

EVAIR ANTÔNIO SIEBENEICHLER

**CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DE
CARVÃO DE EUCALIPTO (*Eucalyptus cloeziana*)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e Classificação
da Biblioteca Central da UFV**

T

S457c
2011

Siebeneichler, Evair Antônio, 1987 -
Características químicas e físicas de carvão de eucalipto
(*Eucalyptus cloeziana*) / Evair Antônio Siebeneichler.
– Viçosa, MG, 2011.
v, 54f. : il. ; 29cm.

Orientador: Liovando Marciano da Costa
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 47–54.

1. Carvão vegetal. 2. Pirólise. 3. Sequestro de carbono.
4. Eucalipto. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

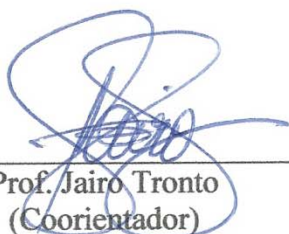
CDD 22. ed 631.4

EVAIR ANTÔNIO SIEBENEICHLER

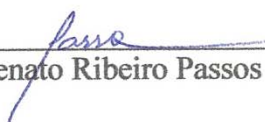
**CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DE
CARVÃO DE EUCALIPTO (*Eucalyptus cloeziana*)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 29 de julho de 2011.



Prof. Jairo Tronto
(Coorientador)



Prof. Renato Ribeiro Passos



Prof. Liovando Marciano da Costa
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ari e Terezinha Siebeneichler e irmãos, pelo amor, educação, exemplo e apoio que sempre me deram.

À minha esposa Beatriz Máximo, pelo amor, ajuda, compreensão e apoio, principalmente nos momentos difíceis e de fraqueza, e pelo nosso filho Murilo que está por vir.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade de realização de um prestigiado curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo.

Aos professores do Departamento de Solos, pelos ensinamentos. Especial agradecimento ao Professor Víctor Hugo Alvarez V., indescritível e inestimável exemplo de profissional.

Ao Professor Liovando Marciano da Costa, mais que um orientador, grande homem e exemplo, pela orientação, amizade, paciência e confiança.

Ao Professor Jairo Tronto, pela grande disposição e ajuda para a realização deste trabalho.

Ao Professor Renato Ribeiro Passos, pela colaboração e sugestões.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da UFV, pelo serviço de análise por microscopia eletrônica de varredura. Ao Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG, na pessoa da professora Maria Irene Yoshida, pelo serviço de análises termogravimétricas.

A todos os funcionários do Departamento de Solos que contribuíram na realização deste trabalho, especialmente ao Carlos Fonseca e Jorge Orlando, pelo convívio agradável. À Luciana de Castro, sempre simpática e disposta para ajudar.

A todos os amigos e colegas de curso, pelo convívio, ajuda, força e alegria no dia a dia. Em especial à Aline Fontes, Henrique Paye, Ingrid Santana e Natália Figueredo, e aos amigos/irmãos da República Palha Seca Douglas, Marcus e Pablo, pelo convívio familiar durante os anos de graduação.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1 Mudanças climáticas e propostas para a sua mitigação	2
2.2 A proposta do biocarvão	4
2.3 Carbono pirogênico no ambiente	6
2.4 Biocarvão no manejo do solo	7
2.5 Formas de produção e propriedades do biocarvão	8
3 MATERIAL E MÉTODOS	10
3.1 Material precursor e pirólise	10
3.2 Análise termogravimétrica em atmosfera de N ₂	11
3.3 Microscopia eletrônica de varredura	11
3.4 Caracterização física dos carvões	11
3.5 Caracterização química dos carvões	12
3.6 Recalcitrância dos carvões	13
3.7 Análise dos dados	14
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1 Rendimento gravimétrico de carvão, bio-óleo e gases	15
4.2 Análise termogravimétrica em atmosfera de N ₂	17
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carvões	20
4.4 Resistência física e densidade	22
4.5 Caracterização química dos carvões	25
4.5.1 Teores de C, H, N e O	25
4.5.2 Teores de nutrientes	27
4.5.2 Difração de raios X no pó (DRXP)	33
4.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	34
4.5.4 CTC pH 7,0 e pH	36
4.6 Estabilidade térmica e recalcitrância do carvão	38
4.7 Balanço da contribuição da pirólise para o sequestro de carbono	44
5 CONCLUSÕES	46
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

RESUMO

SIEBENEICHLER, Evair Antônio, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*)**. Orientador: Liovando Marciano da Costa. Coorientador: Jairo Tronto.

O uso da pirólise como forma de aproveitamento energético da biomassa e resíduos orgânicos vem sendo avaliada como uma alternativa aos combustíveis fósseis. O carvão gerado neste processo é altamente recalcitrante, e sua incorporação ao solo pode contribuir para o sequestro de C, além de também melhorar a qualidade do solo para fins de uso agrícola. No entanto, pouco se conhece ainda sobre as características do carvão e como estas se relacionam com o seu comportamento. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes condições de pirólise sobre algumas características físicas e químicas do carvão produzido. Para isso, amostras de madeira de *Eucalyptus cloeziana* (7 anos de idade) foram pirolisadas em nove temperaturas entre 300 e 700 °C, sob três taxas de aquecimento (5, 22,5 e 40 °C/min), com tempo de carbonização de 15 min. A produção de bio-óleo atinge o máximo de rendimento em temperaturas acima de 400 °C na taxa de aquecimento de 5 °C/min, e 450 °C nas taxas de aquecimento de 22,5 e 40 °C/min. Com o aumento da temperatura e da taxa de aquecimento, aumenta a ocorrência de rupturas na estrutura dos carvões, com consequente redução da resistência física destes. Os teores de O e H reduziram significativamente com o aumento da temperatura de pirólise, devido à termodecomposição preferencial dos grupos alifáticos e O–alquil, restando uma estrutura de composição predominantemente aromática. Com a perda de grupos funcionais O–alquil, a CTC reduziu para valores de aproximadamente 1 cmol/kg nos carvões produzidos acima de 400 °C. No entanto, o aumento da aromaticidade dos carvões produzidos em maiores temperaturas resulta no aumento da recalcitrância destes, demonstrada pelo aumento da resistência térmica e à oxidação por dicromato em meio ácido. Portanto, não é possível selecionar uma combinação de temperatura de pirólise e taxa de aquecimento que permita produzir um carvão quimicamente ativo e ao mesmo tempo recalcitrante.

ABSTRACT

SIEBENEICHLER, Evair Antônio, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Chemical and physical characteristics of biochar from eucalyptus (*Eucalyptus cloeziana*)**. Adviser: Liovando Marciano da Costa. Co-Adviser: Jairo Tronto.

The pyrolysis has been evaluated as a mean of producing energy from biomass and organic wastes as an alternative to fossil fuels. The charcoal produced in this process is highly recalcitrant. Its incorporation in soil can contribute to carbon (C) sequestration and also improve soil quality for agricultural use. Little is known about the characteristics of charcoal and how they relate to their behavior. The objective of this study was to evaluate the effect of different pyrolysis conditions on some physical and chemical characteristics of charcoal produced. For this, the pyrolysis of *Eucalyptus cloeziana* (7 years of age) samples was carried out at nine temperatures between 300 and 700 °C under three heating rates (5, 22.5 and 40 °C/min) and carbonization time of 15 min. The bio-oil production reaches its maximum at temperatures above 400 °C for the heating rate of 5 °C/min and 450 °C for the heating rates of 22.5 and 40 °C/min. By increasing the heating rate and temperature increase the occurrence of fractures in the structure of charcoals, reducing its physical resistance. The charcoal O and H levels significantly decreased by increasing pyrolysis temperature, due to preferential thermodecomposition of aliphatic and O-alkyl groups, leaving a predominantly aromatic structure. The loss of O-alkyl functional groups decreased the CEC of charcoals produced above 400 °C. It was reduced to values of about 1 cmol/kg. With the higher aromaticity of charcoals produced at higher temperatures, there was an increase of its recalcitrance as demonstrated by higher resistance to thermal and chemical oxidation by dichromate in acid medium. Therefore it is not possible to select a combination of heating rate and pyrolysis temperature that allows producing a chemically active and recalcitrant charcoal.

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com as mudanças climáticas e suas consequências tem exigido esforços para tentar revertê-la ou ao menos minimizá-la nos próximos anos. Muita atenção tem sido dada à redução das emissões de gases causadores do efeito estufa (GEE) e ao sequestro destes. Dentro desta perspectiva, a produção de biocombustíveis é uma das alternativas para o problema, pois as plantas utilizam a energia solar para converter o gás carbônico da atmosfera, em compostos que podem ser aproveitados para produção de energia. Com isso há redução da demanda por combustíveis fósseis, deixando-se de passar para a atmosfera o carbono que se encontra estocado no subsolo.

No entanto, a produção de biocombustíveis compete por terras agricultáveis e insumos (água, fertilizantes) com a produção de alimentos. Como a produção de alimentos no mundo todo vem sendo seriamente impactada pelas mudanças climáticas, com frequentes perdas de safras e redução dos estoques de alimentos, o uso de biocombustíveis tem recebido muitas críticas e vem sendo avaliada com cautela.

Uma alternativa promissora para esta problemática é a produção de energia a partir da pirólise de materiais orgânicos, e o uso de seu subproduto, o carvão, como uma forma efetiva de conter o carbono numa forma estável, além de apresentar potencial para melhorar a qualidade e a fertilidade dos solos. Com isso, há a expectativa de aumento da produtividade agrícola e da eficiência de uso dos insumos nesta atividade, e indiretamente, nova redução da emissão de GEE pela diminuição da produção destes insumos.

Muitos dos efeitos benéficos da aplicação do carvão ao solo têm sido inferidos dos solos conhecidos como *Terra Preta de Índio*. Diversas equipes de pesquisa têm sido formadas em todo o mundo para estudar a efetividade do uso de carvão como forma de sequestro de carbono e seus benefícios para a produção agrícola. Entretanto, no Brasil os trabalhos nesta linha de pesquisa ainda são incipientes.

1.1 Objetivos

O presente estudo teve como objetivo analisar a influência da taxa de aquecimento e da temperatura de pirólise da madeira de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*) sobre o rendimento dos produtos da pirólise e sobre características físicas e químicas dos carvões produzidos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Mudanças climáticas e propostas para a sua mitigação

As mudanças climáticas que vem ocorrendo não somente causam preocupação, mas também são de responsabilidade da humanidade. Já foi provado que as atividades antropogênicas vêm influenciando decisivamente o clima da Terra, mas alguns ainda insistem que as mudanças climáticas têm sido causadas principalmente por causas naturais (Oreskes, 2004; Anderegg et al., 2010). Segundo Moriarty & Honnery (2011), é óbvio que a sociedade humana não pode ter sido responsável pelas mudanças climáticas que ocorreram no planeta em eras passadas. No entanto, fenômenos naturais como mudanças de posição dos astros e a movimentação das placas tectônicas, não são suficientes para explicar as atuais mudanças climáticas.

São várias as consequências desastrosas que vem ocorrendo e se intensificando com as mudanças climáticas. Uma das que mais afeta a sociedade humana é a diminuição da produção de alimentos. Isto, somado ao aumento da demanda por alimentos no mundo todo, faz com que a produção de alimentos seja um dos assuntos com lugar de destaque na agenda das discussões políticas internacionais, junto às mudanças climáticas (Reynolds, 2010).

Para mitigar os efeitos das mudanças climáticas, as pesquisas e trabalhos que estão sendo executados buscam dois objetivos: a adaptação às novas condições climáticas e formas de reverter as mudanças.

Pesquisas que buscam formas de adaptação às novas condições climáticas, apesar de serem essenciais, vêm sendo realizadas em menor número e são de utilidade limitada (Adger et al., 2007). As incertezas associadas às previsões da extensão em que as mudanças irão acontecer e o alto custo dos empreendimentos necessários para implementar as ações que se requerem, fazem com que os investimentos sejam de grande risco. Sem contar que países pobres não possuem condições suficientes para lidarem com as consequências das mudanças climáticas, apesar de serem os que menos contribuem para tais mudanças e ainda serão os maiores prejudicados com o seu acontecimento (Smith et al., 2001).

No mundo todo, maneiras de tentar reverter as mudanças climáticas têm sido o principal objetivo das pesquisas e de muitos governos, uma vez que se tratam de medidas que beneficiam simultaneamente todo o mundo. Formas de redução da

concentração de GEE tem sido o maior foco dessas pesquisas. Duas estratégias utilizadas para alcançar este objetivo são a redução das emissões e a captura e armazenagem desses gases.

A redução das emissões pode ocorrer pela redução do consumo de energia ou pelo uso de fontes de energia que não emitem ou emitem menos GEE. Estas alternativas visivelmente têm esbarrado nas dificuldades em promover mudanças de hábitos da população, e na falta de medidas políticas efetivas para incentivar o uso de novas fontes de energia. Os métodos de captura dos GEE empregam adsorventes específicos para esses gases, que apesar de serem eficientes, são muito caros e requerem gasto expressivo de energia em alguma das etapas do processo, seja na produção do material, na sua reciclagem, ou durante o transporte e armazenagem dos gases capturados (Tsouris et al., 2010).

