilização. No entanto os biocarvões de casca de café se mostram mais promissores, pela sua estrutura e características físicas, químicas e térmicas.

Palavras-chave: Biochar. Biomassa vegetal. Imobilização de carbono. Pirólise. Condicionador de solos.

CHARACTERIZATION OF BIOCHARS OF COFFEE PEEL AND EUCALYPT WOOD BIOMASS IN FUNCTION OF CARBONIZATION TEMPERATURE

ABSTRACT

Biochars are carbonaceous materials, highly resistant to decomposition, generated by the thermal treatment of biomasses of many origins. They have been seen as a sustainable option for immobilizing carbon and improving soil quality. However, its physical and chemical properties, as well as its response in the soil, are very dependent of the type of raw matter and production parameters used. Thus, this work aimed at characterizing and comparing the properties and structures of the biochars produced, in addition to analyzing the influence of the type of carbonization. For this, biochars were produced from coffee peel and *Eucalyptus urophylla* and *Corymbia citriodora* wood, in four carbonization temperatures (350, 450, 550 and 900°C). All biochars were evaluated regarding yield, immediate chemistry, nutrient content, electric conductivity, pH and cation exchange capacity, in addition to undergoing thermogravimetric analysis (TGA), Fournier Transport Infrared Spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). In general, the properties and structures of the biochars were influenced by the type of biomass and carbonization temperature. The thermograms revealed that the increase in carbonization temperature promoted thermal stabilization of the materials. In addition, the FTIR spectrums showed spikes related to carboxylic and phenolic groups, responsible for the increase in porosity of the biochars. All biochars presented potential for use. However, the biochars produced with coffee peel were more promising, due to its structure and physical, chemical and thermal characteristics.

Keywords: Biochar. Plant biomass. Carbon immobilization. Pyrolysis. Soil conditioner.

1 INTRODUÇÃO

Os biocarvões (*Biochar*) são materiais carbonáceos obtidos por meio de processo físico-químico (pirólise), em que a biomassa é aquecida, em temperaturas acima de 350°C, na ausência ou presença controlada de oxigênio; diferencia-se do carvão vegetal em sua aplicação, uma vez que são destinados a usos agrícolas (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

As propriedades desejáveis dos biocarvões são baseadas na sua aplicabilidade na agricultura, onde a escolha da matéria - prima e do processo de carbonização deve ser direcionada, para que os biocarvões apresentem alto teor de nutrientes e carbono fixo, presença de grupos químicos recalcitrantes, elevada estabilidade térmica, porosidade, capacidade de troca catiônica e condutividade elétrica (MADARI, 2010).

Os biocarvões devem ser materiais estáveis, altamente resistentes à decomposição, para que possam contribuir para a imobilização de carbono e redução das emissões de gases de efeito estufa. Além disso, a presença de estruturas degradadas como grupos carboxílicos e fenólicos vem sendo ligada a uma alta capacidade de troca de cátions, o que tem grande importância, pois reflete a capacidade do solo em reter os nutrientes, na forma de cátions disponíveis, para as plantas (NOVOTNY et al., 2009). Se o material apresenta porosidade adequada, pode contribuir para a retenção de água e, se o pH, também, o for, o biocarvão pode promover a atividade e aumentar a diversidade biológica do solo, servindo de abrigos para fungos e outros organismos benéficos (CHO et al., 2015).

Uma das vertentes de pesquisas do uso de biocarvões é inspirada em solos antropogênicos encontrados na região Amazônica, as Terras Pretas de Índio (TPI's). Estes solos apresentam elevada fertilidade e quantidade de *Black Carbon* em sua estrutura, diferentemente, dos solos adjacentes que se

caracterizam por serem pobres e intemperizados. Acredita-se que altas quantidades de *Black Carbon*, encontradas nesses solos Amazônicos, sejam as responsáveis pela preservação da matéria orgânica e manutenção da fertilidade por longos períodos, mesmo em condições tropicais de elevadas temperaturas e precipitação (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002).

Basicamente qualquer tipo de biomassa pode ser utilizado para a produção de biocarvão. Entretanto pelas diferenças existentes na composição química (teores de lignina, extrativos, celuloses e hemiceluloses), bem como nas condições de pirólise, diferentes biocarvões podem ser obtidos, com variações em suas características físicas e químicas, tais como porosidade, superfície específica, pH, capacidade de troca iônica, recalcitrância, dentre outras. Essas diferenças refletem nas respostas agronômicas e ambientais, quando o biocarvão é aplicado no solo. Deste modo, é importante identificar a influência do tipo de biomassa e das condições de produção sobre as propriedades dos biocarvões, de modo que seja possível traçar estratégias de produção, para que apresentem propriedades semelhantes aos materiais encontrados em solos antropogênicos. Assim, este trabalho objetivou caracterizar, comparar e analisar a influência do tipo de biomassa e das condições de produção sobre as propriedades e estruturas dos biocarvões produzidos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria - prima

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas cascas de café (casca + polpa + pergaminho) da espécie *Coffea arabica*, obtidas por meio do processo de despolpamento via seca dos grãos de café e madeiras de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citrodora* de 7 anos de idade. As amostras das diferentes biomassas utilizadas foram obtidas de acordo com informações apresentadas na Tabela 1.

Tabela 5 - Origem das biomassas utilizadas para produção dos biocarvões.

Material utilizado	Espécie	Empresa	Cidade
Casca de café	<i>Coffea arabica</i>	Fazenda Limeira	Nepomuceno
Madeira	<i>Corymbia citrodora</i>	Vallourec Florestal Ltda.	Paraopeba
Madeira	<i>Eucalyptus urophylla</i>	Vallourec Florestal Ltda.	Paraopeba

Fonte: Do autor (2016)

2.2 Preparação dos biocarvões

A produção dos biocarvões foi realizada em forno elétrico adaptado com sistema de recuperação de gases. As biomassas foram previamente secas em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por, aproximadamente, 24 horas e pesadas para obtenção da massa seca. Posteriormente, cerca de dois quilos de cada tipo de material foram submetidos à temperatura inicial de 100°C e temperaturas finais de carbonização de 350, 450, 550, 900°C , permanecendo 30 minutos na temperatura final. A taxa de aquecimento adotada foi de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3 Balanço de massa

Após serem retirados do forno, os biocarvões foram pesados em balança semianalítica, para obtenção da massa seca. O rendimento gravimétrico (RGC) foi expresso pela relação entre a massa do biocarvão e a massa de biomassa seca (Equação 1). O rendimento gravimétrico, em licor pirolenhoso (RGLP), expressa a relação entre a massa do líquido condensado e a massa de biomassa (Equação 2). O rendimento gravimétrico em gases não condensáveis foi obtido pela subtração dos rendimentos em massa do biocarvão e gás condensado, de um total de 100% (Equação 3).

$$RGC = \frac{MC}{MMS} * 100 \quad (1)$$

$$RGLP = \frac{MGC}{MMS} * 100 \quad (2)$$

$$RGNC = 100 - (RGC + RGLP) \quad (3)$$

Onde RGC é o rendimento gravimétrico de biocarvão com relação à base seca (%); MC é a massa de biocarvão com relação à base seca (g); MMS é a massa de biomassa seca (g); RGLP é o rendimento gravimétrico em licor pirolenhoso com relação à base seca (%); MGC é a massa do gás condensável com relação à base seca (g) e o RGNC é o rendimento gravimétrico em gases não condensáveis (%).

2.4 Caracterização do biocarvão

As propriedades físicas e químicas dos biocarvões foram avaliadas segundo diretrizes normativas citadas a seguir.

2.4.1 Análise da química imediata

A análise química imediata foi realizada conforme a Norma 8112 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT 1986). Por meio desta análise, determinaram-se os teores de materiais voláteis e de cinzas e, por diferença, o teor de carbono fixo do material.

2.4.2 Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica (C.E.)

As análises de potencial hidrogeniônico (pH) e de condutividade elétrica (C.E.) foram determinadas, segundo a metodologia proposta por Rajkovich et al. (2011), em que 1 g absolutamente seca (a.s.) de biocarvão foi pesado em frascos de plástico e adicionados 20 mL de água deionizada. A mistura foi agitada em mesa agitadora orbital por 1,5 h. Após agitação, foi utilizado um pHmetro previamente calibrado, com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0, para determinar os valores de pH das amostras.

As amostras foram deixadas em repouso e, após 12 h, foi determinada a condutividade elétrica com o auxílio de um condutímetro previamente calibrado com solução padrão de C.E. igual a 1,4 mS/cm.

2.4.3 Capacidade de troca cátions (CTC)

Para a determinação da CTC, 0,5 g absolutamente seca de amostra na granulometria de 270 mesh, foram colocados em um Erlenmeyer com capacidade para 250 mL, no qual foram adicionados 100 mL de HCl 0,5 M. A mistura foi agitada por 30 min e, em seguida, filtrada em sistema de vácuo e lavada com água destilada por 10 vezes até completar o volume de 300 mL, sendo descartado posteriormente. Sobre o material retido no filtro foram

adicionados 100 mL de solução de acetato de cálcio (CaOAc, 0,5 mol L⁻¹, pH igual a 7) em porções de 10 mL.

Novamente foram realizadas sucessivas lavagens do material retido com água destilada até completar o volume de 300 mL. A solução final foi titulada com NaOH (0,1 M), incluindo o tratamento branco, em que não foi adicionada amostra. A CTC foi calculada por meio da eq. (4):

$$CTC\left(\frac{mmolc}{kg}\right) = \frac{(V_a - V_b) \times 0,1 \times 1000}{m(g)} \quad (4)$$

Em que V_a = Volume de NaOH utilizado para neutralizar a amostra (mL); V_b = volume de NaOH utilizado para neutralizar o branco (mL); m = massa de amostra (g).

