

EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO

FABRICIO AUGUSTO HANSEL¹, CARLOS FRANCISCO BRAZÃO VIEIRA ALHO², CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS MAIA³

¹ Químico, Analista, Embrapa Florestas, Colombo, PR, fabricio.hansel@embrapa.br; ² Mestrando de Ciências Florestais, UFRRJ, Bolsista Itaguaí, RJ; ³Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo, PR, claudia.maia@embrapa.br

RESUMO: Entre as diferentes fontes de biomassa para a produção de carvão destacam-se as madeiras e seus resíduos. Além do uso energético, o carvão vem sendo usado no solo como condicionador (biocarvão). Biocarvão com presença de grupos funcionais (e.g. ácidos carboxílicos, álcoois) ligados a grupos recalcitrantes (i.e. aromáticos) é interessante. Considerando que um modelo ideal de biocarvão possua grupos funcionais recalcitrantes, e que a estrutura de lignina possuem grupos semelhantes, espera-se que uma carbonização parcial da madeira permita a produção de um biocarvão. Para verificar essa hipótese madeiras de *E. dunnii* foram pirolisadas 3 diferentes temperaturas (350°C, 450°C e 550°C) e as unidades aromáticas foram investigadas por pirólise-cromatografia gasosa-espectrometria de massa. No total foram identificados 39 compostos contendo estruturas aromáticas, as quais foram classificadas em 4 classes: guaiacila (G), siringila (S), aromáticos oxigenados (AO) e aromáticos (A). Na carbonização a 350°C o produto produzido ainda apresentava monômeros oriundos da estrutura da lignina (guaiacila e siringila). Nas temperaturas de 450°C 550°C somente as classes "A" e "AO" foram identificadas, sendo que em 550°C a estrutura aromática (recalcitrante) é bastante pronunciada no material. Considerando a proposta de produção de um biocarvão funcionalizado, as melhores condições de carbonização seriam as temperaturas de 350°C e 450°C.

PALAVRAS-CHAVE: carvão, condicionante, solo, pirólise.

INTRODUÇÃO: Entre as diferentes fontes de biomassa para a produção de carvão, destacam-se as madeiras, e seus resíduos, proveniente de florestas plantadas tais como o pinus e o eucalipto. Além do uso energético, o carvão vem sendo usado no solo como condicionador (biocarvão), para aumentar a capacidade de retenção hídrica, diminuir a lixiviação de nutrientes e intensificar a atividade biológica do solo, resul-

tando no aumento de produtividade e dos estoques de carbono no solo. O carvão ideal para uso no solo difere do carvão utilizado para fins energéticos, onde quanto maior a aromaticidade das estruturas carbonáceas, maior seu potencial de queima, quanto maior o estado de redução do carbono no carvão, maior será seu potencial de oxidação e, portanto, maior seu poder calorífico. No biocarvão para uso no solo, ao contrário, a presença de grupos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas e carboxilas ligadas a grupos recalcitrantes (i.e. aromáticos), torna-o ativo e funcional. Isso contribui para a capacidade de troca catiônica do solo (CTC) e possibilita sua interação com os microorganismos do solo, servindo como fonte de energia para os mesmos. Tais características dependem não somente do tipo de biomassa usada na carbonização, mas também das condições usadas na pirólise durante o processo de produção. A lignina de folhosas (angiospermas) apresentam majoritariamente em sua composição unidades siringila e guaiacila. Considerando que um modelo ideal de biocarvão possua grupos recalcitrantes funcionalizados, e que a estrutura de lignina possuem esses atributos, espera-se que uma carbonização parcial da madeira permita a fabricação de um biocarvão com a manutenção de uma estrutura aromática parcialmente funcionalizada. Este estudo visou caracterizar e comparar o comportamento da lignina após a pirólise da madeira de *Eucalyptus dunnii* em 3 diferentes temperaturas (350°C, 450°C e 550°C), com ênfase na presença/ausência das unidades aromáticas.

MATERIAL E MÉTODOS: As amostras de *E. dunnii* foram secas em estufa a 110°C por 24h, moídas e peneiradas a 2 mm. A pirólise para a produção dos carvões foi conduzida em forno mufla adaptado, em baixa concentração de oxigênio, utilizando as seguintes temperaturas de 350, 450 e 550°C, taxa de aquecimento 10°C min⁻¹, isoterma de 60 min na temperatura final. A caracterização do material foi realizada através da técnica hifenada de pirólise-