Todos estes fatos fizeram redespertar o interesse numa das fontes de energia mais antigas: a biomassa. As plantas capturam o CO₂ da atmosfera através da fotossíntese para a formação de suas estruturas, que posteriormente podem ser utilizados como fonte de energia e como matéria prima para diversos produtos.

Nos países mais desenvolvidos, o interesse pelo uso de biomassa para produção de energia se intensificou após a assinatura do Protocolo de Kyoto, quando alguns desses países se comprometeram em reduzir suas emissões de GEE. Outro fator que também motivou os investimentos em pesquisas sobre o uso da biomassa foi a busca por substituintes aos combustíveis fósseis, principalmente ao petróleo e ao gás natural. Com o constante aumento dos preços destes combustíveis, a substituição deles ajuda tanto a baixar seus preços bem como reduz a sua flutuação (Basu, 2010).

A grande disponibilidade de biomassa faz dela a quarta maior fonte de energia entre os combustíveis, perdendo apenas para carvão mineral, petróleo, e gás natural. Algumas das suas características que a tornam atrativas para utilização, são (Demirbas, 2009):

- É o único recurso orgânico renovável disponível em todos os lugares e que pode ser produzido de maneira sustentável;
- Sua exploração aparenta ter impactos positivos para o meio ambiente, especialmente pela menor emissão de GEE;
- Apresenta grande potencial econômico, devido à diversidade e quantidade de matérias primas que podem ser exploradas, e visto que o preço dos combustíveis fósseis tende a aumentar ainda mais no futuro.

A combustão direta é a forma de aproveitamento da energia armazenada na biomassa mais antiga e utilizada no mundo, sendo responsável por mais de 97 % da produção de bioenergia. As novas formas de aproveitamento energético da biomassa envolvem a conversão desta em combustíveis líquidos (álcool, biodiesel, e bio-óleo) ou gasosos (metano, hidrogênio, e monóxido de carbono) (Demirbas, 2009). No entanto, com estas formas de utilização da biomassa, o sequestro líquido de CO₂ continua sendo nulo, pois o C acaba voltando em pouco tempo ao seu ciclo rápido. Uma alternativa que vem sendo proposta é o uso do carvão produzido durante a conversão da biomassa em bio-óleo ou gases combustíveis através da pirólise, como forma de sequestrar o CO₂ da atmosfera. A razão para isto será apresentada mais adiante.

2.2 A proposta do biocarvão

A pirólise é a decomposição termoquímica da biomassa em ambiente sem ou pobre em oxigênio livre. Apesar da pirólise não ser a forma mais lucrativa de aproveitamento energético da biomassa, ela tem as vantagens de ser uma tecnologia de baixo custo, de fácil execução, e não exige matérias primas específicas como ocorre na produção de álcool e biodiesel (Basu, 2010).

Todo material orgânico disponível pode ser utilizado, tanto restos de alimentos ou de culturas agrícolas, assim como resíduos domésticos e industriais e mesmo lodo de esgoto. Muitos resíduos de diferentes atividades não recebem destinos apropriados e passam a compreender problemas ambientais, e o aproveitamento destes é importante, tanto para a economia local por agregar valor aos produtos obtidos desses resíduos, como para o meio ambiente (El-Hendawy, 2005). Desta forma, com o uso da pirólise para o aproveitamento da biomassa e outros resíduos orgânicos, três grandes benefícios são alcançados: produção de energia, manejo de resíduos, e amenização da poluição ambiental (Lehmann & Joseph, 2009).

Na decomposição térmica da biomassa, os produtos sólidos formados compreendem diversos compostos de carbono. De acordo com a temperatura que a biomassa é submetida, os sólidos produzidos podem variar de levemente alterados a completamente carbonizados, de amorfos a cristalinos, de partículas coloidais a grandes, restando nenhuma ou poucas evidências do material de origem (Keiluweit et al., 2010). Uma síntese das características dos diferentes produtos sólidos da alteração térmica da

biomassa é apresentada na figura 1, com informações de Masiello (2004), Downie et al. (2009) e Spokas (2010).

Temperatura de pirólise	~200 °C → > 2000 °C			
Grau de alteração	biomassa levemente carbonizada	carvão	fuligem	grafite
Estruturas do material precursor	abundantes	presente	nenhuma	
Recalcitrância	baixa	alta	muito alta	
Relação O/C	> 0,6	0,6–0,2	< 0,2	0

Figura 1. Esquema das alterações sofridas pela biomassa durante o aquecimento

Apesar de serem dados nomes aos diferentes produtos da decomposição térmica da biomassa, não há limites definidos que possibilitem distinguir exatamente estes compostos. Na literatura que trata do assunto, esse contínuo de produtos formados pela alteração térmica recebe a denominação genérica de carbono pirogênico (Schmidt & Noack, 2000).

A novidade que surgiu foi a nova aplicação dada ao carvão produzido por essa forma de utilização da biomassa. Atualmente, o carvão é utilizado como matéria prima em atividades industriais e para a produção de energia através da sua combustão. Porém, como dito acima, com estas formas de uso o sequestro líquido de CO₂ da atmosfera é nulo. Então tem sido proposto que este carvão deve ser armazenado em lugares que retardem o retorno do carbono ao seu ciclo rápido.

Alguns pesquisadores têm sugerido a proposta de armazenar o carvão no fundo dos oceanos ou enterrados em grandes profundidades na litosfera (Stallard, 1998; Smith et al., 1999; Yowell & Ferrell, 2005; Kintisch, 2007). Estas são formas certamente muito eficientes de estocar o carbono por longos períodos de tempo longe do seu ciclo rápido. Contudo, a adição do carvão aos solos, ao mesmo tempo em que retém o C numa forma estável, também exerce benefícios ao sistema solo–planta.

Lehmann et al. (2006) propuseram o uso do termo biocarvão (do inglês *biochar*) para o carvão vegetal utilizado para o sequestro de carbono em conjunto com o manejo dos solos. Na língua inglesa, o termo *biochar* já era utilizado anteriormente para ajudar na distinção entre o carvão produzido a partir da biomassa (*charcoal*) do carvão mineral (*coal*).

Esta nova destinação do carvão é um assunto recente e que tem atraído o interesse de muitos cientistas no mundo todo. Segundo Lehmann & Joseph (2009), os fatos que servem de base para o forte interesse nesta forma de utilização do carvão são: grande recalcitrância do carvão; descoberta que resíduos de carvão são a explicação para o alto conteúdo de carbono e pela manutenção da fertilidade dos solos conhecidos como Terra Preta de Índio, e; pesquisas têm encontrado que os benefícios da aplicação de carvão no solo estão além de capacidade deste de reter nutrientes e umidade.

2.3 Carbono pirogênico no ambiente

Várias pesquisas, em diversas partes do mundo, têm encontrado carvão em depósitos sedimentares (Masiello & Druffel, 1998) e em solos (Swift, 2001; Liang et al., 2006), com idades estimadas que variam de centenas a milhares de anos. Em alguns casos, uma grande proporção do estoque do C no solo se deve ao C pirogênico. Em solos Terra Preta de Índio, Glaser et al. (2001) encontraram que até 35 % do carbono do solo consiste de C pirogênico. Em chernozems na Alemanha, o C pirogênico corresponde a até 45 % do C do solo (Schmidt et al., 1999), e em solos da Austrália e Estados Unidos, segundo Skjemstad et al. (1996, 2002), esta proporção chega a 30 e 35 %, respectivamente.

A persistência do carvão no ambiente por tanto tempo deve-se a sua estrutura aromática policíclica (Glaser et al., 2001). Os materiais carbonizados apresentam também alguns grupos funcionais que podem ser ionizados (carboxílicos e fenólicos), através dos quais são capazes de associarem aos componentes do solo e fazerem parte da estrutura deste. Com isto, o C pirogênico se encontra protegido, aumentando sua permanência no ambiente (Brodowski et al., 2006).

O tempo que o C pirogênico é capaz de permanecer no ambiente ainda não é conhecido com grande precisão. Se fosse inerte, em menos de 100.000 anos as reservas de C da Terra seriam convertidas em C pirogênico pelos incêndios de ocorrência natural (Kuhlbusch & Crutzen, 1995). Para estimar o tempo de residência médio do C pirogênico, têm sido realizadas medições dos estoques deste em ambientes próximos e semelhantes, mas com diferentes históricos de ocorrência de incêndios. Enquanto alguns trabalhos têm encontrado tempos de residência variando de centenas a milhares de anos (Preston & Schmidt, 2006; Lehmann et al., 2008; Hammes et al., 2008), outros

têm encontrado que esse tempo pode ser menor, de alguns anos a décadas (Bird et al., 1999; Nguyen et al., 2008).

Parte do C pirogênico pode ser degradado biotica e abioticamente (oxidação química, foto-oxidação, e solubilização). Observações em campo e ensaios em laboratório têm demonstrado que microrganismos são capazes de degradar a porção da biomassa que sofreu menor alteração térmica, e após o consumo desta, continua ocorrendo alguma oxidação abiótica do material restante, mas em baixíssima velocidade (Bruun et al., 2008; Zimmermann, 2010).

Outra importante causa da redução da quantidade de C pirogênico no ambiente é o seu transporte pela erosão e por percolação. O pequeno tamanho da maioria das partículas de C pirogênico e a facilidade com que ocorre a fragmentação das partículas maiores favorecem o seu transporte dentro do perfil do solo, razão pela qual é encontrado em horizontes subsuperficiais (Hammes et al., 2008; Nguyen et al., 2008). O pequeno tamanho e a baixa densidade das partículas fazem com que o C pirogênico seja facilmente transportado pelo vento e pela água. A não incorporação no solo após os incêndios naturais, ou quando aplicado para fins agrícolas, também favorecem sua perda pela erosão superficial (Rumpel et al., 2006; Major et al., 2010).

Apesar das perdas que ocorrem, estas se dão basicamente no início, após a exposição do C pirogênico no ambiente. Em uma área de savana com ocorrência de incêndios, Nguyen et al. (2008) descobriam que partículas superficiais de carbono pirogênico podem ser oxidadas rapidamente dentro de menos de cinco anos após sua exposição no ambiente, enquanto que a camada 10 nm abaixo da superfície permanece praticamente inalterada. Liang et al. (2008) não encontraram mudanças no grau de aromaticidade da estrutura em partículas de C pirogênico com idades variando entre 700 e 7000 anos.

2.4 Biocarvão no manejo do solo

Muitos dos benefícios esperados do uso do biocarvão no manejo dos solos são baseados em estudos dos solos Terra Preta de Índio, nos quais o C pirogênico constitui uma grande porção do C total. Estes solos mantêm uma maior disponibilidade de cátions e de P que solos adjacentes apesar das condições de intensa lixiviação que ocorrem na Amazônia (Lima et al., 2002). Como a fração mineral desses solos é composta basicamente de caulinita e óxidos, a habilidade de reter íons destes solos

depende quase que totalmente do conteúdo de matéria orgânica. Além da capacidade de reter cargas associado ao maior teor de matéria orgânica, foi observado que estes solos apresentam uma maior capacidade de reter cargas por quantidade de matéria orgânica comparado com solos adjacentes (Lehmann et al., 2006).

Ainda existem poucos estudos sobre os efeitos da aplicação de biocarvão sobre a produção agrônômica, mas os resultados encontrados têm sido animadores. Em geral, não se observa resposta à aplicação de biocarvão quando este é aplicado sozinho ao solo, devido ao pequeno conteúdo de nutrientes disponíveis. Contudo, quando aplicado em associação com fertilizantes, a produção é maior que quando os fertilizantes são aplicados isoladamente (Lehmann et al., 2003; Steiner et al., 2007). Os autores observaram que o biocarvão retém os nutrientes, reduzindo a perda destes por lixiviação e aumentando a absorção pelas plantas, com consequente aumento da produtividade. A capacidade de aumentar e tamponar o pH do solo, amenizando a toxidez causada por Al^{3+} (Steiner et al., 2007; van Zwieten et al., 2010), aliada à capacidade do biocarvão de reter água (Glaser et al., 2002; Atkinson et al., 2010) são outros fatores que contribuem para o aumento da produtividade das culturas.

A agregação das partículas do solo também é melhorada com a incorporação de biocarvão ao solo, principalmente em solos com grau fraco de estrutura, repercutindo em maior disponibilidade de água às plantas e menor taxa de erosão (Piccolo & Mbagwu, 1990; Piccolo et al., 1996).

2.5 Formas de produção e propriedades do biocarvão

A grande maioria dos trabalhos sobre pirólise da biomassa tem sido feito com o interesse para o desenvolvimento de carvões ativados mais efetivos e, nos últimos anos, vem crescendo o número de trabalhos visando a produção de bioenergia. O custo associado à produção de carvão para fins específicos explica porque ele nunca deve ter sido pesquisado para o manejo dos solos. Como algumas biomassas utilizadas para a produção de carvão ativado atualmente vem sendo também utilizadas para produção de bioenergia e biocarvão, algumas informações podem ser aproveitadas da literatura sobre carvão ativado.