2.4.4 Teor de nutrientes

A análise do teor de nutrientes foi realizada, segundo a metodologia de digestão nitroperclórica, proposta por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997).

Pesou-se 0,5g da amostra no tubo de digestão e foram adicionados 6 mL da mistura de ácido nítrico (HNO₃) e ácido perclórico (HClO₄) na proporção de 2:1 (v/v). Em seguida, as amostras foram digeridas em um bloco digestor, aumentando, gradativamente, a temperatura até atingir 210°C. As amostras foram, então, mantidas nesta temperatura até o volume ser reduzido a, aproximadamente, 5 mL (cerca de 6 horas). Após o resfriamento das amostras, foram adicionados, aproximadamente, 15 mL de água destilada e o volume final foi pesado.

Os teores de nutrientes foram determinados, conforme métodos descritos por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997), por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica, espectrômetro de UV- visível a 420 nm e

fotômetro de chama. Os teores de macronutrientes foram expressos em g kg^{-1} e os de micronutrientes em mg kg^{-1}

2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os biocarvões foram avaliados, quanto à morfologia de sua estrutura microscópica, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP e empregando tensão de 25kV. As amostras foram cortadas transversalmente e colocadas sobre suportes de alumínio cobertos com fita de carbono dupla face e, em seguida, levadas ao Sputtering, para o banho de ouro, que possibilitou aumento da condutividade das amostras e, conseqüentemente, sua melhor visualização.

2.4.6 Análise termogravimétrica

O comportamento e a estabilidade térmica dos biocarvões foram investigados por análise termogravimétrica (TGA), em um analisador Shimadzu-DTG 60 H. As varreduras foram realizadas entre as temperaturas de 25 e 900°C com taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera inerte de N_2 e fluxo de 50 mL.min^{-1} .

2.4.7 Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Realizou-se a análise espectroscópica vibracional, na região do infravermelho, a fim de identificar a presença de grupos funcionais e possíveis alterações em virtude do aumento da temperatura durante o processo de pirólise.

Os espectros, na região do infravermelho dos biocarvões, foram obtidos em um espectrofotômetro Digilab série Excalibur, utilizando pastilhas de KBr (resolução de 4 cm^{-1} com 8 acumulações). Foram utilizados, aproximadamente, 3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr.

2.5 Análise estatística

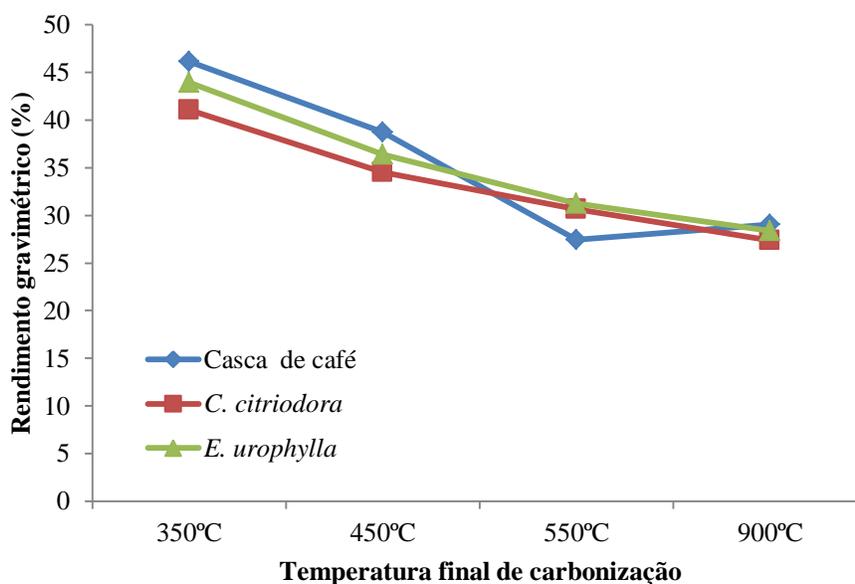
Na avaliação do experimento, utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado disposto em esquema fatorial com 3 tipos de biomassa, 4 temperaturas finais de carbonização e 3 repetições, totalizando 36 amostras. Para efeito qualitativo (biomassa), foi usado o teste de média Tukey a 5% de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Balanço de massa

Na Figura 1, encontram-se os valores médios de rendimento gravimétrico em biocarvão, para os três tipos de biomassa analisadas, nas diferentes temperaturas finais de carbonização.

Figura 4 - Rendimento gravimétrico médio da casca de café, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, nas diferentes temperaturas finais de carbonização.



Fonte: Do autor (2016)

De modo geral, observa-se uma tendência de diminuição do rendimento gravimétrico em biocarvão com a elevação da temperatura final de carbonização, a qual ocorre, principalmente, em decorrência do aumento da degradação gerada nas condições mais elevadas de temperatura (MASEK et al.,

2013). Essa tendência, também, foi observada em outros trabalhos em que os rendimentos da carbonização de madeira de bambu, faia, resíduos de chá e espiga de milho foram determinados (CHEN et al., 2015; DEMIRBAS, 2004; ZENG et al., 2015).

Os biocarvões produzidos, a partir da casca de café, apresentaram rendimento superior ao dos biocarvões de *E. urophylla* e *C. Citriodora*, exceto na temperatura superior a 450°C, em que houve queda do rendimento. Na literatura há relatos de queda de rendimento gravimétrico, na temperatura 550°C, para biocarvões de palha de cana - de - açúcar e casca de arroz (CONZ, 2015). A estabilidade térmica do material, ou seja, a menor perda de massa está relacionada à quantidade de lignina e carbono fixo presente no mesmo (SHAFIZADEH, 1985). Dessa forma, acredita-se que a queda de rendimento, nas temperaturas acima de 500°C, para a casca de café, seja decorrente da maior volatilização de nutrientes como nitrogênio, potássio e enxofre, que estão presentes em maior quantidade neste tipo de biomassa, promovendo aumento excessivo no teor de cinzas e, conseqüentemente, redução na quantidade de carbono fixo (ENDERS et al., 2012).

Vale et al. (2007), também, compararam o rendimento gravimétrico de carvões de casca de café e serragem de madeira e, assim como neste trabalho, obtiveram maiores médias para a casca de café.

Protásio et al. (2012), avaliando resíduos de milho, café, arroz, cana, e maravalhas de eucalipto, cedro e pinus, para geração de bioenergia, observaram que, geralmente, os resíduos provenientes de biomassa agrícola tendem a apresentar maior teor de lignina e carbono fixo, o que, provavelmente, explica o rendimento mais elevado encontrado para os biocarvões de casca de café. A lignina é o composto orgânico com maior termorresistência, presente nos materiais lenhosos, ou seja, a degradação desta macromolécula pelo incremento da temperatura é mais lenta e difícil comparada aos demais compostos orgânicos

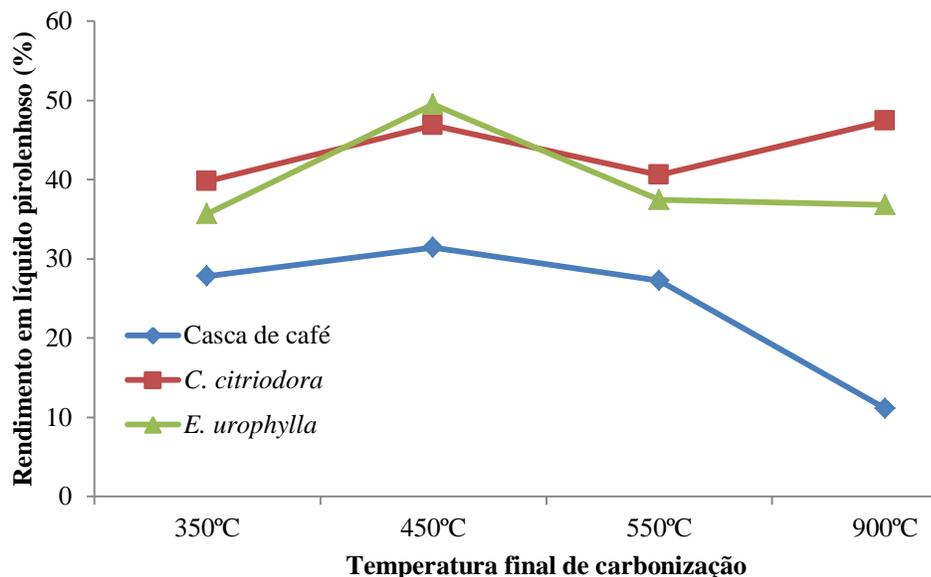
que compõem a biomassa (SARKANEN; LUDWIG, 1971). Portanto o processo de carbonização, quando se utilizam biomassas com maior teor em lignina, tende a apresentar maior rendimento (GOLDSTEIN, 1977).

Os biocarvões de *E. urophylla* apresentaram rendimento superior aos biocarvões de *C. citridora*, exceto nas temperaturas de 550 e 900°C, cujos rendimentos foram semelhantes (FIGURA 1). Os rendimentos gravimétricos, encontrados neste estudo, estão dentro do intervalo observado por Couto (2014).