cromatografia gasosa-espectrometria de massa (P-CG-EM), nas seguintes condições: a pirólise foi realizada a 700°C por 10s - condições extras: interface 290°C, forno 290°C, linha de transferência 290°C. Os monômeros liberados através da pirólise foram separados em linha com um cromatógrafo gasoso no modo split (1:50) equipado com a coluna TR5MS (60m x 0.25mm, 25µm espessura de filme) com a seguinte programação do forno: 40°C (isoterma 5 min) com taxa de aquecimento de 7°C min⁻¹ até 300°C (isoterma 15 min) – condições extras: injetor 290°C e linha de transferência 300°C. Os compostos foram analisados com um espectrômetro de massa no modo positivo a 70eV, na faixa de m/z 50-650, com tempo total de varredura de 0,58s e emissão de corrente de 250mA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Nas amostras analisadas foram identificados 39 compostos contendo estruturas aromáticas, as quais foram classificadas em quatro classes de monômeros: guaiacila (G), siringila (S), aromáticos oxigenados (AO) e aromáticos (A) (Tabela 1). Os compostos presentes nas duas primeiras classes “G” e “S” são os monômeros da lignina comumente identificados pela análise de P-CG-EM (Barbosa et al., 2008). Na classe “AO” estão presentes os compostos sem uma fonte definida, podendo ser produtos de decomposição oriundos da lignina/celulose. A classe “A” designa os monômeros identificados devido ao processamento de carbonização, e estão presentes os grupos aromáticos não funcionalizados simples (e.g. benzeno e tolueno) ou condensados (e.g. naftaleno) provenientes tanto da celulose como da lignina. Na madeira de *E. dunnii* estão presentes as classes “G”, “S” e “AO”, nenhum compostos da classe “A” foi identificado. Os compostos majoritários identificados na amostra in natura foram siringol (10,4%), 4-vinil-siringol (12,5%) e trans-4-propenil-siringol (10,6%) pertencentes à classe S. As unidades de guaiacila também estão presentes, mas em menor proporção, sendo o trans-4-propenil-guaiacol o composto majoritário (Tabela 1). As diferentes temperaturas de carbonização produziram materiais com características distintas em relação aos grupos aromáticos identificados. Na temperatura de formação do biocarvão à 350°C, algumas estruturas aromáticas originais da lignina estão presentes, embora a distribuição dos monômeros detectados seja diferente.

Os monômeros contendo grupos substituintes complexos não estão mais presentes no material, sendo os compostos majoritários das classes “G” e “S”, os componentes alquidados ou não substituídos (i.e. guaiacol e siringol). A classe “AO” apresenta composição similar ao material in natura, embora as relações sejam diferentes (Tabela 1). O material carbonizado a 350°C passa a apresentar estruturas aromáticas classe “A”, indicando um início da carbonização do material (Pastorova et al., 1994).

Tabela 1. Distribuição relativa dos monômeros (%)^d presentes na estrutura macromolecular da amostra de *E. dunnii* in natura e carbonizada em diferentes temperaturas.

Compostos	classe ^a	in natura	350°C	450°C	550°C
guaiacol	G	1,7	4,5	-	-
metil-guaiacol ^b	G	3,7	10,5	-	-
dimetil-guaiacol ^c	G	-	3,9	-	-
4-vinil-guaiacol	G	3,7	-	-	-
trans-4-propenil-guaiacol	G	5,5	-	-	-
acetoguaiacona	G	1,9	-	-	-
4-(3-hidroxi-1-propenil)-guaiacol	G	2,7	-	-	-
siringol	S	10,4	21,7	-	-
metil-siringol ^b	S	5,7	8,9	-	-
dimetil-siringol ^c	S	1,4	2,2	-	-
4-vinil-siringol	S	12,5	1,1	-	-
4-alil-siringol	S	3,9	-	-	-
cis-4-propenil-siringol	S	2,3	-	-	-
siringaldeído	S	3,7	-	-	-
trans-4-propenil-siringol	S	10,6	-	-	-
siringona	S	2,4	-	-	-
aldeído sinapílico	S	3,1	-	-	-
álcool sinapílico	S	5,1	-	-	-
fenol	AO	1,1	2,6	14,4	5,4
benzofurano	AO	-	-	4,2	2,9
metil-fenol ^b	AO	3,4	9,3	15,2	-
dimetil-fenol ^c	AO	-	1,2	1,4	-
metil-benzofuran ^b	AO	-	-	2,1	-
dimetil-benzofurano ^c	AO	-	-	1,1	-
metil-benzenodiol ^b	AO	1,1	8,4	-	-
metoxi-benzenodiol	AO	3,1	9,3	-	-
metoxi-metil-fenol	AO	-	2,5	-	-
dimetoxi-phenol	AO	2,2	3,9	-	-
2,3-dihidro-6,7-dimetoxi-3-metil-1-indenona	AO	-	-	1,3	2,2
dibenzofurano	AO	-	-	2,0	1,8
benzeno	A	-	-	15,8	36,3
tolueno	A	-	1,9	17,8	21,3
dimetil-benzeno ^c	A	-	1,2	6,7	7,5
trimetil-benzeno ^b	A	-	-	-	1,4
naftaleno	A	-	-	7,2	9,1
metil-naftaleno	A	-	-	5,6	1,2
bifenil	A	-	-	1,9	2,6
fluoreno	A	-	-	1,1	-
fenantreno/antraceno	A	-	-	1,0	1,6