Algumas propriedades importantes do biocarvão para o seu uso no manejo dos solos estão relacionados ao aumento da capacidade de reter íons, porosidade, superfície específica, bem como à sua resistência física e química. Os fatores que mais

influenciam estas propriedades são a característica do material precursor (biomassa), a taxa de aquecimento, tempo de reação e a temperatura em que ocorre a pirólise.

A constituição química da biomassa afeta sobremaneira a constituição final do biocarvão, assim como suas características físicas e químicas. Dentre os constituintes orgânicos, a temperatura de decomposição aumenta na sequência: hemicelulose, celulose e lignina, sendo a última a que mais contribui para a produção final de carvão (Basu, 2010). Quando submetidos a altas taxas de aquecimento, ocorre aumento da decomposição desses em voláteis e líquidos, resultando em maior aproveitamento energético da biomassa, porém com menor produção de carvão. Nesta condição, a transferência de calor e de massa na superfície das partículas da biomassa é acelerada, e o carvão produzido apresenta maior ocorrência de fissuras, maior área superficial específica e maior porosidade, porém menor resistência física (Byrne & Nagle, 1997). O inverso ocorre em baixa taxa de aquecimento da biomassa.

Para a maioria das biomassas, o aumento da temperatura e do tempo de reação reduz a produção final tanto de voláteis e líquidos, como de carvão. Porém, estes fatores associados favorecem o aumento da organização estrutural do carvão produzido, aumentando a resistência física e química deste (Byrne & Nagle, 1997). Enquanto a temperatura e tempo de reação não são suficientes para alcançar a condição em que a taxa de desestruturação da biomassa exceda a taxa de estruturação desta, ocorre um contínuo aumento da porosidade e da área superficial específica do carvão. A temperatura e o tempo de reação num primeiro estágio causam a decomposição dos compostos menos resistentes, deixando apenas os mais resistentes dando a estrutura do novo material. O prolongado aquecimento e altas temperaturas pode causar o colapso das paredes dos poros, levando ao aumento do volume de poros, porém reduzindo a área superficial específica (Brown et al., 2006; Zhang et al., 2004).

Os metais, especialmente os alcalinos e alcalino terrosos, catalisam reações de despolimerização da hemicelulose e da celulose. Com a redução do tamanho das moléculas, a temperatura necessária para provocar a decomposição da biomassa é reduzida e a produção de voláteis é aumentada. Também ocorre aumento da produção de carvão com o aumento do teor de metais na biomassa (Sutton et al., 2001; Fahmi et al., 2007). Este fato tem levado os novos sistemas de produção a utilizarem fontes de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente carbonatos e cloretos) para aumentar o rendimento e a qualidade da energia obtida da biomassa.

Parte dos metais utilizados como catalisadores na produção de energia é perdida na vaporização. O restante que permanece no carvão se encontra quase totalmente em forma disponível às plantas (Yu et al., 2005). Como o potássio, cálcio, e magnésio são elementos essenciais para as plantas e são usados em grandes quantidades na agricultura, a produção de energia a partir da biomassa, usando esses elementos como catalisadores, pode ser uma prática viável de produzir carvão com boas características agronômicas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material precursor e pirólise

A biomassa utilizada neste estudo foi madeira de Eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*; 7 anos), em peças com dimensões de $10 \times 1 \times 1$ cm. O processo de pirólise foi realizado em forno tipo mufla, dentro de um cadinho metálico que conta com apenas uma saída na sua parte superior para permitir a saída dos voláteis, restringindo assim a entrada de novo oxigênio no seu interior (Figura 2).

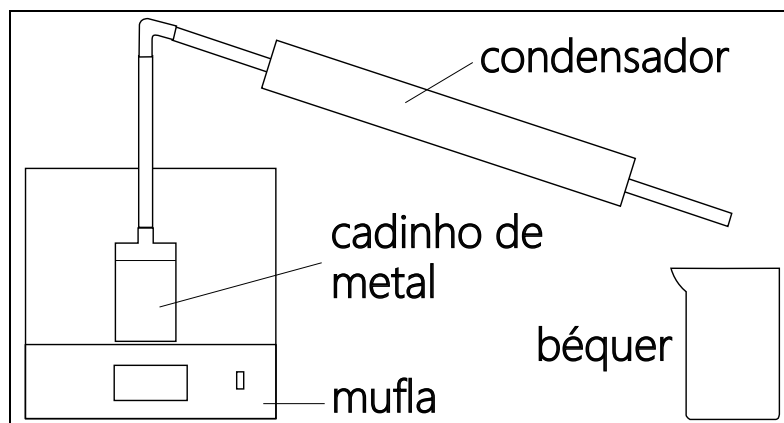


Figura 2. Esquema do aparato utilizado para a pirólise.

Foram avaliadas nove temperaturas de pirólise (TP), de 300 a 700 °C, com intervalos de 50 °C, e três taxas de aquecimento (TA), sendo elas 5, 22,5, e 40 °C/min (TA5, TA22,5 e TA40). Antes da carbonização, as amostras de madeira foram secas a 105 °C por 24 h em estufa com circulação forçada de ar. Cada amostra consistiu de dez peças de madeira. Para todos os tratamentos, o tempo de residência na temperatura final de pirólise foi de 15 min. Após este tempo, foi aguardada a redução da temperatura interna da mufla para cerca de 100 °C para realizar a retirada do carvão de dentro do

cadinho. Em seguida, o carvão produzido foi armazenado em dessecador, até que todos os tratamentos dentro de uma repetição tivessem sido realizados, considerado o fator tempo como bloco. Este procedimento se faz necessário porque o carvão sofre reações de oxidação em contato com a atmosfera, alterando a quantidade de grupos superficiais ativos (cargas) (Boehm, 2008), que é uma das características que foi avaliada.

O bio-óleo (também chamado de voláteis condensáveis ou líquido pirolenhoso) liberado durante a pirólise foi recolhido para a determinação da quantidade produzida. Os rendimentos gravimétricos em carvão, bio-óleo e gases (também chamado de voláteis não condensáveis; estimado por diferença: gases = massa inicial da madeira – (massa de carvão + massa de bio-óleo)) foram calculados em relação à massa seca da madeira.

3.2 Análise termogravimétrica em atmosfera de N₂

Para reforçar o entendimento dos processos envolvidos na pirólise, foi realizada a análise termogravimétrica em atmosfera de N₂ da madeira utilizada neste ensaio, e dos carvões produzidos nas TP de 300, 500 e 700 °C, e TA de 22,5 °C/min. Foi feita a análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial (TG-DTA) em aparelho Netzsch STA 409EP, com atmosfera de N₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás de 100 mL/min.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram selecionadas peças de carvão produzidas a 300, 500 e 700 °C, nas três TA. Apesar de ser conhecido que o carvão apresenta alguma condutividade elétrica, uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das observações, para garantir condutividade suficiente para gerar boas imagens. As imagens foram obtidas num aparelho LEO 1430VP, no Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV.

3.4 Caracterização física dos carvões

Para estimar o volume dos carvões após a pirólise, foi tomada a medida da largura no meio do maior lado das peças. Devido à tortuosidade das peças de carvão, o comprimento não foi medido, e foi considerado para todos os tratamentos como igual ao valor inicial (10 cm).

A resistência física do carvão foi avaliada de maneira similar ao teste de tamboramento comumente utilizado na indústria de carvão vegetal. Todo o carvão produzido nos tratamentos foi colocado em garrafa PET de 500 mL, e na sequência colocados para agitar por 4 h em agitador rotatório tipo Wagner, a 50 rpm. Após este tempo, os carvões foram separados em duas frações, uma maior e outra menor que 2 mm de diâmetro médio. As duas frações foram secas em estufa (105 °C, 24 h) e pesadas. A avaliação foi feita em termos percentuais de finos.

A densidade do carvão foi determinada de duas formas. A densidade global (massa de carvão/(volume de carvão + volume de poros)) foi calculada pela divisão da massa pelo volume das peças de carvão após a pirólise. A densidade de partícula (massa de carvão/volume de carvão) foi estimada com as amostras moídas, pelo método do balão volumétrico com álcool, a qual consistiu na pesagem de 1 g de carvão ou madeira em balão volumétrico de 25 mL, seguido da adição de cerca de 10 mL de álcool; o tempo de penetração do álcool nas amostras foi de 1 h, com agitações manuais dos balões a cada 10 min; após esse tempo, o balão era completado com álcool e imediatamente pesado.

3.5 Caracterização química dos carvões

Após a determinação de finos, os carvões foram moídos em almofariz de ágata e passados por peneira com 0,105 mm de abertura de malha. A moagem das amostras menos carbonizadas e da madeira foi realizada em moinho do tipo Wiley. A seguir as amostras foram novamente secas em estufa (105 °C, 24 h), e mantidas em dessecador para serem utilizadas em todas as demais análises.

Foram feitas as determinações dos teores de C, H e N em analisador elementar (PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O), e dos teores de Ca, K, Mg, P, S, B, Cu, Fe, Mn e Zn pela incineração das amostras (1 g) em forno tipo mufla (550 °C; 4 h), com a solubilização das cinzas em HCl 0,5 mol/L e dosagem por espectrofotometria de emissão atômica com plasma induzido (EEA-PI). O teor de O foi estimado por diferença. Também se realizou a extração de Ca, K, Mg, P, S, B, Cu, Fe, Mn e Zn em solução de HCl 0,1 mol/L, na proporção de 1:20 (m/v), com posterior dosagem por EEA-PI.

As amostras de carvão, na forma de pó, foram caracterizadas por difratometria de raios X no pó (DRXP), com radiação CoK α , tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, e

por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em pastilhas de KBr.

Para estimar a capacidade de troca de cátions da madeira e do carvão, realizou-se o seguinte procedimento: em tubo tipo falcon (50 mL) com massa conhecida, pesou-se, em balança analítica, 1,00 g de amostra; em seguida foram adicionados 20 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol/L, pH 7,0; após 2 h de agitação (agitador horizontal, 100 rpm), as amostras foram passadas em papel filtro (filtração lenta), e lavadas (5 vezes) com água destilada para retirar o excesso de íons não adsorvidos; após a lavagem as amostras foram transferidas ao tubo de centrífuga com o auxílio de uma pisseta, e colocadas para secar em estufa, a 70 °C, por 72 h; depois disso, pesou-se o tubo de centrífuga com a amostra, e por diferença foi obtido a massa remanescente da amostra; nesta, foram adicionadas 20 mL de solução de KCl 1 mol/L, seguindo-se nova agitação por 2 h; por filtração (papel de filtração lenta), separou-se a amostra da solução, na qual foi determinada a concentração de Ca por espectrofotometria de absorção atômica. A partir da concentração de Ca neste último extrato foi estimada a capacidade de troca de cátions das amostras.

Para a determinação do pH das amostras, misturou-se 1 g de amostra de carvão ou madeira em 20 mL de água, e após 2 h de contato foi feita a leitura em potenciômetro.

3.6 Recalcitrância dos carvões

A recalcitrância dos carvões produzidos foi comparada através de análises TG–DTA e oxidação por dicromato.

A análise TG–DTA foi feita em aparelho Netzsch STA 409EP, com atmosfera de ar, taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás de 100 mL/min.

Em estudos da matéria orgânica do solo por termogravimetria, em geral a perda de massa associada aos eventos térmicos que ocorrem em temperaturas abaixo de aproximadamente 400 °C são atribuídas a compostos orgânicos menos recalcitrantes, e a perda de massa acima dessa temperatura, a compostos orgânicos mais recalcitrantes. A razão entre a quantidade de compostos mais recalcitrantes e menos recalcitrantes, tem sido utilizada como um índice para caracterizar a estabilidade térmica da matéria orgânica do solo (Plante et al., 2009). No entanto, nos carvões produzidos em 600 e 700 °C ocorreu pouca perda de massa associada a compostos menos recalcitrantes, e,

nos carvões produzidos em 400 e 500 °C, não é possível estabelecer um limite definido distinguindo entre essas classes de compostos, fazendo com que esse índice tenha pouco valor para a caracterização da estabilidade térmica dos carvões . Assim, foram usados como medidas da estabilidade térmica dos carvões a temperatura em que se completou a termodecomposição de 50 % da massa inicial, a temperatura em que ocorre máxima taxa de perda de massa durante o último evento térmico, e a porção da massa inicial remanescente na temperatura de 400 °C.

A determinação de C pela oxidação com dicromato de potássio foi realizada pelos métodos de Walkley & Black (1934) (sem aquecimento) e Yeomans & Bremner (1988) (com aquecimento), seguindo a metodologia descrita para análise de solos por Mendonça & Matos (2005).