Trugilho e Silva (2001), trabalhando com espécie *Himenea courbaril* (jatobá) e utilizando temperaturas de carbonização, variando de 300 a 900°C, constataram redução significativa, no rendimento da carbonização, em função da temperatura final, e tendência de estabilização nos valores em temperaturas muito elevadas (entre 700 e 900°C). Resultado similar foi observado por Chen et al. (2015) que, avaliando biocarvões de bambu, observaram que o aumento da temperatura final de carbonização promoveu estabilização dos valores, principalmente, em temperaturas superiores a 600°C.

Nas Figuras 2 e 3, encontram-se os valores médios de rendimento em líquido pirolenhoso e de gases não condensáveis dos biocarvões para diferentes temperaturas finais de carbonização.

Figura 5 - Rendimento em líquido pirolenhoso dos biocarvões da casca de café, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, nas diferentes temperaturas finais de carbonização.

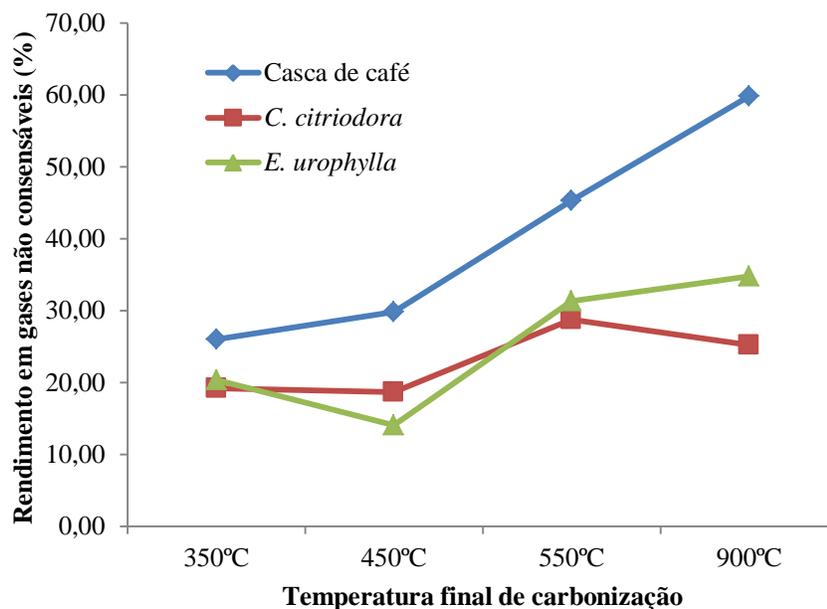


Fonte: Do autor (2016)

A casca de café foi a biomassa que apresentou menor rendimento em líquido pirolenhoso, com tendência de pequeno aumento na temperatura de 450°C e redução nas temperaturas de 550 e 900°C. Porém, quando se observam os biocarvões produzidos, a partir de biomassas florestais, nota-se um comportamento diferenciado, com tendência de redução na temperatura de 550°C e aumento na de 900°C.

Outro comportamento diferenciado entre os biocarvões de casca de café, *C. citriodora* e *E. urophylla* ocorreu para o rendimento em gases não condensáveis (FIGURA 3).

Figura 6 - Rendimento em gases não condensáveis dos biocarvões da casca de café, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, nas diferentes temperaturas finais de carbonização.



Fonte: Do autor (2016)

A casca de café apresentou maior rendimento em gases não condensáveis, com tendência de aumento à medida que se elevou a temperatura final de carbonização. Nota-se que, assim como ocorreu no rendimento de líquido pirolenhoso, a tendência se manifesta de forma mais acentuada, a partir da temperatura de 450°C, da mesma forma como foi observado por Chen et al. (2015) e Zeng et al. (2015), que avaliaram madeira de bambu e faia, respectivamente. Já os biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora* apresentaram rendimentos próximos, com tendência de diminuição nas temperaturas de 450 e 900°C e aumento na temperatura de 550°C.

3.2 Química imediata

Na Tabela 2, encontra-se o resumo da análise de variância para a análise de química imediata dos biocarvões. Observa-se que o teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo apresentaram efeito significativo da interação entre biomassa e temperatura, indicando que há dependência entre os fatores. Observa-se, ainda, que a análise de variância apresentou baixo coeficiente de variação experimental, mostrando que a escolha do delineamento foi adequada.

Tabela 6 - Resumo da análise de variância para os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo.

FV	GL	Quadrado médio		
		Materiais voláteis	Teor de cinzas	Carbono de fixo
Biomassa (B)	2	25,14 *	1562,93 *	1868,87*
Temperatura (T)	4	12829,18*	66,26*	11328,31*
T x B	8	159,58*	47,05*	345,78*
Resíduo	75	0,27	0,07	0,33
CV (%)		1,57	5,24	0,94

GL: Graus de liberdade; CV (%): Coeficiente de variação experimental; *: Significativo a 0,05 de significância.

A Tabela 3 mostra os valores médios e o teste de comparação múltipla, para o desdobramento e avaliação do efeito do tipo de biomassa, dentro das temperaturas de carbonização, para as características químicas dos biocarvões. Nota-se que, em todas as temperaturas e para todas as características químicas, o efeito do tipo de biomassa foi significativo.

Tabela 7 - Valores médios e o teste de comparação múltipla para as características químicas do biocarvão.

Biomassa	Teor de materiais voláteis				
	<i>In natura</i>	350°C	450°C	550°C	900°C
Casca de café	70,02 ^A	36,02 ^B	23,89 ^A	21,36 ^B	18,06 ^B
<i>C. citriodora</i>	80,10 ^B	34,99 ^A	24,84 ^B	14,60 ^A	5,95 ^A
<i>E. urophylla</i>	83,35 ^C	35,20 ^A	26,19 ^C	15,88 ^A	6,25 ^A
	Teor de cinzas				
Casca de café	7,86 ^B	9,91 ^B	11,80 ^B	19,98 ^B	17,48 ^B
<i>C. citriodora</i>	0,39 ^A	0,98 ^A	0,86 ^A	0,96 ^A	1,77 ^A
<i>E. urophylla</i>	0,19 ^A	0,90 ^A	0,85 ^A	1,00 ^A	1,24 ^A
	Teor de carbono fixo				
Casca de café	22,12 ^C	54,05 ^A	75,30 ^C	58,65 ^A	64,45 ^A
<i>C. citriodora</i>	19,51 ^B	64,02 ^B	74,29 ^B	84,43 ^B	92,27 ^B
<i>E. urophylla</i>	16,46 ^A	63,89 ^B	72,95 ^A	83,12 ^B	92,61 ^B

Valores seguidos da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste Tukey ($\alpha=0,05$).

De acordo com a Tabela 3, na condição *in natura* e na temperatura 450°C, o *E. urophylla* apresentou maior teor de materiais voláteis e, conseqüentemente, o menor teor de carbono fixo, seguido de *C. citriodora* e casca de café.

Nas temperaturas de 350, 550, e 900°C, os biocarvões da casca de café foram os que apresentaram maior teor de materiais voláteis e menor teor de carbono fixo, enquanto os biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora* apresentaram valores, estatisticamente, iguais.

Com relação ao teor de cinzas, tanto as biomassas como os biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora* apresentaram teores de cinzas estatisticamente iguais e inferiores aos da casca de café. O elevado teor de cinzas da casca de café *in natura*, bem como de seus biocarvões, está relacionado à grande quantidade de minerais presentes no material (FIGURAS 4, 5, 6), pois quanto maior a quantidade de nutrientes presentes, maior será o teor de cinzas no material (ZHAO et al., 2013).

Ainda, de acordo com a Tabela 3, nota-se que, apesar de ocorrer tendência de redução do teor de materiais voláteis e, conseqüentemente, o aumento do teor de carbono fixo com a elevação da temperatura, observa-se que a intensidade não ocorreu igualmente para todos os biocarvões. Observa-se que da condição *in natura* para a temperatura de 350°C ocorreu redução de, aproximadamente, 48% do teor de materiais voláteis da casca de café e de 56 e 58% de *C. citriodora* e *E. urophylla*. A partir de 350°C, a perda de materiais voláteis dos biocarvões de *C. citriodora* e *E. urophylla* ocorreu de forma constante, enquanto, para os biocarvões de casca de café, observa-se tendência de estabilização, a partir da temperatura de 450°C.

Geralmente, os resíduos agrícolas apresentam menor conteúdo de materiais voláteis, quando comparados a biomassas florestais, entretanto existe grande variação no conteúdo de materiais voláteis dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas (TABELA 3) (ENDERS et al., 2012; ZHAO et al., 2013). Tal comportamento, também, foi relado por Conz (2015), em estudo envolvendo biocarvões produzidos, a partir de serragem de madeira, palha de cana – de - açúcar e casca de arroz. Desta forma, é possível concluir que os biocarvões de *C. citriodora* e *E. urophylla* apresentam maior quantidade de material volátil, quando *in natura*, porém apresentam maior liberação dessa porção, enquanto os biocarvões da casca de café conservam os voláteis, uma vez que passam a tê-los em maiores proporções, em temperaturas de carbonização mais elevada.

Couto (2014) avaliou o efeito da temperatura final de carbonização sobre o carvão oriundo da madeira de *C. citriodora* e *E. urophylla* e observou valores de materiais voláteis no carvão vegetal variando de 39,94 a 15,22% e 39,71 a 15,07%, respectivamente, para as temperaturas finais de carbonização de 350 a 550°C. Os valores de materiais voláteis, observados neste estudo, bem

como a tendência de elevação com o incremento da temperatura, estão de acordo com o apresentado pela literatura citada.