a: G - unidades de guaiacila, S- unidades de siringila; AO - unidades aromáticas oxigenadas e A - unidades aromáticas; b - soma dos isômeros contendo grupos metilas; c - soma dos isômeros contendo grupos metilas e etilas; d - no tratamento dos dados somente compostos com intensidade relativa superior a 1% da soma da área total dos picos foram considerados no cálculo.



Nas temperaturas de formação do biocarvão de 450°C e 550°C não existe mais a presença dos grupos guaiacila e siringila do material de partida (classes "G" e "S"), a carbonização do material é confirmada pela alta presença dos compostos da classe "A". Os compostos majoritários em ambas as temperaturas de carbonização foram benzeno e tolueno (Tabela 1). A maior diferença entre as temperaturas de 450°C e 550°C é em relação à distribuição da classe "AO". Na carbonização a 450°C existe maior diversidade de compostos, principalmente os benzofuranos. A formação dos compostos da classe "AO" está relacionado ao processo de carbonização da madeira na qual está inserida principalmente a celulose e a lignina (Pastorava et al., 1994; Camarero et al., 1999). A figura 2 apresenta a distribuição das 4 diferentes classes nas amostras analisadas. A ausência da classe "A" e alta abundância das classes "G" e "S" são características da amostra in natura. Os grupos siringila são os mais sensíveis ao aumento da temperatura que os grupos guaiacila, pois na carbonização a 350°C a perda da classe "S" é mais visível que a classe "G". A classe "AO" tem um aumento relativo nas temperaturas 350°C e 450°C em relação ao material de partida e a temperatura de 550°C. Essa última apresenta uma elevada proporção de grupos aromáticos (classe "A"), os quais apresentaram um aumento relativo à medida que a temperatura de carbonização aumenta (Figura 2); formando assim um produto altamente aromático e recalcitrante. Considerando a produção de um biocarvão como condicionante de solo, espera-se que as carbonizações entre 350°C e 450°C produza um material parcialmente carbonizado e com características funcionais desejáveis. Entretanto, o material produzido a 350°C é menos recalcitrante (teor de unidades aromáticas, classe "A") e, portanto poderia ser facilmente degradado em condições de campo.

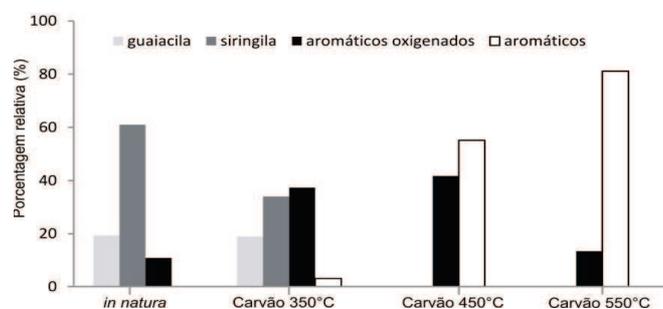


Figura 1. Porcentagem relativa das classes de monômeros identificados nas amostras de *E. dunnii* in natura e carbonizada em diferentes temperaturas.

CONCLUSÕES: (i) os grupos siringila são mais susceptíveis a degradação por tratamento térmico que os grupos guaiacila; (ii) as temperaturas de 350°C e 450°C produziram um produto parcialmente carbonizado, mantendo alguns grupos funcionais, o qual poderia apresentar melhor performance como condicionante de solo; (iii) a temperatura de 350°C ainda mantém parte da estrutura da lignina, embora o material apresente poucos monômeros aromáticos recalcitrantes, classe "A".

AGRADECIMENTOS:

Embrapa e Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

REFRÊNCIAS

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). *Química Nova*, v. 31, p. 2035-2041, 2008.

CAMARERO, S.; BOCCHINI, P.; GALLETI, G. C.; MARTÍNEZ, A. T. Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis of Phenolic and Etherified Units in Natural and Industrial Lignins. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 13, p. 630-636, 1999.

PASTOROVA, I.; BOTTO, R. E.; ARISZ, P. W.; BOON, J. J. Cellulose char structure: a combine analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. *Carbohydrate Research*, v. 262, p. 27-47, 1994.