3.7 Análise dos dados

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimento gravimétrico de carvão, bio-óleo e gases

Nas três taxas de aquecimento (TA), a conversão da madeira em bio-óleo aumentou até uma determinada faixa de temperatura, após a qual não houve novos incrementos. A menor temperatura para alcançar maior produção de bio-óleo foi de 400 °C para a TA5, e 450 °C para as TA22,5 e TA40, sendo as respectivas taxas de conversão obtidas de aproximadamente 41,2, 46,5 e 48,1 % (Figura 3).

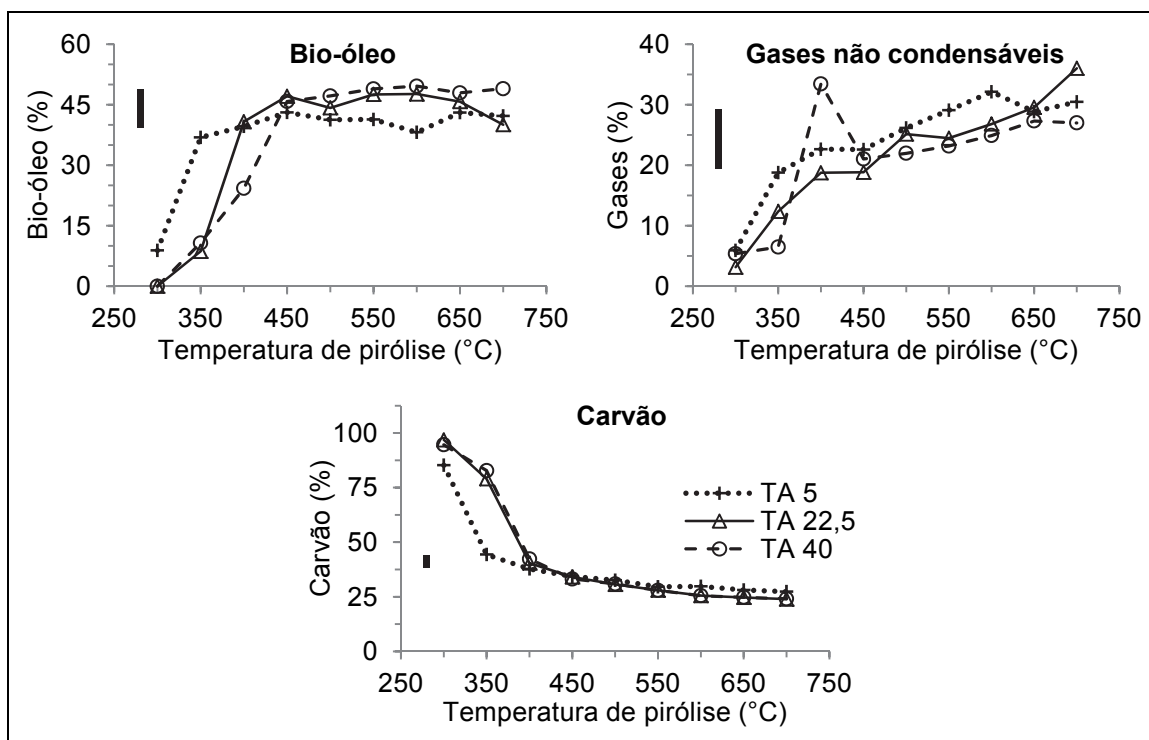


Figura 3. Rendimento gravimétrico de carvão, bio-óleo e gases não condensáveis em função da taxa de aquecimento e da temperatura de pirólise. Barra = DMS 5 %.

O menor rendimento com a TA5 deve-se a reações secundárias de decomposição térmica do bio-óleo produzido. Quando a pirólise é conduzida a uma baixa TA, a temperatura demora a atingir um determinado valor, no qual ocorre uma maior taxa de decomposição térmica dos componentes da biomassa, e há uma reduzida velocidade de saída dos compostos recém-formados do sistema. Ao permanecerem no sistema sob alta temperatura, os compostos recém-formados sofrem novas reações de decomposição (reações secundárias), sendo convertidos principalmente em compostos de menor massa molecular (na maioria gases, como CO₂, CO, e H₂O) e carvão (Ranzi et al., 2008; Garcia-Perez et al., 2008a).

O carvão também sofre reações secundárias de termodecomposição. Isto é evidente nas temperaturas superiores àquelas em que se atingiu a máxima produção de bio-óleo, onde se observa o aumento do rendimento de gases e redução do rendimento de carvão (Figura 3). Assim, as reações de termodecomposição secundárias contribuem tanto para o aumento do rendimento de carvão com a redução da TA, como para a conversão de carvão em gases nas três TA.

A celulose, a hemicelulose e a lignina são os principais constituintes da biomassa levados em conta nos estudos da pirólise como forma de aproveitamento energético da biomassa. Apesar da importância desses três constituintes no processo, a dificuldade de execução e a inexatidão dos métodos de quantificação destes componentes, somada à complexidade das reações de termodecomposição da biomassa, fazem com que seja comum em muitos trabalhos a não quantificação destes nas biomassas estudadas (Ranzi et al., 2008). Por este motivo, no presente trabalho também não foi realizada a quantificação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina na madeira de eucalipto utilizada no estudo. A falta desta informação não acarreta em grandes problemas na interpretação dos resultados, já que a termodecomposição destes compostos tende a ocorrer em temperaturas características, independente da biomassa estudada.

A hemicelulose é a menos estável desses três componentes da biomassa, e sua termodecomposição ocorre na faixa de 150–350 °C, e com taxa máxima em torno de 270 °C. A celulose possui composição química semelhante à hemicelulose, mas devido ao seu arranjo cristalino, é mais resistente à termodecomposição, que ocorre na faixa de 275–400 °C, com taxa máxima em torno de 350 °C. A termodecomposição da lignina ocorre de 250 a 500 °C, mas sem nenhuma faixa de temperatura em que a taxa de decomposição é mais intensa (Yang et al., 2007).

Com estas informações, pode-se inferir que a redução do rendimento de carvão que ocorreu com o aquecimento até 400 °C se deve principalmente à termodecomposição da hemicelulose e da celulose. Já nas temperaturas superiores, predominaram as reações de termodecomposição da lignina e dos resíduos sólidos da celulose e hemicelulose (Figura 3).

A perda de massa observada com o aquecimento até 400 °C (60 %), está próximo do teor médio de 67 % de celulose + hemicelulose encontrado em amostras de *Eucalyptus cloeziana* por Trugilho (1995), enquanto que o rendimento de carvão com a pirólise até 700 °C (25 %) está próximo do teor médio de lignina encontrado pelo

mesmo autor (27 %). Esta comparação é condizente com o conhecimento que se tem de que a lignina é o componente cujo teor na biomassa melhor se correlaciona com o rendimento de carvão, enquanto a celulose e hemicelulose são as principais responsáveis pela produção de bio-óleo e gases não condensáveis (Antal & Grønli, 2003).

Apenas a quantificação do rendimento gravimétrico dos diferentes produtos da pirólise não é suficiente para prever a viabilidade de uso do processo para produção de energia. Para isso, seria necessário conhecer o poder calorífico do bio-óleo e dos gases produzidos, e a energia gasta na pirólise da biomassa. No entanto, estas informações não foram levantadas neste trabalho.

Da inspeção visual do bio-óleo produzido, constatou-se que aqueles produzidos nas menores temperaturas de pirólise (TP) apresentam aspecto aquoso e cor verde-escura. Em comparação, o bio-óleo produzido em maiores temperaturas ($> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) era mais viscoso e de cor preta, devido à presença de alcatrão, que é formado principalmente por condensados fenólicos oriundos da termodecomposição da lignina (Mohan et al., 2006). A presença de água no bio-óleo reduz o seu poder calorífico, o que sugere que a produção de bio-óleo em temperaturas maiores (menor teor de água e maior teor de compostos orgânicos) deve ser mais adequada para o uso energético.

Garcia-Perez et al. (2008b), trabalhando com pirólise rápida de *Eucalyptus loxophleba* também encontraram que a temperatura para a máxima produção de bio-óleo foi entre $450\text{--}475\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nessa faixa de temperatura, o bio-óleo produzido apresentou o maior teor de oligômeros e a maior viscosidade, e por trabalhar com partículas de menor tamanho ($0,1\text{--}0,6\text{ mm}$), obtiveram conversões de 63 % e 18 % da massa da madeira em bio-óleo e carvão, respectivamente. Em comparação, Barcellos (2007), trabalhando com *Eucalyptus cloeziana* e taxa de aquecimento de $1,67\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, obteve rendimento de 35,5 % de carvão.

4.2 Análise termogravimétrica em atmosfera de N_2

Para reforçar o entendimento dos processos envolvidos na pirólise, foi realizada a análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 da madeira utilizada neste ensaio, e dos carvões produzidos nas TP de 300, 500 e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, e TA de $22,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figura 4).

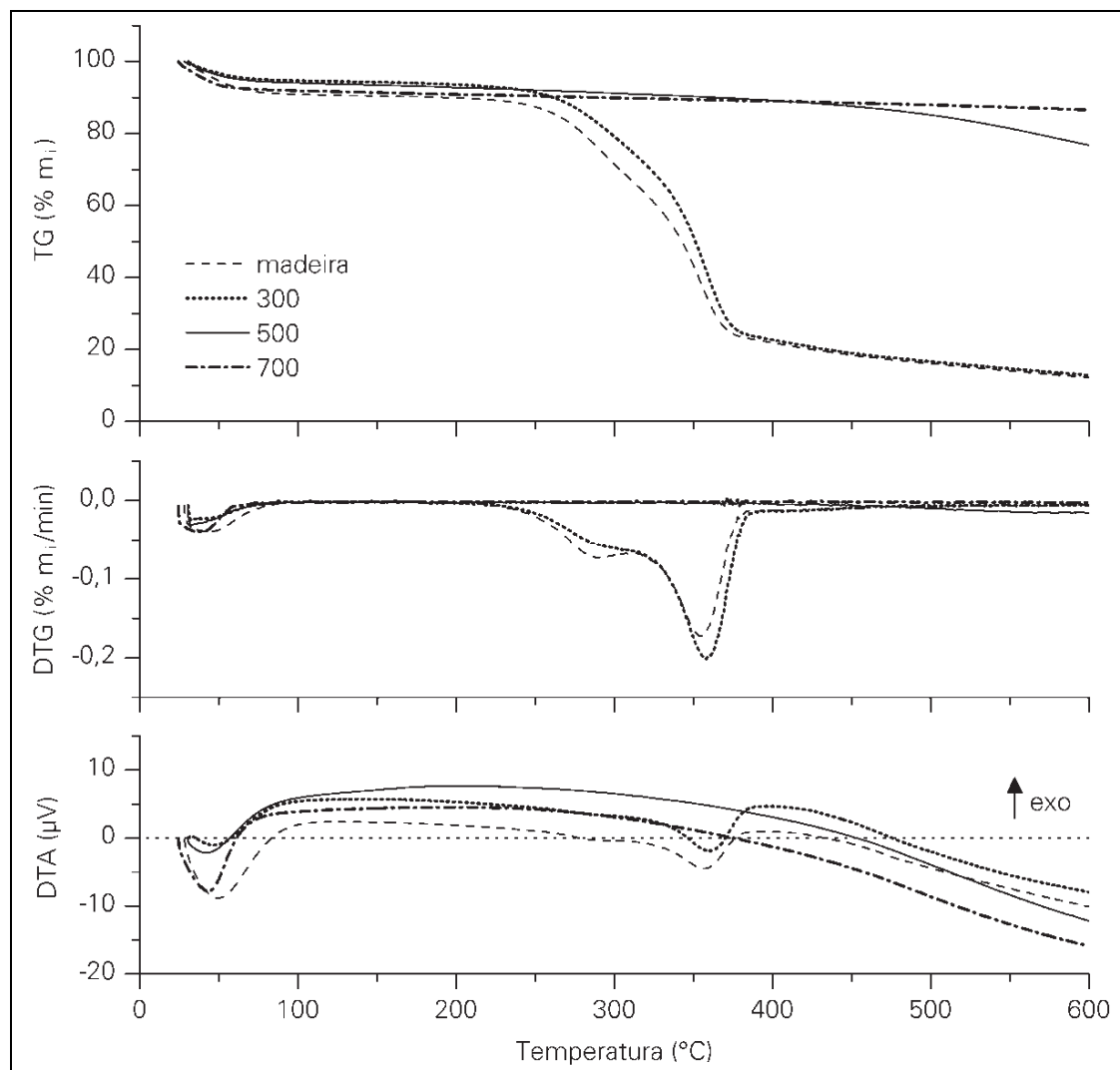


Figura 4. Análise termogravimétrica (TG, DTG e DTA) dos carvões TP300–TA22,5, TP500–TA22,5 e TP700–TA22,5 e da madeira em atmosfera de N₂. m_i = massa inicial.