Com relação ao teor de cinzas (TABELA 3), observa-se que o aumento da temperatura de carbonização, também, promoveu elevação do teor cinzas e que as madeiras (*C. citridora* e *E. urophylla*) apresentaram resultados semelhantes. Porém, da mesma forma como foi observado para o teor de materiais voláteis, os biocarvões da casca de café apresentaram comportamento diferenciado, a partir de 450°C e nota-se um aumento acentuado do teor cinzas na temperatura de 550°C. Tal fato pode ser decorrente da volatilização de alguns elementos (K, P e S), em temperaturas acima de 500°C, que causa subestimação do teor de cinzas, principalmente, em materiais com elevado teor desses componentes como também é o caso de rejeitos animais e de outros resíduos agrícolas (ENDERS et al., 2012).

Nos biocarvões de biomassa florestal (*C. citriodora* e *E. urophylla*), nota-se a dominância do teor de carbono fixo, à medida que a temperatura de carbonização se eleva. Esse mesmo comportamento foi relatado em outro estudo para bambu (CHEN et al., 2015). Para os biocarvões da casca de café, observa-se forte queda do teor de carbono fixo, na temperatura de 550°C, justamente onde foi relatado elevado teor de cinzas e estabilização dos componentes voláteis para o mesmo, indicando que o comportamento do teor de cinzas e materiais voláteis refletiu no comportamento do teor de carbono fixo.

Os teores de carbono fixo, observados na Tabela 3, estão de acordo com os apresentados por Couto (2014), que avaliou o efeito da temperatura final de carbonização sobre o carvão oriundo da madeira de *C. citridora* e *E. urophylla*. Observou, ainda, valores de carbono fixo no carvão vegetal, variando de 59,04 a 83,75% e 59,88 a 84,23%, respectivamente, para as temperaturas finais de carbonização de 350 a 550°C.

3.3 Conteúdo de nutrientes

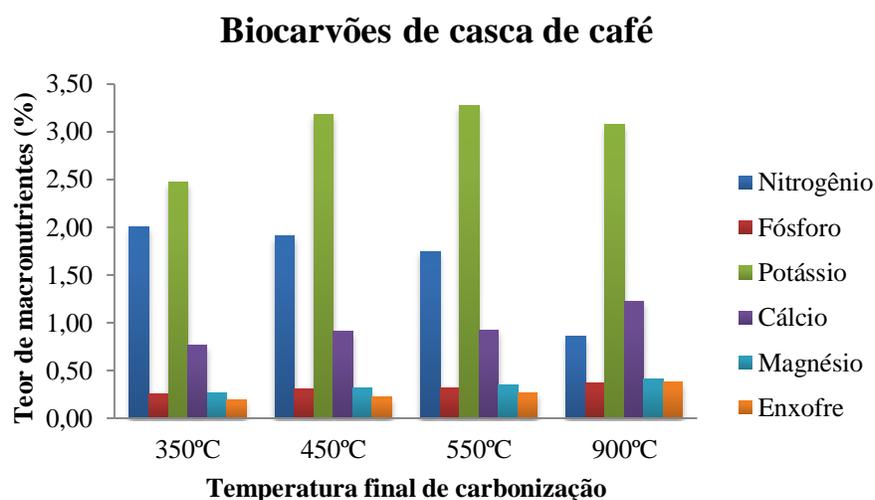
Nas Figuras 4, 5 e 6 encontram-se os teores de macronutrientes presentes nos biocarvões quanto à temperatura final de carbonização. Do mesmo modo, como foi observado por Gaskin et al. (2008), nota-se uma grande influência do tipo de biomassa na quantidade de nutrientes presente no biocarvão. Os biocarvões da casca de café apresentaram teores de macronutrientes muito superiores aos biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora*.

Para os biocarvões de casca de café (FIGURA 4), houve aumento de quase todos os macronutrientes com a elevação da temperatura final de carbonização, com exceção do teor de nitrogênio que diminuiu com o incremento da temperatura. Tais resultados concordam com os encontrados na literatura, que demonstram o efeito positivo da temperatura, nos teores de macronutrientes presentes em biocarvões, produzidos a partir de palha de cana – de açúcar e casca de arroz (CONZ, 2015; MELO et al., 2013; WU et al., 2012).

Com relação aos biocarvões produzidos de *C. citriodora* e *E. urophylla* (FIGURAS 5 e 6), observa-se ausência de enxofre e, diferentemente da casca de café, não há tendência de aumento dos teores de macronutrientes com a elevação da temperatura. Nota-se, também, que, para os biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora*, o aumento da temperatura causou redução nos teores de nitrogênio e aumento nos teores de potássio, enquanto os teores de fósforo permaneceram iguais nas temperaturas de 350 a 550°C e aumentou na temperatura de 900°C.

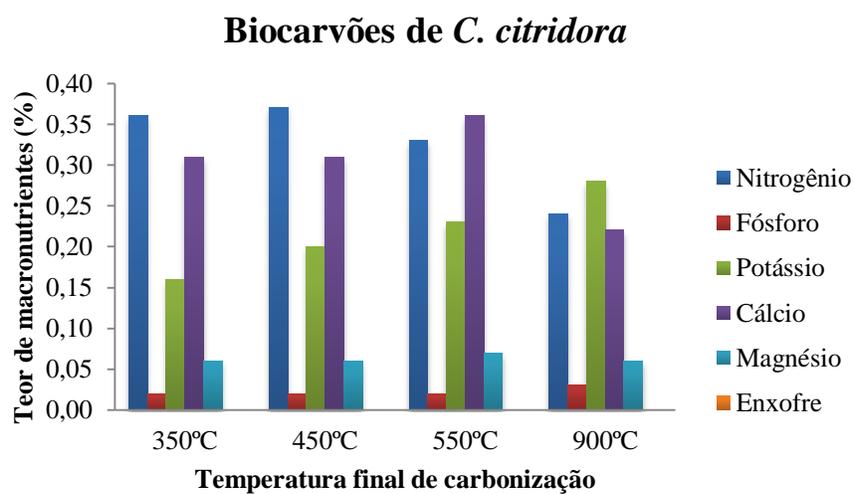
Observa-se, ainda, que os teores de cálcio e magnésio dos biocarvões de *C. citriodora* apresentaram comportamentos diferenciados, cujos teores de magnésio foram iguais em todas as temperaturas de carbonização, com exceção na temperatura de 550°C, em que foi ligeiramente maior.

Figura 7 - Teor de macronutrientes presente nos biocarvões de casca de café em função da temperatura final de carbonização.



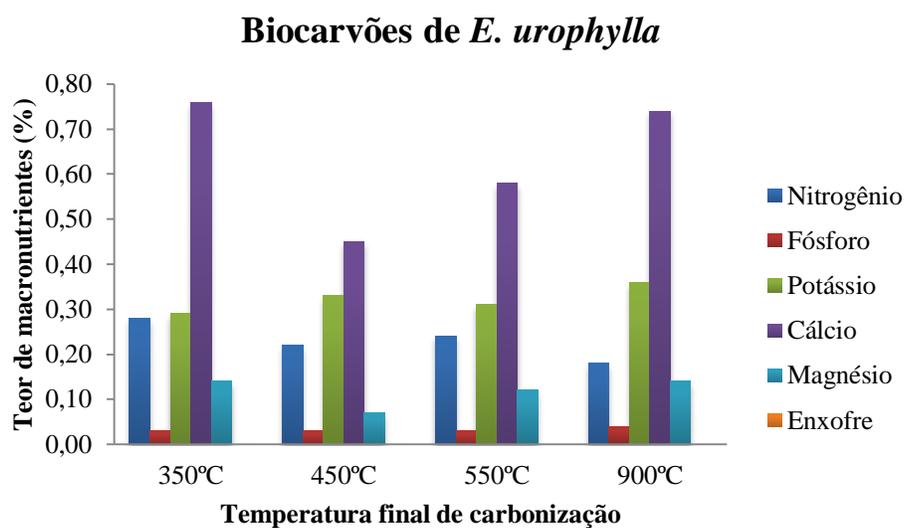
Fonte: Do autor (2016)

Figura 8 - Teor de macronutrientes presente nos biocarvões de *C. citriodora*, em função da temperatura final de carbonização.



Fonte: Do autor (2006)

Figura 9 - Teor de macronutrientes presente nos biocarvões de *E. urophylla*, em função da temperatura final de carbonização.



Fonte: Do autor (2016)

Na Tabela 4 encontram-se os teores de micronutrientes presentes nos biocarvões em função da temperatura final de carbonização. Observa-se que, quanto aos macronutrientes, as concentrações de micronutrientes são muito pequenas, dadas em ppm (parte por milhão), sendo, portanto, pouco influenciadas pela temperatura final de carbonização.

Tabela 8 - Concentração de micronutrientes presentes nos biocarvões de casca de café, *C. citriodora* e *E. urophylla* produzidos em diferentes temperaturas de carbonização.

Temperatura (°C)	Micronutrientes (ppm)				
	Boro	Cobre	Manganês	Zinco	Ferro
Casca de café					
350	56,9	33,1	65,1	18,6	1080,4
450	84,1	42,3	88,0	26,6	1063,2
550	59,6	47,1	109,5	54,9	1258,1
900	83,6	43,5	111,0	28,1	1183,5
<i>C. citriodora</i>					
350	4,5	0	84,6	6,7	13,3
450	2,8	0	79,7	5,0	14,7
550	2,8	0	97,8	7,5	36,8
900	4,8	0	108,5	0,0	33,1
<i>E. urophylla</i>					
350	11,8	1,9	331,5	6,1	215,2
450	8,0	4,5	203,3	2,4	76,0
550	9,8	4,8	292,2	3,9	57,8
900	11,1	37,9	376,0	49,6	1280,4

Fonte: Do autor (2016)

3.4 Caracterização física e química dos biocarvões

Na Tabela 5 encontram-se as características físicas e químicas dos biocarvões produzidos a partir de diferentes fontes de biomassa e temperaturas finais de carbonização. De modo geral, os biocarvões de casca de café apresentaram pH, condutividade elétrica e capacidade de troca catiônica (CTC) superiores aos biocarvões de *C. citriodora* e *E. urophylla*, que apresentaram resultados semelhantes.