Na fase inicial do aquecimento das amostras, nota-se um evento endotérmico, comumente associado à perda de água da amostra. A quantidade de água contida nos carvões aumentou com o aumento da TP, correspondendo a 4,4, 5,2 e 6,4 % da massa da amostra nos carvões produzidos a 300, 500 e 700 °C, respectivamente. Este resultado pode estar associado à maior porosidade do carvão produzido a 700 °C, como consequência da perda de massa adicional que sofreu em relação aos outros dois carvões, devido às reações de termodecomposição secundárias. A maior umidade da madeira (9,1 % da massa) está associada ao caráter hidrofílico da hemicelulose e celulose, as quais já haviam sofrido alguma degradação térmica no carvão produzido a 300 °C.

O padrão de termodecomposição do carvão produzido a 300 °C foi semelhante ao da madeira. Como o primeiro já havia sofrido um tratamento térmico anterior ao

teste, ele apresenta uma menor taxa de perda de massa no primeiro evento de termodecomposição (Figura 4; 290 °C), região característica da termodecomposição da hemicelulose, como dito anteriormente. A perda de massa neste evento, calculado com base na massa das amostras sem o teor de umidade, foi de 23,4 e 18,6 % para madeira e carvão produzido a 300 °C, respectivamente. Apesar de neste valor estar incluso também a perda de massa da decomposição dos outros componentes da madeira, ele é semelhante ao teor de hemicelulose comum no eucalipto (Rowell et al., 2005).

O segundo evento de termodecomposição teve pico em 356,7 °C na madeira e em 360,2 °C no carvão produzido a 300 °C, e resultou na redução de 50,8 e 56,0 % da massa seca, respectivamente. A maior temperatura em que ocorreu o pico deste segundo evento para o carvão produzido a 300 °C é devido à transformação parcial que a celulose já sofreu com o tratamento térmico, aumentando a sua resistência térmica (Wooten et al., 2004). Já a maior perda de massa desse carvão associado a este segundo evento, deve ter ocorrido em função do seu enriquecimento em celulose, causado pela prévia decomposição da hemicelulose. Esta hipótese é reforçada pelo padrão de termodecomposição idêntico entre a madeira e esse carvão, nas temperaturas superiores ao do segundo evento térmico, que culminaram com a perda de massa adicional de 13,3 e 12,4 %, respectivamente, com o aquecimento até 600 °C.

O rendimento de carvão na análise termogravimétrica foi de 12,4 e 13,1 % para a madeira e o carvão produzido a 300 °C, quantidade esta muito menor do que a obtida no ensaio em laboratório. Esse menor rendimento de carvão deve-se a dois fatores principais: ao fluxo de gás durante a análise termogravimétrica, que transporta os produtos da pirólise para fora do local de reação a medida que são produzidos; e o menor tamanho das partículas de amostra (madeira ou carvão) utilizadas na análise termogravimétrica ($\varnothing < 0,105$ mm), que facilita a saída dos produtos da pirólise do interior da partícula, reduzindo a ocorrência das reações de termodecomposição secundárias.

Os carvões produzidos a 500 e 700 °C não apresentaram eventos de termodecomposição tão nítidos como os da madeira e do carvão produzido em 300 °C. As perdas de massa destes foram de 27,5 e 9,4 %, respectivamente, mostrando as reações de termodecomposição não haviam chegado a um equilíbrio com o tempo de pirólise usado no ensaio. O carvão produzido a 500 °C apresentou um aumento da taxa de perda de massa apenas quando a temperatura foi elevada acima daquela com a qual foi produzido. Este resultado indica que este carvão é menos resistente à

termodecomposição que o produzido em temperaturas maiores, e colaboram com os dados de rendimento gravimétrico de carvão, que indicam uma contínua e lenta termodecomposição destes com o aumento de temperatura.

Os eventos térmicos associados à termodecomposição da hemicelulose e da celulose são endotérmicos, enquanto que as reações de termodecomposição dos seus produtos são exotérmicos. Com a continuação do aquecimento das amostras após a faixa de temperatura em que ocorreram estas reações exotérmicas, o processo global passou a ser endotérmico. Esse evento pode estar associado à fusão e ao rearranjo estrutural dos compostos sólidos restantes, que será visto adiante nas imagens de MEV e na difração de raios X.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carvões

Na figura 5 são apresentadas imagens de MEV de alguns carvões e da madeira usada neste estudo. Foram feitas imagens por MEV de amostras de carvão produzidas a 300, 500 e 700 °C nas três TA, em duas formas: em pó e da superfície dos carvões antes da moagem. Devido à semelhança entre os carvões da TA22,5 e TA40, apenas as fotos do último são apresentadas. As imagens dos carvões em pó também não são mostradas devido não haver muita diferença entre eles. A principal observação feita do carvão em pó é a preferência do sentido de quebra do carvão, formando partículas com a forma de bastonete (comprido e estreito).

Houve pouca diferença entre os carvões produzidos a 300 °C e a madeira. Devido ao curto tempo de reação, o aquecimento da madeira até 300 °C causou principalmente a desidratação e a termodecomposição de alguns compostos orgânicos. Morfologicamente é notável a ruptura da madeira em camadas de células, não havendo diferença significativa entre as TA.

Com o aquecimento acima de 500 °C, a perda de massa devido a termodecomposição da celulose e hemicelulose já havia sido praticamente completada (Figura 3), e como resultado destas reações, os carvões apresentaram grande cisalhamento da estrutura. Nos carvões produzidos a 500 e 700 °C é possível observar o efeito da TA sobre a morfologia do carvão. O aumento da TA implicou em ruptura muito mais intensa da estrutura do carvão.

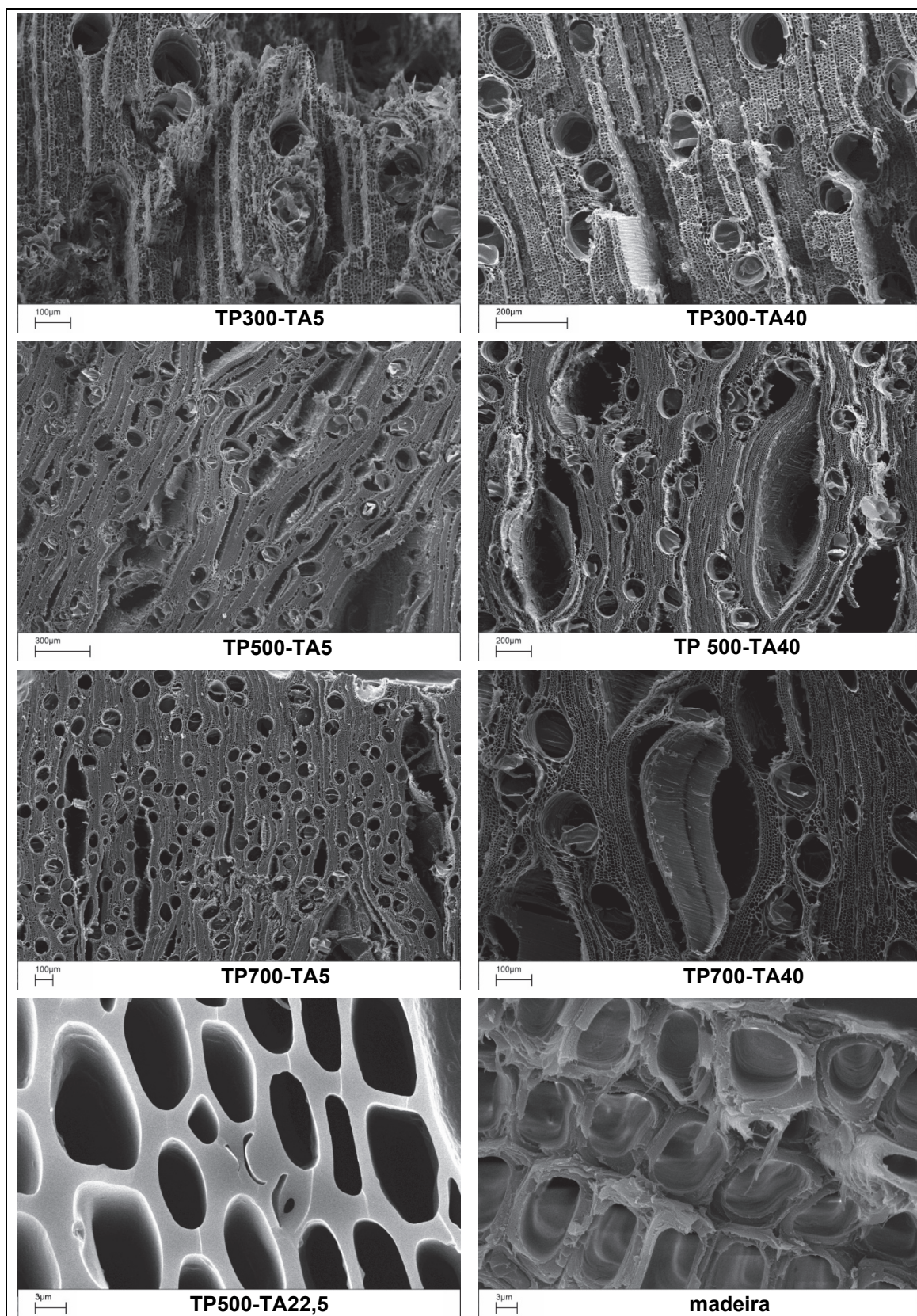


Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos carvões TP300–TA5, TP300–TA40, TP500–TA5, TP500–TA40, TP700–TA5, TP700–TA40 e TP500–TA22,5, e da madeira.

Na imagem do carvão produzido a 500 °C na TA22,5, observa-se que houve uma fusão dos compostos remanescentes da pirólise com o aquecimento da madeira, não sendo mais possível identificar os limites anteriores entre as diferentes camadas das paredes celulares. Provavelmente tenha sido essa fusão a responsável pelo evento endotérmico observado na curva de DTA (Figura 4) com a elevação da temperatura das amostras analisadas acima de 500 °C.

A partir das imagens de MEV, foi estimada a espessura das paredes celulares (Tabela 1). Houve a tendência da espessura da parede celular de reduzir com o aumento da TP. No entanto, a redução da espessura das paredes foi menos que proporcional à perda de massa causada pelo aumento da TP, sendo assim esperado um aumento da densidade de partícula do carvão (seção 4.4). Já o efeito da TA sobre a espessura da parede celular não é muito claro, uma vez que se esperava maior semelhança entre os carvões produzidos nas TA22,5 e TA40.

Tabela 1. Espessura da parede celular (μm ; média $\pm$ 1 desvio padrão; n = 12–19)

TP (°C)	TA (°C/min)			
	5	22,5	40	Média
300	4,0 $\pm$ 0,6	5,2 $\pm$ 1,3	3,8 $\pm$ 0,7	4,3
500	3,2 $\pm$ 0,9	1,6 $\pm$ 0,5	1,8 $\pm$ 0,6	2,2
700	1,9 $\pm$ 0,3	1,9 $\pm$ 0,7	1,6 $\pm$ 0,2	1,8
Média	3,0	2,9	2,4	
Madeira	3,6 $\pm$ 0,6			

Estas informações poderão ser de grande utilidade para o estudo de carvões com histórico de formação desconhecida, possibilitando a inferência da severidade de queima que o material sofreu, principalmente se ainda não tiverem sofrido transformações marcantes.

4.4 Resistência física e densidade

Alguns estudos têm mostrado que o tamanho de partícula da biomassa usada na pirólise pode afetar o rendimento dos produtos da pirólise. No entanto, estes efeitos são mais pronunciados quando se empregam taxas de aquecimento mais elevadas do que a utilizada neste trabalho, como nos processos conhecidos como pirólise rápida, nas quais se utilizam taxas de aquecimento da ordem de 500 a mais de 1000 °C/s. Shen et al. (2009), estudando o efeito do tamanho de partícula na pirólise rápida de eucalipto, não

encontraram diferença de rendimento gravimétrico de carvão, bio-óleo e gases entre partículas com tamanho entre 1,5 e 5,6 mm de diâmetro médio.

Neste trabalho, o objetivo do uso das peças de madeira maiores que os utilizados em outros trabalhos, foi de obter pedaços de carvão com dimensões que permitissem analisar a resistência física destes com instrumentos ou técnicas simples.

Antes de usar o teste de resistência descrito na seção Material e Métodos, outras opções que haviam sido testadas foram a de utilizar um penetrômetro de bancada e agitador vibratório orbital Rotap. O uso do penetrômetro não foi considerado adequado, porque os carvões produzidos em maiores TP apresentavam muitas rachaduras, originadas do rompimento da estrutura da madeira durante a pirólise (Figura 5), fazendo com que o resultado das medições apresentasse baixa precisão. Já os testes realizados com o agitador Rotap apresentaram baixíssimo rendimento de finos mesmo com prolongado tempo de agitação (< 2 % de finos com 1 h de agitação na velocidade 2 do aparelho), implicando em pequeno número de análises por tempo de serviço.

A proporção de finos produzidos no teste é uma medida da friabilidade do carvão, e é inversamente relacionada à sua resistência física. A importância da resistência física do carvão para seu uso no solo, além da resistência ao manuseio durante as operações de aplicação, pode ser de retardar a sua fragmentação física com o passar do tempo, reduzindo a sua exposição ao ataque de microrganismos e agentes oxidantes, contribuindo para a sua permanência no ambiente. Nas três TA, a resistência física do carvão reduziu com o aumento da TP até 500 °C (Figura 6a). A partir desta temperatura, nas TA22,5 e TA40 não houve alteração significativa da resistência, sendo observada um rendimento médio de finos de 32 e 33 %, respectivamente, entre os carvões produzidos acima de 500 °C. Já para os carvões produzidos na TA5, o rendimento de finos atingiu 20,7 % com a pirólise a 500 °C, que reduziram gradativamente para 16,6 % com a pirólise a 700 °C, demonstrando que a redução da TA favoreceu a redução do rendimento de finos no carvão.

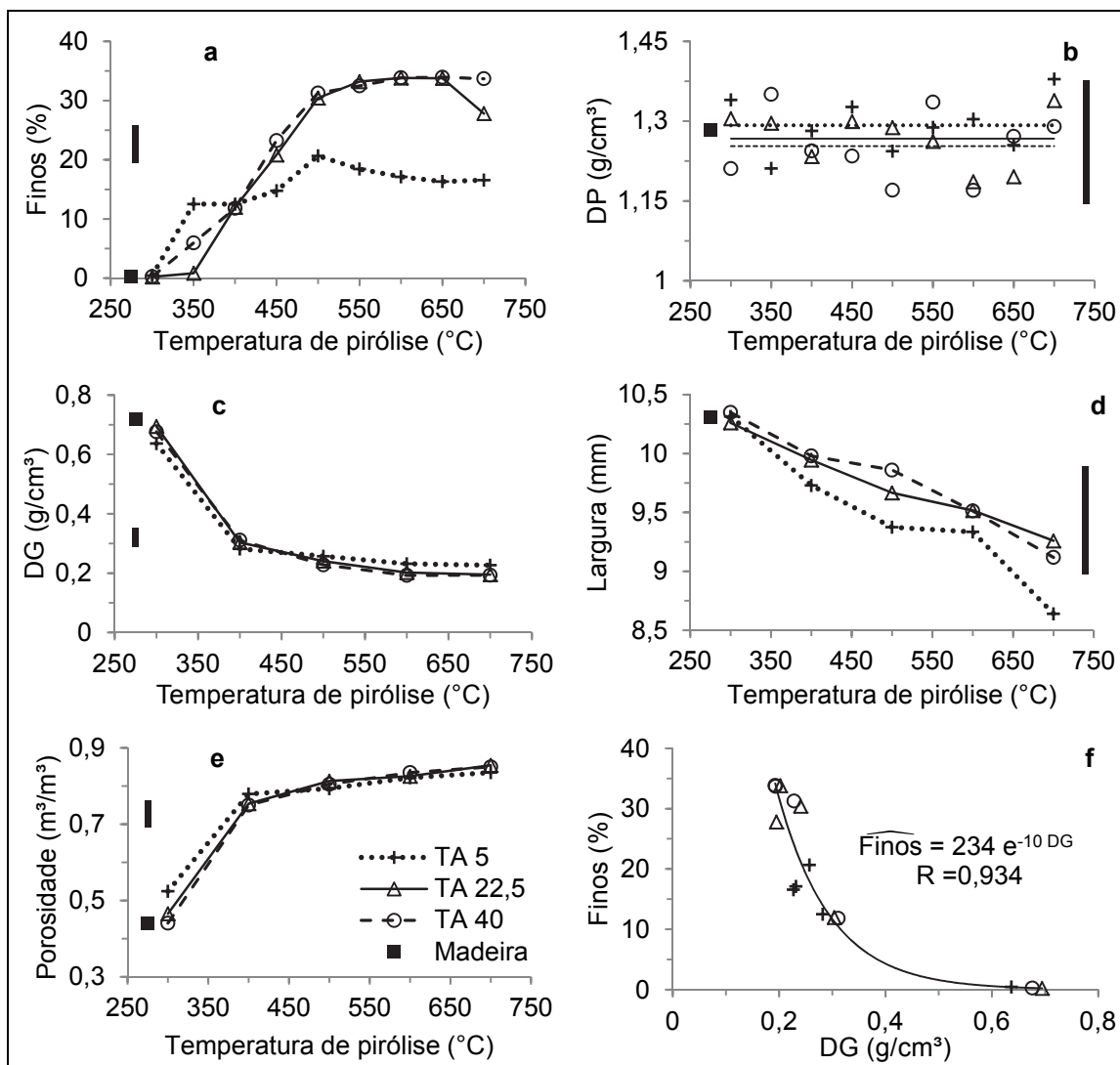


Figura 6. Rendimento de finos em porcentagem da massa (a), densidade de partícula – DP (b), densidade global – DG (c), largura média das peças de carvão (d), porosidade (e) e correlação entre proporção de finos e densidade global (f). Barra = DMS 5 %.

A redução da resistência física é devida à termodecomposição dos principais constituintes da madeira (celulose, hemicelulose e lignina). A celulose geralmente está presente em grandes quantidades e é o polímero mais forte presente nas madeiras, devido ao seu alto grau de polimerização e de orientação nas microfibrilas (cristalinidade; Figura 11), sendo considerada a principal responsável pela resistência física da madeira. A hemicelulose serve basicamente como matriz para a celulose, e a lignina atua na união entre as fibras da madeira, conferindo rigidez e dureza à parede celular (Winandy & Rowell, 2005).

No entanto, apenas a degradação térmica dos componentes da madeira não justifica toda a alteração da resistência física dos carvões. Outros fatores importantes são a densidade e a estrutura (morfologia) do carvão.

A estimativa da densidade pelo método do balão volumétrico com álcool, aqui denominada de densidade de partículas, não possibilita distinguir claramente qualquer tendência de comportamento com o aumento da TP ou entre as TA (Figura 6b). No entanto, em média a densidade do carvão reduziu com o aumento da TA, apesar da diferença não ser estatisticamente significativa. Esperava-se o aumento da densidade de partículas com o aumento da TP, devido à perda dos compostos voláteis da madeira e, principalmente, com o concomitante aumento da organização estrutural do carvão em relação à madeira, como evidenciado na difração de raios X.

Já a densidade global claramente reduziu com o aumento da TP, e não houve muita diferença entre as TA, exceto que a densidade dos carvões produzidos nas maiores temperaturas na TA5 foram ligeiramente maiores que dos carvões produzidos com a TA22,5 e TA40 (Figura 6c). A maior densidade dos carvões produzidos com a TA5 se deve ao maior rendimento gravimétrico de carvão (Figura 3c), e ao menor volume das peças de carvão produzidas na TA5 em relação aos carvões produzidos com nas outras TA. Lembrando que o volume das peças de carvão foi inferido pela largura destas após a carbonização (Figura 6d).

Como não houve diferença significativa da densidade de partículas entre os carvões, a porosidade seguiu a tendência inversa da densidade global (Figura 6e).

A densidade global foi a única forma de densidade que teve correlação com a resistência física dos carvões (Figura 6f). A correlação encontrada foi do tipo exponencial, e pode ser explicada pela associação da perda de massa durante a pirólise com a densidade global dos carvões.

4.5 Caracterização química dos carvões

4.5.1 Teores de C, H, N e O

A madeira usada no estudo continha 46,9, 0,62, 6,46 e 45,8 dag/kg de C, N, H e O, respectivamente (Figura 7). Teores semelhantes a estes foram encontrados em outros estudos com eucalipto (Gomide & Colodette, 2007; Cuña Suárez et al., 2010; e Garcia-Perez et al., 2008ab). Estes quatro elementos respondem por 99,8 % da massa da madeira, sendo apenas 0,20 % devido a outros elementos (Figura 8). Esta pequena participação de outros elementos na composição química da madeira explica o porquê que a análise destes geralmente é omitida nos trabalhos sobre pirólise da biomassa.

A maior parte da perda dos quatro elementos ocorreu com o aquecimento até 400 °C. A partir desta temperatura, a maior parte da redução de massa dos carvões se deu pela perda de O e H, enquanto que a volatilização do C e de N passou a ser muito lenta. Como consequência, o teor de C passou a responder por 89 % da massa do carvão produzido na TP de 700 °C. Nessa mesma temperatura, em média para as três TA, os elementos N, H e O corresponderam a aproximadamente 0,42, 2,2 e 7,7 % da massa dos carvões, respectivamente.

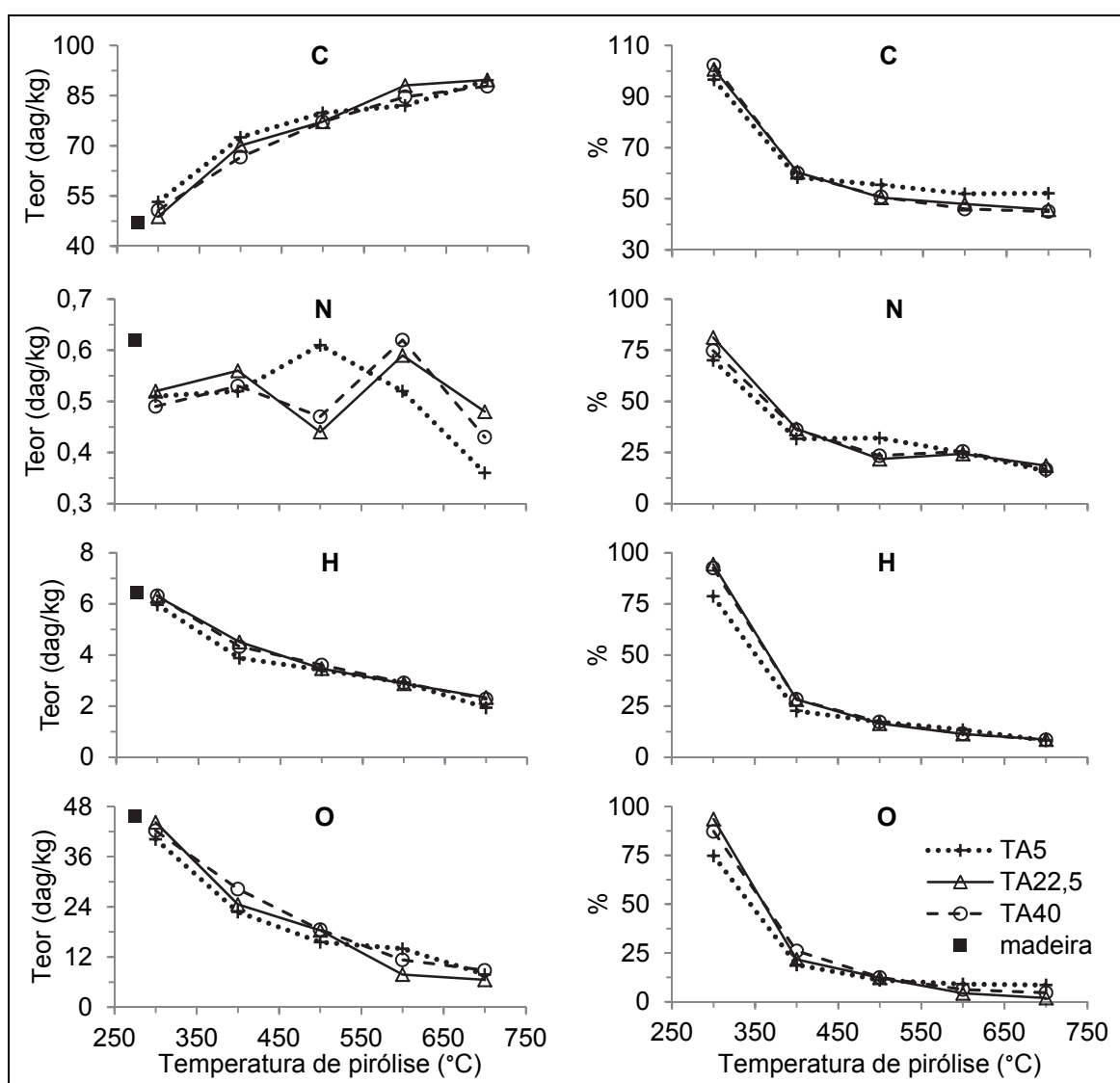


Figura 7. Teores de C, N, H e O na madeira e nos carvões, com as respectivas porcentagens de recuperação do teor inicial destes elementos.

De acordo com Oliveira et al. (1982), as porções alifáticas e ricas em oxigênio da lignina, hemicelulose e celulose são quase completamente volatilizadas até 500 °C. As estruturas que persistem são predominantemente aromáticas, que coalescem e se

reorganizam, formando primeiramente estruturas aromáticas policondensadas. Com a continuação do aquecimento, estes grupos passam a formar os arranjos turbostráticos, que é o nome que recebe a estrutura altamente aromática (baixas relações O/C e H/C) semelhante ao grafite. O arranjo turbostrático difere do grafite por conter outros elementos além do C em sua estrutura (O, N, S, e outros), além de um menor grau de orientação, como será visto adiante na difração de raios X.