Tabela 9 - Características físicas e químicas de biocarvões produzidos de diferentes biomassas e temperaturas de carbonização.

Temperatura (°C)	pH em água	Condutividade elétrica ($\mu\text{s}/\text{cm}^2$)	CTC (T) cmolc/dm^3	Carbono Total (%)
Casca de café				
350	9,8	4535	33	53,6
450	9,5	6840	38,6	55,4
550	9,4	8100	38,1	56,0
900	9,4	9920	46,9	53,3
<i>C. citriodora</i>				
350	7,2	205,85	1,9	70,2
450	7,9	142	3	55,1
550	8,2	94,92	2,8	82,1
900	8,5	244,35	2,1	53,3
<i>E. urophylla</i>				
350	6,4	141	2,2	66,0
450	7,7	120,75	3,3	40,5
550	8,7	132,45	2,8	78,9
900	8,8	345,4	2,9	79,9

CTC: Capacidade de troca de cátions; $\mu\text{s}/\text{cm}$: microsiemens por centímetro quadrado.

O pH é um parâmetro que influencia diretamente nos processos de adsorção, quando o biocarvão é utilizado em processos de filtração sendo, portanto, desejáveis biocarvões de caráter básico (MARY et al., 2016). Como se observa na Tabela 5, todos os biocarvões apresentaram pH básico e os maiores valores foram relatados, para os biocarvões de casca de café, na temperatura de 350°C, seguido dos biocarvões de *E. urophylla* na temperatura de 900°C.

O aumento da temperatura libera grupos funcionais ácidos presentes na estrutura da biomassa florestal, além de promover a formação de grupos oxigenados provenientes da transformação térmica da celulose, o que contribui para a elevação do pH (JOSEPH et al., 2009), concordando com os resultados encontrados para os biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora* (TABELA 5).

De modo geral, o aumento da temperatura conserva a porção mineral dos materiais, composta, em grande parte, por óxidos de metais, responsáveis

pela capacidade do biocarvão em elevar o pH do meio retirando da solução os íons H^+ (CONZ, 2015).

De acordo com Lehmann et al. (2011), biocarvões produzidos a partir de produtos não madeireiros tendem a apresentar pH mais elevado, pela presença de carbonatos e outros sais básicos, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho.

A condutividade elétrica (C.E.) do biocarvão é responsável pela troca de íons no solo e quanto maior melhor. Observa-se que a C.E. foi influenciada pelo tipo de biomassa, em que os biocarvões da casca de café apresentaram C.E. muito superior aos biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora*, o que ocorreu, provavelmente, em razão de maior quantidade de nutrientes presentes na casca de café (FIGURAS 4, 5 e 6) (JOSEPH et al., 2010).

Com relação ao efeito da temperatura sobre a C.E dos materiais, para biocarvões de origem agrícola, a elevação da temperatura causou aumento na C.E do biocarvão, enquanto, para os biocarvões de origem florestal, não se observa uma tendência clara, apenas que os maiores valores foram encontrados para a temperatura de 900°C.

Estes resultados foram semelhantes aos encontrados na literatura, que demonstraram que as propriedades dos biocarvões são dependentes do tipo de biomassa e do processo de produção. Temperaturas mais elevadas de carbonização proporcionam aumento da C.E. em biocarvões de palha de arroz, palha de trigo, casca de laranja e resíduos de madeira (KLOSS et al., 2012; OH et al., 2012; ZHANG et al., 2012).

O teor de carbono orgânico total é um importante critério de caracterização dos biocarvões e reflete, diretamente, na sua estabilidade no solo (EUROPEAN BIOCHAR CERTIFICATE - EBC, 2012). De acordo com a Tabela 5, não houve efeito da temperatura sobre a quantidade de carbono orgânico total presente nos biocarvões. Nota-se que os biocarvões de *E.*

urophylla e *C. citriodora* apresentaram quantidades semelhantes e superiores de carbono orgânico total, quando comparados à casca de café e maiores valores foram relatados na temperatura de 550°C para os biocarvões de casca de café e *C. citriodora* para as temperaturas de 550 e 900°C para *E. urophylla*.

Com relação à capacidade de troca catiônica (CTC) dos biocarvões, os maiores valores foram encontrados para casca de café, enquanto os biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora* apresentaram valores semelhantes. Tal fato está relacionado à maior presença de cátions na estrutura do biocarvão de casca de café (ZHANG et al., 2012).

Observa-se, ainda, que, para o biocarvão de casca de café, a elevação da temperatura promoveu aumento na CTC, enquanto, para os outros dois biocarvões, houve aumento da CTC na temperatura de 450°C e redução nas temperaturas de 550 e 900°C.

A CTC está relacionada ao teor de oxigênio presente nos grupos funcionais que compõem a porção dos materiais voláteis (JOSEPH et al., 2009; MITCHELL; DALLEY; HELLEUR, 2013) e, como pode ser observado na Tabela 3 e por outros estudos (LORENZ; LAL, 2014), o aumento da temperatura promove redução desses materiais e, conseqüentemente, deveria diminuir em temperaturas mais elevadas (JOSEPH et al., 2009; KLOSS et al., 2012). A falta de uma metodologia consolidada, para determinação da CTC em biocarvões, pode ser a causa de tais divergências encontradas nos resultados da CTC.

Solos, em geral, possuem CTC entre 3 a 40 cmolc/dm³ e solos muito argilosos podem chegar a 100 cmolc dm⁻³ (BRAD; WEIL, 1984). Glaser et al. (2000) reportaram que a CTC das Terras Pretas de Índio atingiam valores entre 10 e 15 cmolc/dm³, dependendo do teor de carvão desses solos (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011). Desse modo, é possível considerar que, dependendo do tipo de biomassa e das condições de carbonização (TABELA 5),

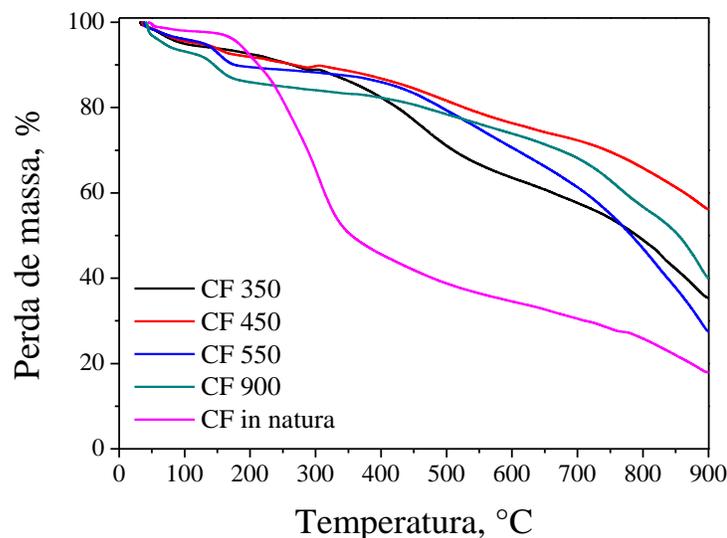
os biocarvões podem ser materiais com alta CTC e, após serem adicionados ao solo, podem ser oxidados, o que aumentaria ainda mais essa capacidade de trocar cátions (CHENG et al., 2006).

3.5 Perfis termogravimétricos dos biocarvões

A Figura 7 relata a perda de massa em função da temperatura (curva TG) da casca de café *in natura* e dos biocarvões produzidos nas temperaturas de 350 a 900°C. Observa-se que os biocarvões de madeira apresentaram maior resistência à degradação térmica quando comparados à casca de café *in natura*. Tal resultado pode ser atribuído ao tratamento térmico, ao qual a casca de café foi submetida, resultando na degradação de componentes moleculares e, conseqüentemente, na fixação de carbono. Segundo Brand (2010), materiais com alto conteúdo de carbono fixo tendem a queimar lentamente, justificando os resultados encontrados na Figura 7.

De acordo com a Figura 7, diferentemente do esperado, não houve aumento da resistência à degradação térmica dos biocarvões com a elevação da temperatura final de carbonização. Tal fato está associado aos acontecimentos discutidos na Tabela 3, na qual se observou que a casca de café, diferentemente das biomassas florestais, apresenta tendência de estabilização do teor de materiais voláteis e aumento acentuado do teor de cinzas, nas temperaturas acima de 450°C, ocasionando forte queda no teor de carbono fixo e, conseqüentemente, menor estabilidade térmica.

Figura 10 - Perda de massa em função da temperatura da casca de café (CF) e de seus respectivos biocarvões, produzidos nas temperaturas de 350 a 900°C.



Fonte: Do autor (2016)

Nas figuras 8 e 9 encontra-se a perda de massa em função da temperatura da madeira de *E. urophylla* e *C. citriodora* e seus respectivos biocarvões. É possível observar uma grande semelhança entre curvas TG de ambas as biomassas e biocarvões.