A partir dos teores dos quatro elementos majoritários, obtém-se uma fórmula química aproximada da madeira de $C_{88,7}H_{145,4}O_{64,9}N$, que nos carvões produzidos a 700 °C passa a ser de aproximadamente $C_{242,6}H_{72,8}O_{18,6}N$. Considerando que os estados de oxidação do O, H e N na madeira e no carvão sejam, respectivamente -2, +1 e -3, infere-se que o estado de oxidação aproximado do C na madeira seja de +0,14, e no carvão de +0,13. Fazendo-se o mesmo cálculo para os demais carvões, confirmou-se que o estado de oxidação do C não alterou significativamente com a pirólise da madeira, permanecendo em torno de +0,194, com desvio padrão de 0,035.

Fazendo o balanço da quantidade de matéria volatilizada durante a pirólise, encontrou-se uma alta correlação linear entre as quantidades volatilizadas de C, H, N e O. Em média, a saída de cada átomo de C da estrutura da madeira era acompanhada de 2,46 átomos de H ($r = 0,995$), 0,0115 átomos de N ($r = 0,991$) e 1,11 átomos de O ($r = 0,993$). Fazendo-se as mesmas suposições sobre os estados de oxidações desses elementos como feito acima, obtém-se um estado redox médio dos átomos de C volatilizados de +0,206, semelhante daqueles presentes na estrutura do carvão e da madeira. Estas informações sugerem que a pirólise da madeira seguiu um padrão estequiométrico, independente dos compostos sendo termodecompostos ou dos produtos dessa termodecomposição.

4.5.2 Teores de nutrientes

A soma dos teores dos 10 nutrientes apresentados na figura 8 corresponde a apenas 0,2 % da massa da madeira. Convertendo o teor dos nutrientes para a forma de óxidos, como uma estimativa do teor de cinzas, obtém-se o valor de 0,27 %, dentro da faixa de valores comumente encontrados em madeira de eucalipto (Trugilho, 1995). Esta pequena fração da massa da madeira é composta principalmente por K e Ca, que respondem por 74,6 e 14,3 % dessa massa, respectivamente. Após estes dois, os nutrientes mais abundantes na madeira foram S, Fe, Mg, Cu, P, Mn, B e Zn, com os respectivos teores de 80, 55, 42, 38, 26, 18, 16 e 16 mg/kg de carvão.

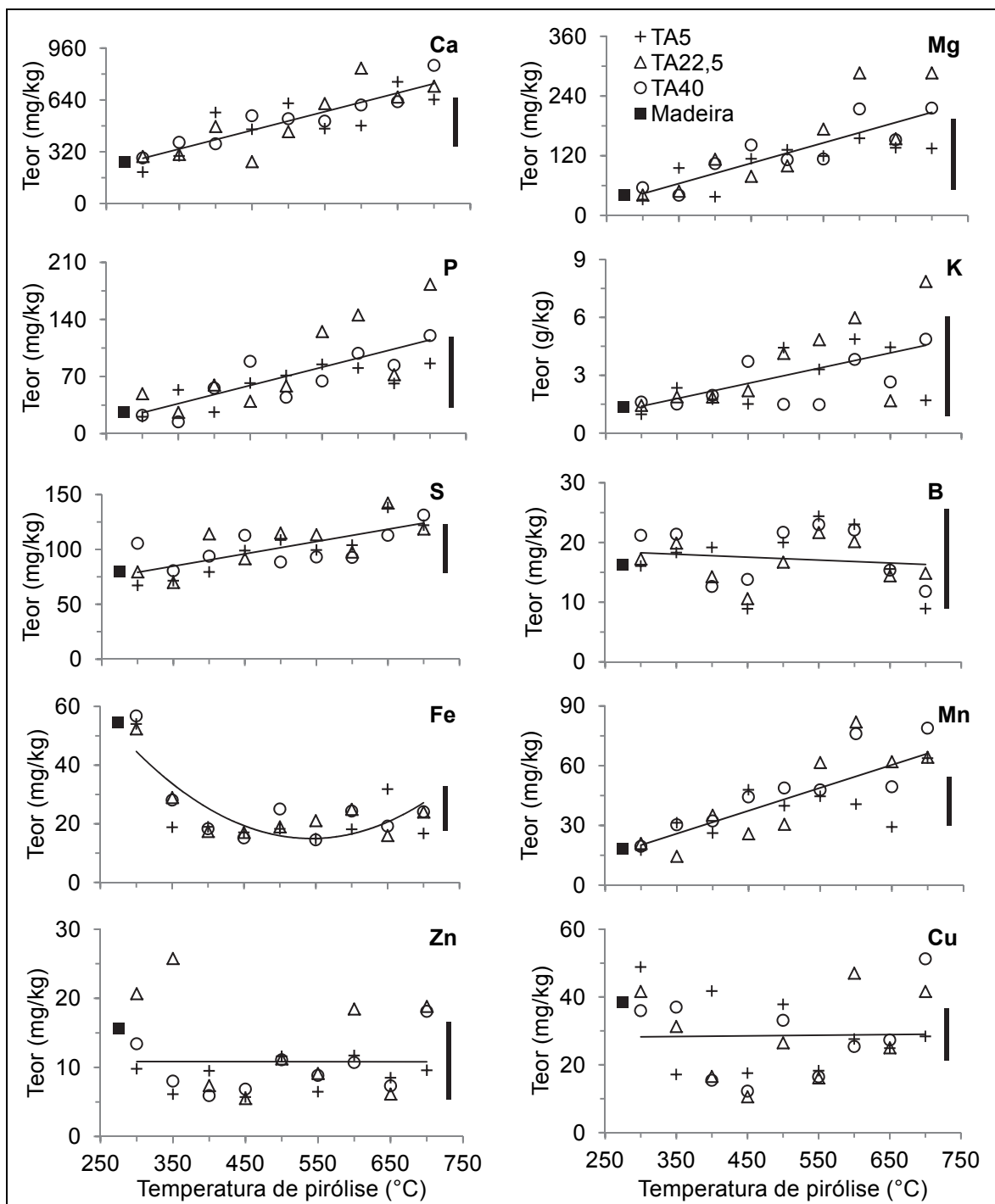


Figura 8. Teor total de nutrientes na madeira e nos carvões. Linha sólida = curva de tendência da média entre as taxas de aquecimento. Barra = DMS 5%.

Os teores dos elementos nos carvões foram muito variáveis. Parte desta variabilidade é atribuível à heterogeneidade da composição química da madeira, que não foi suficientemente amostrada pelo grande tamanho das peças de madeira utilizadas no ensaio. Como consequência disto, foi comum no cálculo da porção do teor inicial dos nutrientes na madeira recuperada nos carvões, a obtenção de valores superiores a 100 % para alguns nutrientes (Figura 9). A baixa precisão dos resultados para alguns

elementos não permitiu a obtenção de diferenças estatisticamente significativas entre as TA e TP. Contudo, é possível observar tendências de comportamento nos resultados, como apresentado a seguir.

Como consequência da redução da massa durante a pirólise, houve o aumento do teor de alguns elementos no carvão. No entanto, observa-se também que ocorreu a redução do teor de outros elementos. Esta diferença de comportamento ocorre em função dos componentes da madeira aos quais os elementos estão associados. Observa-se na figura 9, que a porção do teor inicial presente na madeira e recuperada nos carvões, dos elementos Mg, K, P e Mn, praticamente foi pouco afetada pela temperatura de pirólise. Pela forte e positiva correlação linear entre a porção do teor inicial dos nutrientes na madeira acumuladas no carvão e o rendimento gravimétrico de carvão (Tabela 2), é provável que B, Cu, Fe, S, Zn e, em menor grau, Ca, estão associados principalmente à celulose e hemicelulose na madeira de eucalipto, e foram transportados para fora do reator junto com os produtos da pirólise destes.

Tabela 2. Coeficientes de correlação linear entre as taxas de recuperação dos nutrientes nos carvões, e dos teores de nutrientes com o rendimento gravimétrico de carvão (RGC)

	Ca	Mg	P	K	S	B	Fe	Mn	Zn	Cu
Mg	0,14									
P	0,18	0,72**								
K	0,43*	0,59**	0,57**							
S	0,71**	-0,04	0,05	0,31						
B	0,69**	-0,12	-0,03	0,35	0,87**					
Fe	0,60**	-0,06	0,13	0,28	0,91**	0,88**				
Mn	0,57**	0,47*	0,40*	0,18	0,35	0,36	0,34			
Zn	0,65**	0,03	0,28	0,44*	0,73**	0,80**	0,79**	0,24		
Cu	0,70**	-0,11	0,08	0,30	0,82**	0,88**	0,94**	0,41*	0,80**	
RGC	0,65**	-0,17	0,01	0,26	0,92**	0,95**	0,93**	0,33	0,83**	0,92**

*, ** Significativo a 5 e a 1 %, respectivamente.

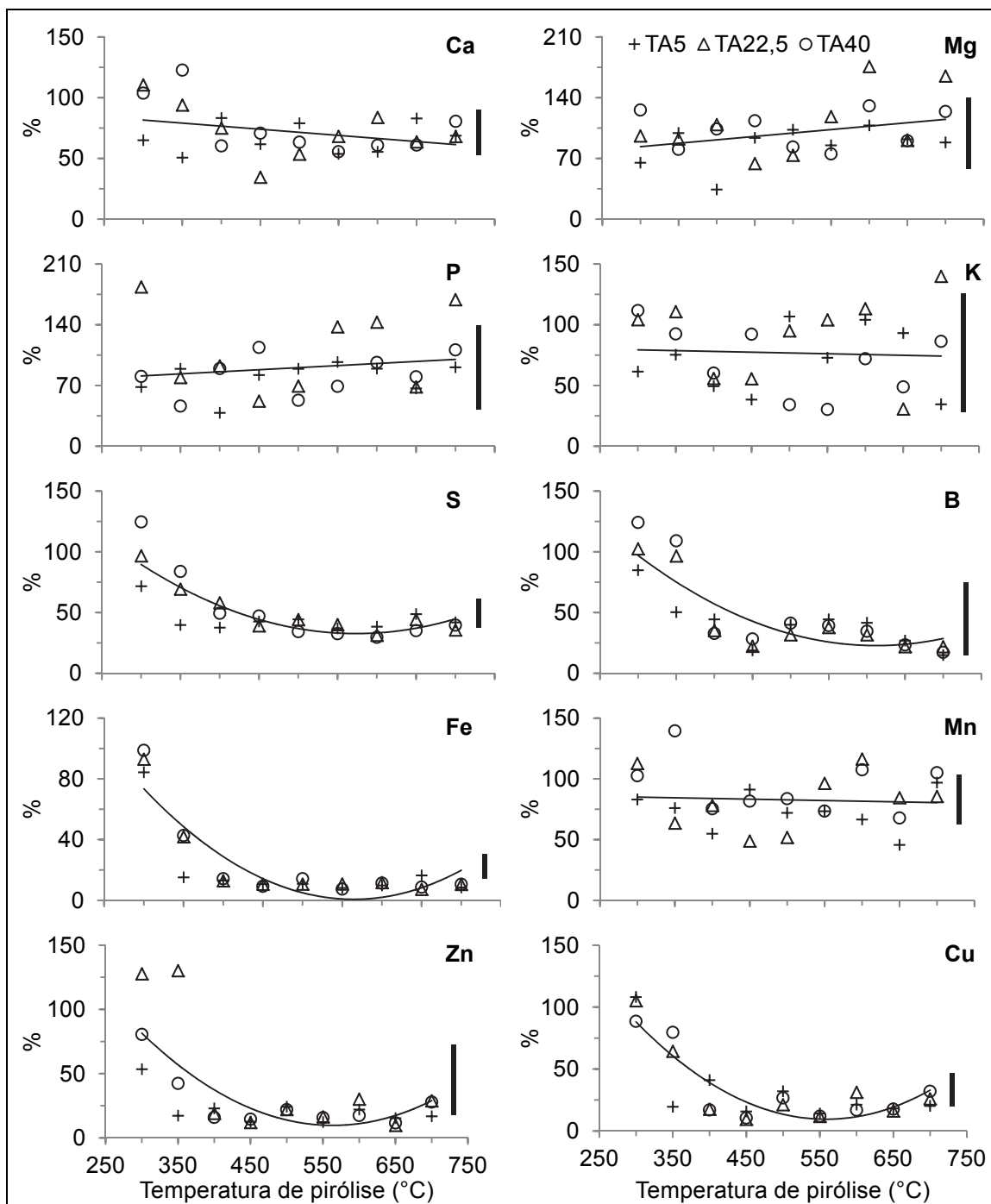


Figura 9. Recuperação de nutrientes nos carvões. Linha sólida = curva de tendência da média entre as taxas de aquecimento. Barra = DMS 5%.