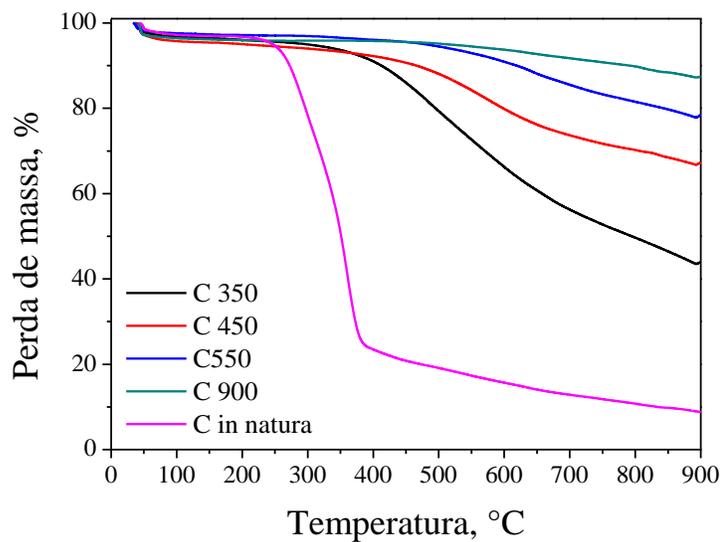
Do mesmo modo como foi observado, para a casca de café, as biomassas *in natura* foram as que apresentaram menor resistência à degradação térmica. Observa-se, ainda, uma tendência de estabilização térmica dos biocarvões à medida que a temperatura de carbonização aumenta, uma vez que a elevação da temperatura promove a liberação de materiais voláteis e o aumento do teor de carbono fixo (TABELA 3).

No que diz respeito à biomassa *in natura*, observa-se, na Figura 7, que a casca de café, mesmo começando a decomposição térmica cedo, apresentou maior estabilidade térmica e menor taxa de perda de massa quando comparada à

biomassa de *E. urophylla* e *C. citriodora* (FIGURAS 8 e 9). Tais resultados estão relacionados à maior concentração de lignina e carbono fixo presentes na casca de café (PROTASIO et al., 2012).

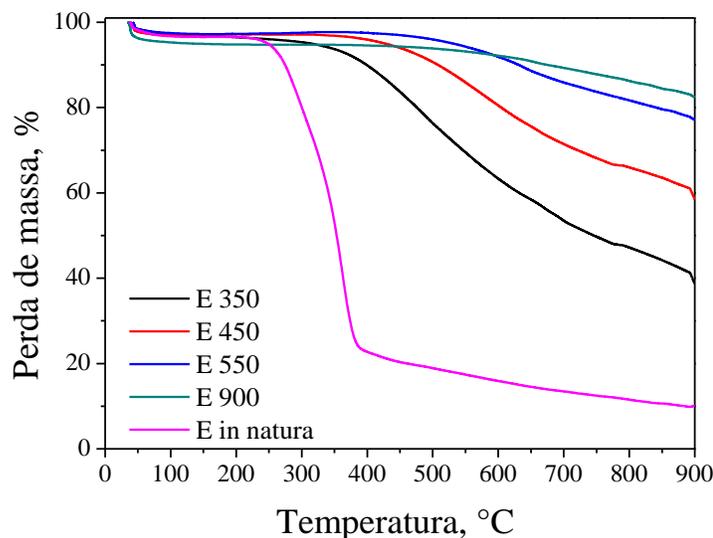
Segundo Shafizadeh (1985), dentre os conteúdos moleculares, a lignina é que apresenta maior peso molecular e estabilidade térmica pelas ligações carbono-carbono entre as unidades monoméricas de fenil-propano, ou seja, a degradação desta macromolécula pelo incremento da temperatura é mais lenta e difícil, comparada aos demais compostos orgânicos, que compõem a biomassa (SARKANEN; LUDWIG, 1971).

Figura 11 - Perda de massa em função da temperatura de *Corymbia citriodora* (C) e de seus respectivos biocarvões, produzidos nas temperaturas de 350 a 900°C.



Fonte: Do autor (2016)

Figura 12 - Perda de massa em função da temperatura de *Eucalyptus urophylla* (E) e de seus respectivos biocarvões, produzidos nas temperaturas de 350 a 900°C.



Fonte: Do autor (2016)

3.6 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros resultantes da análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (ou *Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy*–FTIR) demonstraram a diversidade de grupos funcionais presente nas biomassas e em seus respectivos biocarvões (FIGURAS 10, 11 e 12).

Comparando-se os espectros da casca de café, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, observa-se que tanto a casca de café *in natura*, como seus biocarvões apresentaram bandas mais expressivas, principalmente, nas regiões que indicam a presença de lignina. Nota-se, ainda, que, para todos os espectros (FIGURAS 10, 11 e 12), apenas nas biomassas *in natura* é possível observar a presença de grupos hidroxilas e moléculas de água, na região de 3400 a 3250

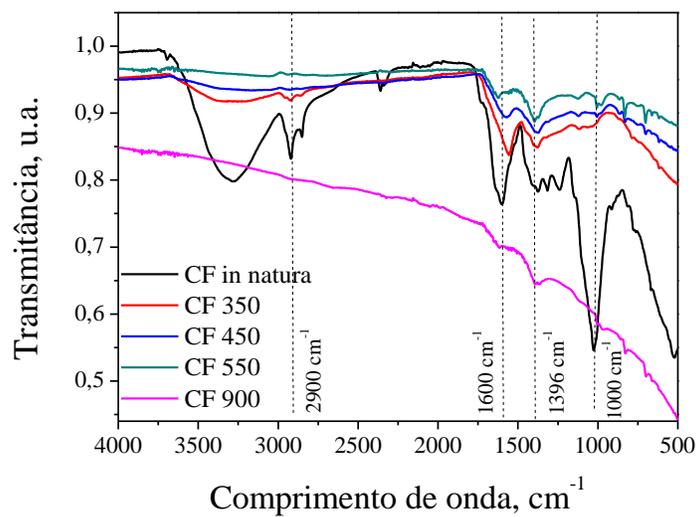
cm^{-1} , indicando que a elevação da temperatura causou a perda de umidade e de grupos hidroxilas nos biocarvões (FU et al., 2011).

Outra banda que pode ser observada, em ambos os espectros, está na região 2.900 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de grupos CH_2 (CASTRO, 2003). Observa-se que, da mesma forma como ocorreu para os grupos hidroxilas, há um enfraquecimento dessa banda à medida que a temperatura de carbonização aumenta.

De forma geral, os grupos funcionais com dupla ligação com oxigênio, como as carboxilas (ácido carboxílico) e as carbonilas (cetonas e ésteres), responsáveis pela recalcitrância dos biocarvões, encontram-se na banda de 1600 cm^{-1} (NANDA et al., 2012) e aparecem de forma expressiva em, praticamente, todas as biomassas e biocarvões, com exceção dos biocarvões produzidos a 900°C , que não apresentam, praticamente, nenhum grupo funcional.

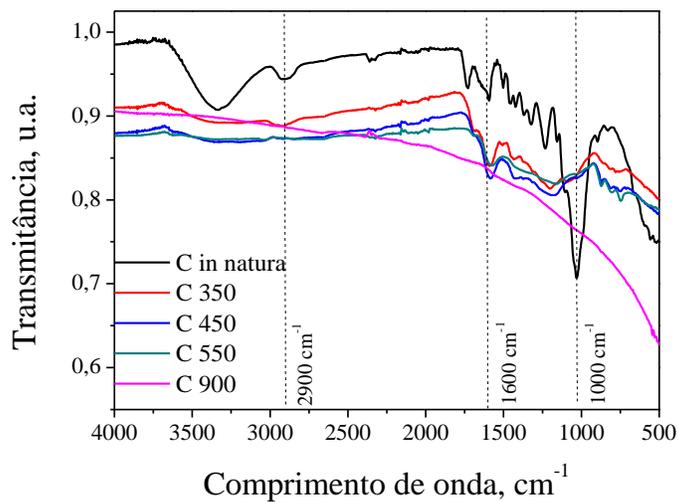
Em todos os espectros, observa-se uma banda em 1000 cm^{-1} correspondente aos estiramentos do grupo C-O da celulose, hemiceluloses e lignina ou C-O-C da celulose e hemicelulose e, como esperado, apresenta tendência de desaparecimento à medida que a temperatura de carbonização se eleva.

Figura 13 - Espectros de FTIR da casca de café *in natura* e seus respectivos biocarvões.



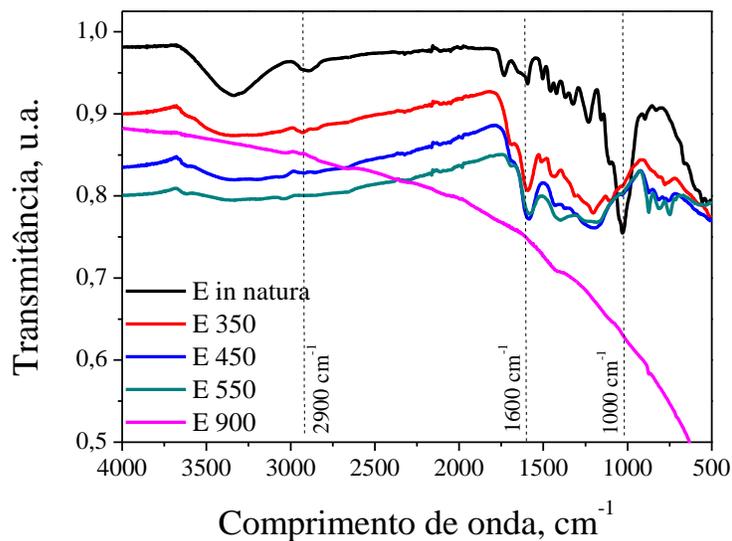
Fonte: Do autor (2016)

Figura 14 - Espectros de FTIR da madeira de *Corymbia citriodora in natura* e seus respectivos biocarvões.



Fonte: Do autor (2016)

Figura 15 - Espectros de FTIR da madeira de *Eucalyptus urophylla* in natura e seus respectivos biocarvões.

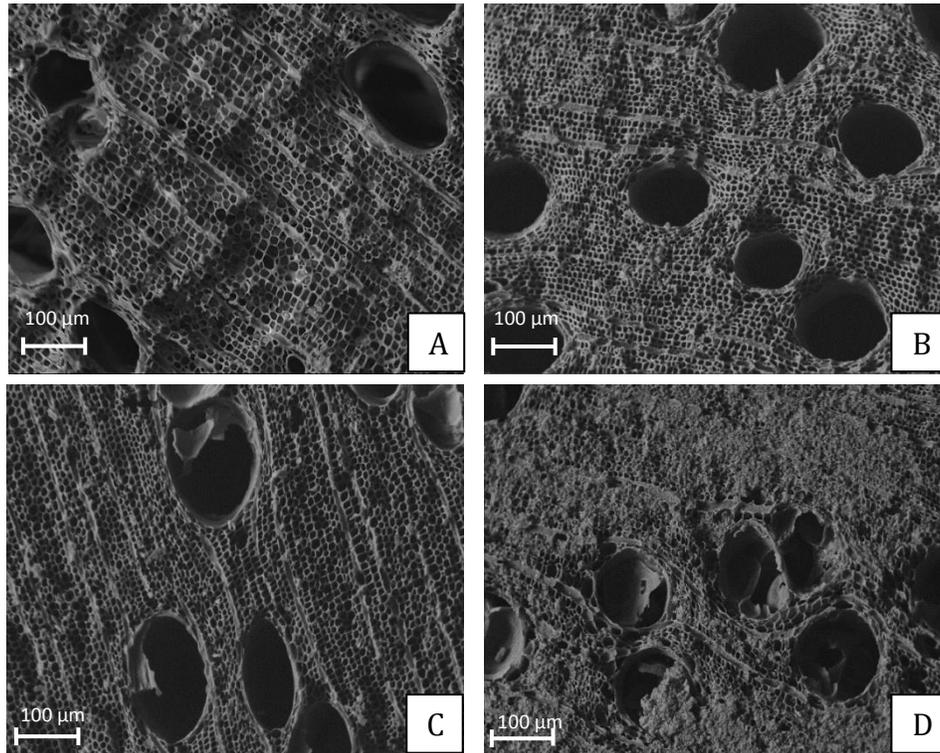


Fonte: Do autor (2016)

3.7 Efeito do tipo de biomassa e temperatura de carbonização na morfologia da estrutura microscópica dos biocarvões

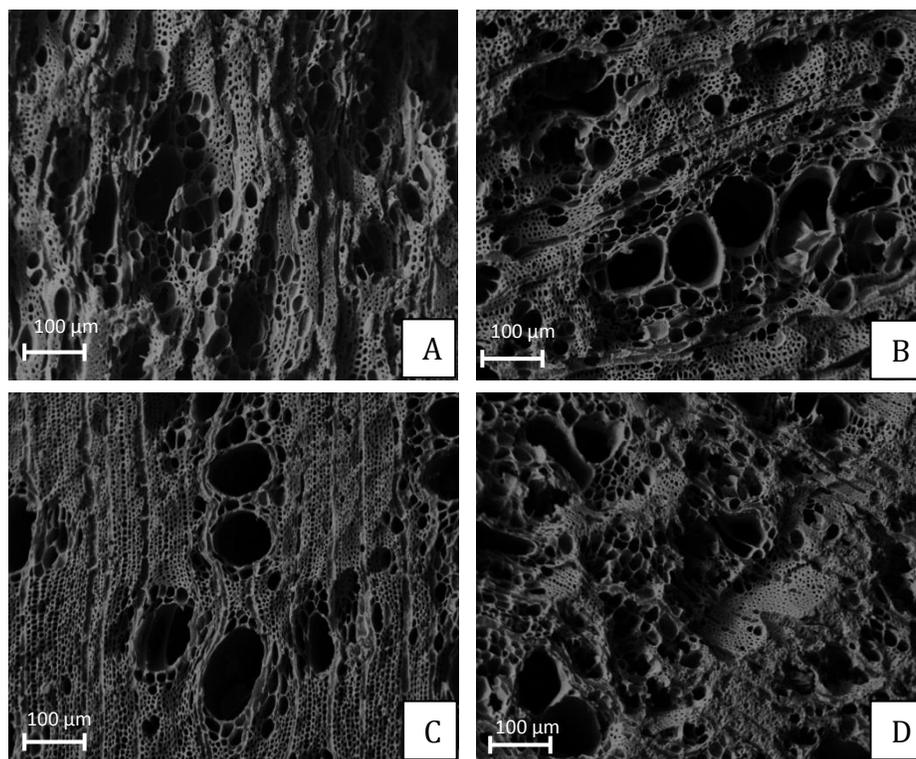
As alterações morfológicas microscópicas dos biocarvões de casca de café, *C. citriodora* e *E. urophylla*, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fotomicrografias das Figuras 13 e 14 mostram a superfície dos biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora* em função da temperatura final de carbonização.

Figura 16 - Fotomicrografias dos biocarvões de *E. urophylla* produzidos em diferentes temperaturas de carbonização.



A: 350°C, B: 450°C, C: 550°C, D: 900°C.
Fonte: Do autor (2016)

Figura 17 - Fotomicrografias dos biocarvões de *C. citriodora* produzidos em diferentes temperaturas de carbonização



A: 350°C, B: 450°C, C: 550°C, D: 900°C.
Fonte: Do autor (2016)

De acordo com as Figuras 13 e 14, há uma grande semelhança entre as estruturas dos materiais com as fotomicrografias, mostrando uma estrutura fibrosa e porosa, bem como a presença de irregularidades na superfície dos biocarvões produzidos nas temperaturas de 350 e 450°C. Observa-se que temperaturas acima de 450°C promoveram estabilização da superfície, tornando-a mais uniforme, sem grandes irregularidades.

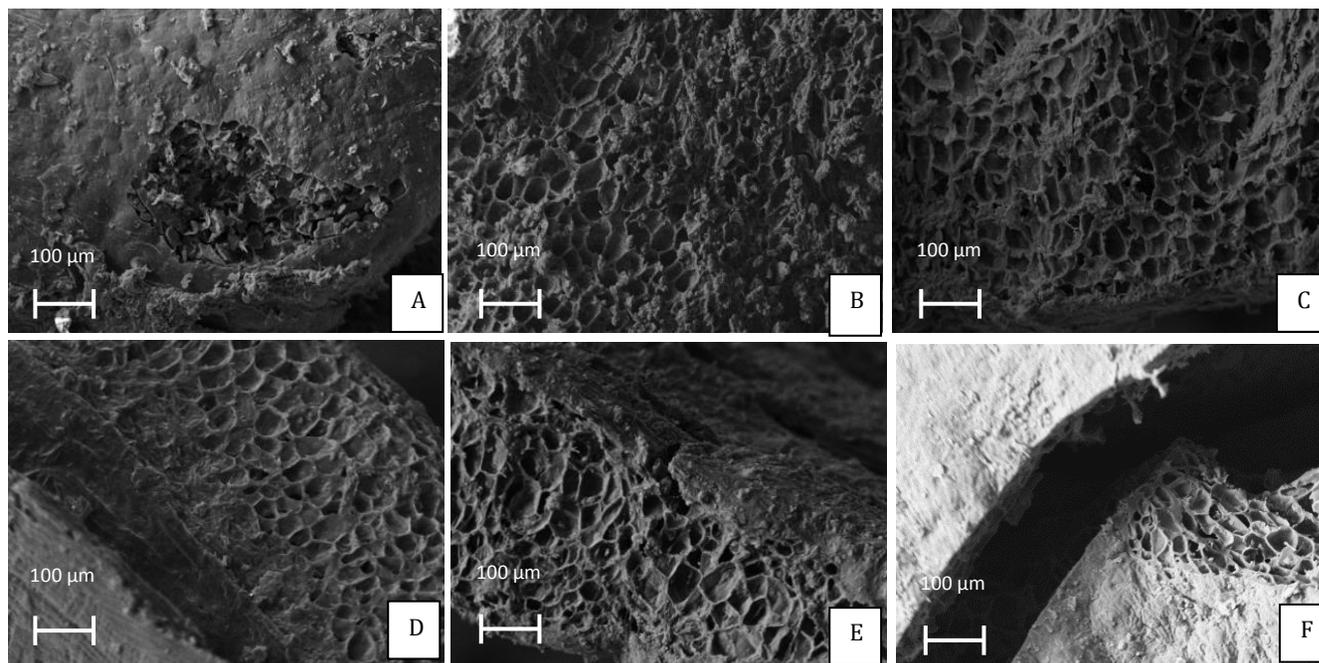
De modo geral, há tendência de aumento da porosidade, tanto em frequência como em tamanho, à medida que a temperatura de carbonização se eleva, principalmente, nos biocarvões de *E. urophylla* produzidos em

temperaturas acima de 350°C. Grande parte da porosidade dos biocarvões é decorrente da liberação de materiais voláteis e da resistência das estruturas das biomassas, como paredes celulares e vasos condutores. O aumento da temperatura possibilita derretimento, fusão e quebras que modificam as estruturas originais das biomassas e podem ocasionar a formação de porosidade (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

Os biocarvões produzidos a 900°C apresentaram estruturas mais degradadas e contraídas, pela maior volatilização e degradação dos componentes da parede celular em função da elevada temperatura. Nos biocarvões de *E. urophylla*, nota-se a presença de muitos poros obstruídos, enquanto, nos biocarvões de *C. citriodora*, ocorreu diminuição dos macroporos, assim como relatado por Zeng et al. (2015).

Na Figura 15 encontram-se as fotomicrografias dos biocarvões da casca de café produzidos nas diferentes temperaturas de carbonização. Diferentemente dos biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora*, os biocarvões da casca de café não apresentaram tendência de aumento da porosidade à medida que a temperatura de carbonização se elevou. Tal fato está relacionado ao comportamento do teor de materiais voláteis, relatado na Tabela 3, que, mesmo em temperaturas mais elevadas, o teor de materiais voláteis manteve-se estável, consequentemente, afetando a formação de poros. Porém, mesmo não havendo influência da temperatura, observa-se que os biocarvões da casca de café apresentaram poros menores e em grandes quantidades.

Figura 18 - Fotomicrografias dos biocarvões de casca de café produzidos em diferentes temperaturas de carbonização, em que A: Imagem da casca lisa e compacta a 350°C, B: imagem da superfície interna porosa a 350°C, C: superfície interna porosa a 450°C, D e E: Interfase entre casca lisa e a superfície interna porosa a 550°C, F: Interfase entre casca lisa e a superfície interna porosa a 900°C.



Fonte: Do autor (2016)

Além disso, as estruturas dos biocarvões da casca de café apresentam duas regiões distintas, uma casca lisa e uniforme e uma superfície interna porosa. Alguns autores (ARCHANJO et al., 2015; JORIO et al., 2012; SOARES et al., 2012) têm demonstrado que os materiais carbonáceos encontrados na TPI's apresentam estruturas complexas e com diferenciações na superfície e núcleo. Tais autores observaram que essa estrutura é composta por duas fases: (i) um núcleo grafitico, inerte e responsável pela persistência do carbono por milênios e (ii) uma superfície degradada, mais reativa, possivelmente, com ligações de átomos de carbono pendentes e responsável por agregar nutrientes em sua superfície. Sendo assim, fica evidente a necessidade se realizar um processamento nos biocarvões da casca de café, de forma a romper a casca lisa e compacta e torná-la mais funcionalizada.

4 CONCLUSÕES

A temperatura de carbonização e o tipo de biomassa influenciaram as propriedades e estruturas dos biocarvões produzidos. Os biocarvões da casca de café apresentaram comportamento diferenciado dos biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora*, que mostraram características e tendências semelhantes entre si.

Os biocarvões da casca de café apresentaram maior rendimento gravimétrico, teor de cinzas, conteúdo de nutrientes e, conseqüentemente, pH, condutividade elétrica e CTC mais elevada.

Com relação à temperatura de carbonização, observaram -se efeitos positivos sobre o teor de cinzas, carbono fixo e pH, porém apenas nos biocarvões da casca de café houve efeitos positivos sobre os teores de nutrientes, capacidade de troca catiônica e condutividade elétrica.

Quanto às análises de espectroscopia vibracional, observou-se a diminuição da maioria dos grupos funcionais com o aumento da temperatura, principalmente, aqueles referentes à presença de água, celulose, hemicelulose e lignina. Em todas as temperaturas, os biocarvões mostraram picos referentes aos grupos químicos recalcitrantes, como carboxílicos e fenólicos, porém de forma mais expressiva nos biocarvões da casca de café.

Os termogramas dos biocarvões de *E. urophylla* e *C. citriodora* são semelhantes diferenciando-se do termograma dos biocarvões da casca de café. De modo geral, houve tendência de estabilização dos biocarvões à medida que a temperatura de carbonização se elevou.

Os biocarvões de *E. urophylla*, *C. citriodora* e casca de café apresentaram diferenças morfológicas microscópicas, o biocarvão de casca de café apresentou poros mais uniformes e em maior quantidade, além da presença de uma película cobrindo a sua porosidade. Observou-se aumento da porosidade com a elevação da temperatura.

Todos os biocarvões são de grande potencial de utilização agrícola, no entanto os biocarvões de casca de café se mostram mais promissores pelas suas características físicas, químicas e térmicas.

REFERÊNCIAS

- ARCHANJO, B. S. et al. Nanoscale mapping of carbon oxidation in pyrogenic black carbon from ancient Amazonian anthrosols. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 17, n. 4, p. 775-779, Apr. 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 5 p.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. New York: MacMillan, 1984. 980 p.
- BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.
- CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- CHEN, D. et al. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. **Fuel**, London, v. 148, p. 79-86, May 2015.
- CHENG, C. H. et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 37, p. 1477-1488, 2006.
- CHO, D. W. et al. Carbon dioxide assisted sustainability enhancement of pyrolysis of waste biomass: a case study with spent coffee ground. **Bioresource Technology**, Essex, v. 189, p. 1-6, Aug. 2015.
- CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. 132 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2015.
- COUTO, A. M. **Influência das propriedades anatômicas, químicas e físicas da madeira de *Eucalyptus Corymbia* na qualidade do carvão para uso siderúrgico**. 2014. 173 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 72, n. 2, p. 243-248, 2004.

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.

ENDERS, A. et al. Characterization of *biochar* to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 114, p. 644-653, June 2012.

EUROPEAN BIOCHAR CERTIFICATE. **Guidelines for a sustainable production of biochar**. Version 6.2E. Arbaz, 2016. 23 p.

FU, P. et al. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 8211-8219, 2011.

GASKIN, J. W. et al. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **Transactions of The ASABE**, Saint Joseph, v. 51, n. 6, p. 2061-2069, 2008.

GLASER, B. et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 669-678, 2000.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a review. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 35, n. 4, p. 219-230, 2002.

GOLDSTEIN, I. S. **Wood technology**: chemical aspects. Washington: America Chemical Society, 1977. 372 p.

JORIO, A. et al. Microscopy and spectroscopy analysis of carbon nanostructures in highly fertile Amazonian anthrosoils. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 122, p. 61-66, June 2012.

JOSEPH, S. et al. Developing *biochar* classification and test methods. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. New York: Earthscan, 2009. p. 107-126.

- JOSEPH, S. D. et al. An investigation into the reactions of *biochar* in soil. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 48, n. 7, p. 501-515, 2010.
- KLOSS, S. et al. Characterization of slowpyrolysis *biochars*: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on *biochar* properties. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 41, n. 4, p. 990-1000, July/Aug. 2012.
- LEHMANN, J. et al. *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. **Science and Technology**, Mysore, v. 1, p. 1-12, 2009.
- LORENZ, K.; LAL, R. *Biochar* application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 177, n. 5, p. 651-670, 2014.
- MADARI, B. E. et al. **Biomassa carbonizada como condicionante de solo para a cultura do arroz de terras altas, em solo arenoso, no Cerrado: efeito imediato para a fertilidade do solo e produtividade das plantas**. Goiânia: EMBRAP, 2010. 8 p. (Comunicado Técnico, 197).
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319 p.
- MARY, G. S. et al. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, New York, v. 5, n. 1, p. 43-53, Mar. 2016.
- MAŠEK, O. et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of *biochar*. **Fuel**, Oxford, v. 103, p. 151-155, Jan. 2013.
- MELO, L. C. A. et al. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw- derived *biochar*. **Bio Resources**, Raleigh, v. 8, n. 4, p. 4992-5004, 2013.
- MITCHELL, P. J.; DALLEY, T. S. L.; HELLEUR, R. J. Preliminary laboratory production and characterization of *biochars* from lingo cellulosic municipal waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 99, n. 2, p. 71-78, Feb. 2013.

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

NANDA, S. et al. Characterization of North American lingo cellulosic biomass and *biochars* in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. **BioEnergy Research**, New York, v. 6, n. 2, p. 663-677, 2012.

NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.

OH, T. K. et al. Characterization of *biochar* derived from three types of biomass. **Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University**, Fukuoka-Shi, v. 57, n. 1, p. 61-66, 2012.

PROTÁSIO, T. de P. et al. Correlações canônicas entre as características químicas e energéticas de resíduos lignocelulósicos. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 3, p. 433-439, 2012.

RAJKOVICH, S. et al. 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, n. 3, p. 271-284, Apr. 2011.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reation. New York: J. Wiley, 1971. 916 p.

SHAFIZADEH, F. Pyrolytic reactions and products of biomass. In: _____. **Fundamentals of biomass thermochemical conversion**. London: Elsevier, 1985. p. 183-217.

SOARES, J. R. et al. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils. **Journal of Raman Spectroscopy**, Dordrecht, v. 44, n. 2, p. 283-289, 2013.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 2, n. 1/2, p. 45-53, 2001.

VALE, A. T. do et al. Caractherization of biomass energy and carbonization of coffee grains (*Coffea arabica*, L) and (*Cedrelinga catenaeformis*), duke wood residues. **Cerne**, Lavras, v. 13, p. 416-420, 2007.

WU, W. et al. Chemical characterization of rice straw-derived *biochar* for soil amendment. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 47, p. 268-276, Dec. 2012.

ZENG, K. et al. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. **Bioresource Technology**, Essex, v. 182, p. 114-119, Feb. 2015.

ZHANG, A. et al. Effect of *biochar* amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 351, n. 1/2, p. 263-275, 2012.

ZHAO, L. et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 256/257, p. 1-9, July 2013.