Como a lignina, celulose e hemicelulose estão intimamente associadas na parede celular, era esperado que os compostos produzidos e volatilizados durante a termodecomposição da celulose e hemicelulose (água e compostos com grupos funcionais fenol e carboxílico) pudessem transportar consigo os nutrientes associados à lignina. No entanto, o fato das taxas de recuperação do K, Mg e Ca no carvão, que são

elementos altamente solúveis em solventes polares como os citados acima, não terem sido muito alterados, indica que essa hipótese não seja significativa.

A extração com HCl foi utilizada como uma medida da quantidade de nutrientes em formas mais solúveis e facilmente liberadas da estrutura do carvão. Novamente percebe-se a grande variabilidade de comportamento entre os elementos (Figura 10).

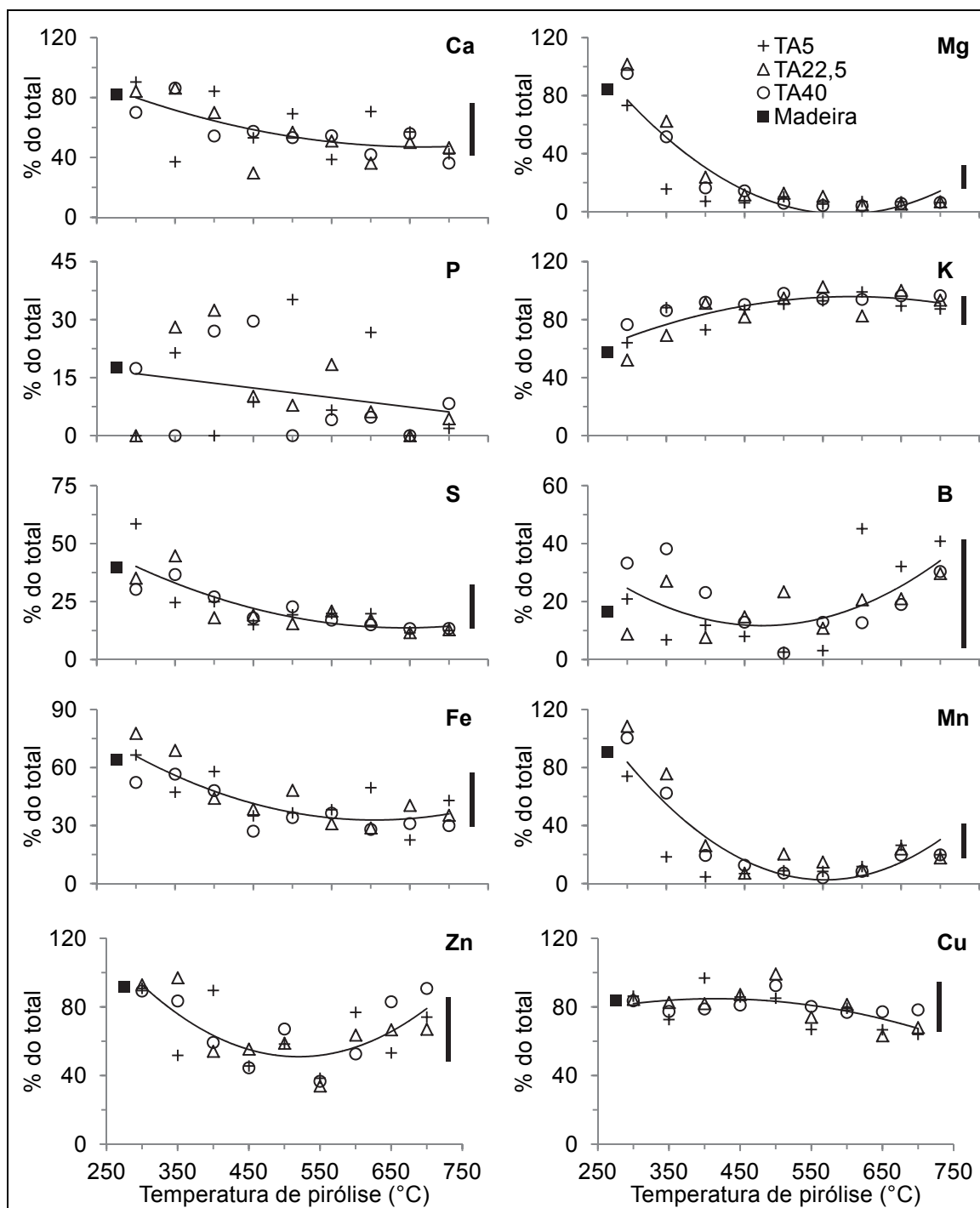


Figura 10. Fração do teor total nutrientes extraído com HCl 0,1 mol/L. Linha sólida = curva de tendência da média entre as taxas de aquecimento. Barra = DMS 5%.

O teor de K foi praticamente todo extraído com a solução de HCl nos carvões produzidos nas maiores temperaturas. A baixa recuperação de K na madeira e nos carvões produzidos em menor temperatura deve-se à conhecida ineficiência dos ácidos fortes em extrair nutrientes de materiais orgânicos. Yu et al. (2005), citados por Chan & Xu (2009), encontraram que o K presente em casca de arroz carbonizada em temperaturas de até 673 °C, foi cerca 70 % solúvel em água, caindo para cerca de 50 % com o aumento da TP até 1400 °C, sendo o restante do K total recuperado por reações de troca por outros cátions e por solução ácida.

Além do K, apenas o B aparenta ter sido extraído em maior proporção com o aumento da temperatura de produção dos carvões. No entanto, a extração do B foi muito variável e correspondeu a no máximo 45 % do teor total.

Mesmos os elementos Ca e Mg, que se esperava terem comportamentos semelhantes ao K, tiveram baixas taxas de extração. A porção do Mg total extraído foi de cerca de 90 % na madeira e nos carvões produzidos a 300 °C, e reduziu para valores em torno de 5 % com o aumento da TP. O mesmo comportamento foi apresentado pelo Mn. Em contraste, a recuperação de Zn e Cu foi menos afetada pela TP, sendo extraídos em torno de 65 e 80 % do teor total, respectivamente.

A extração mais variável foi a de P. Em muitos tratamentos a quantidade de P extraída com HCl ficou abaixo do limite de detecção, enquanto em alguns carvões chegou a 35 % do teor total. Em média, a taxa de recuperação ficou abaixo de 15% do teor total. Segundo Chan & Xu (2009), o P, assim como o S, N e O, pode ser incorporado na estrutura aromática do carvão, na forma de heteroátomo, tornando-o muito resistente à extração. Silber et al. (2010) observaram que a extração de P em carvão de palha de milho foi altamente dependente do pH da solução extratora. Com a redução do pH de 8,9 para 4,5, a quantidade de P recuperada passou de 16,4 a 71,6 % do teor total, e ocorreu principalmente nas primeiras 24 h de extração em ambos valores de pH.

O S, além de poder ser incorporado na estrutura dos carvões, como dito acima, também pode ser transformado em sulfetos, como CaS, que podem ser insolúveis mesmo em meio ácido, o que também ajuda a explicar a sua baixa extração (Chan & Xu, 2009).

A redução da quantidade extraída da maioria dos nutrientes com o aumento da TP, pode ter aplicabilidade econômica com a produção de fertilizantes de liberação lenta.

4.5.2 Difração de raios X no pó (DRXP)

A DRXP da celulose apresenta picos característicos $18,0$, $25,7$ e $40,1^\circ 2\theta$, sendo que apenas os dois primeiros são mais evidentes (Figura 11). Com o aquecimento da madeira a 300°C , causando a sua desidratação e alguma degradação da hemicelulose, a difração da celulose aparentemente se tornam mais forte.

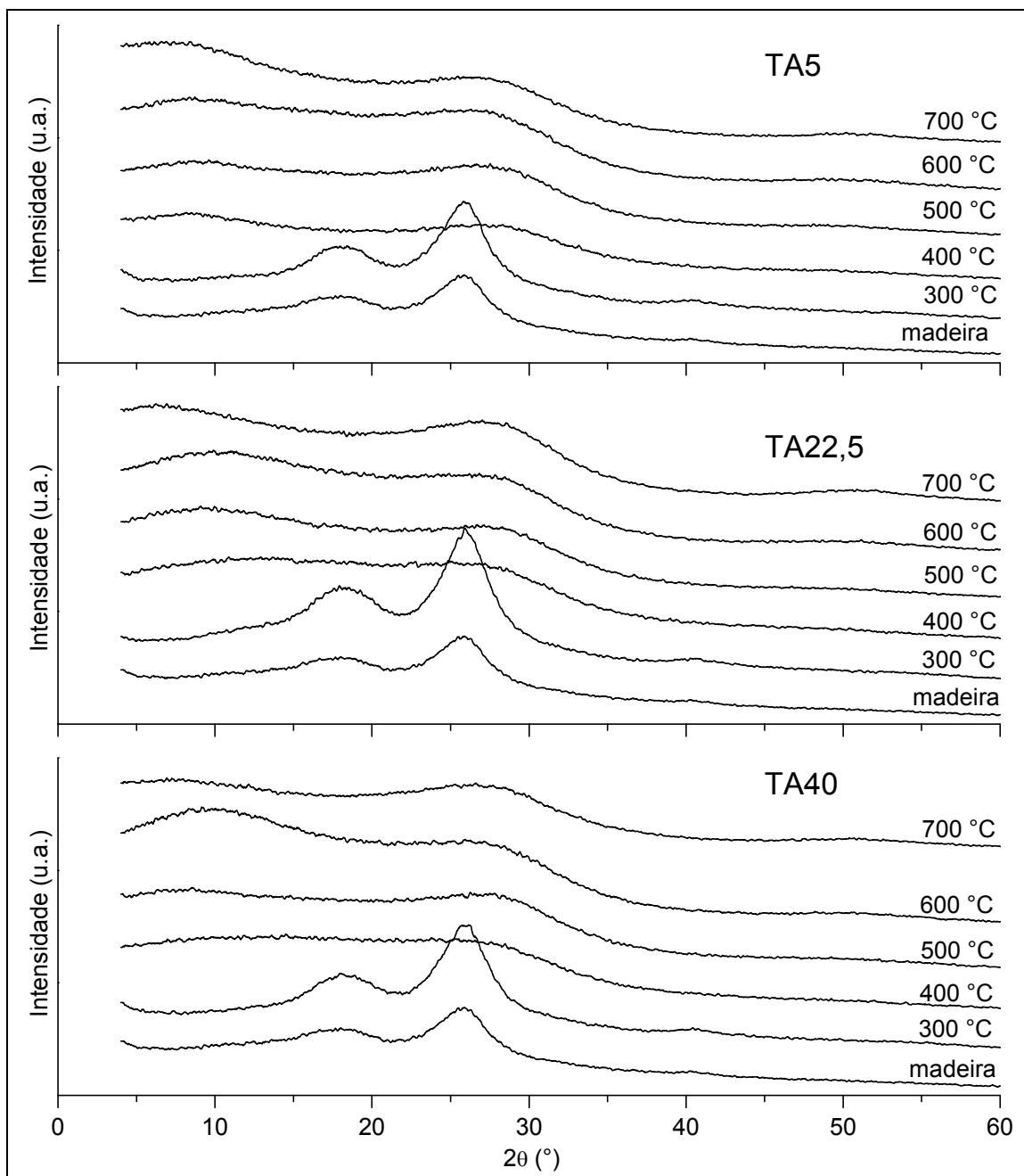


Figura 11. Difração de raios X da madeira e dos carvões.

Nas três TA, com o aquecimento a partir de 400°C , os picos da celulose desaparecem, e a estrutura passa a ser essencialmente amorfa aos raios X. No entanto, nas amostras carbonizadas a partir de 500°C percebe-se que dois novos picos de

difração se formam em torno de 9 e 26,4° 2 θ . O pico em 26,4° 2 θ é atribuída ao arranjo turbostrático que os compostos aromáticos do carvão passam a assumir (Keiluweit et al., 2010). Segundo Keiluweit et al. (2010), outro pico característico do arranjo turbostrático ocorre em torno de 51° 2 θ , que no entanto se apresentou muito sutil nos carvões produzidos neste trabalho. Talvez o motivo seja o menor tempo de reação utilizado neste trabalho (15 min), contra o tempo de 1 h de carbonização utilizado por Keiluweit et al. (2010).

Apesar dos difratogramas indicarem que os carvões são essencialmente amorfos, todos os carvões produzidos acima de 500 °C, nas três TA, apresentaram um pico em torno de 9° 2 θ , que tende a se localizar abaixo de 7° 2 θ nos carvões produzidos a 700 °C. A redução do ângulo em que a banda de difração está localizada indica um aumento do espaçamento entre os planos do arranjo turbostrático, podendo ser inferido que esteja ocorrendo o aumento da microporosidade dos carvões com o aumento da TP, como já comentado anteriormente.

Os difratogramas de raios X não acusam a presença de nenhum cristal formado por nutrientes. Yuan et al. (2011) encontraram picos característicos da presença de calcita, dolomita e silvita em amostras de carvão produzidas a partir de palhada de milho, soja, canola e de amendoim, que continham conteúdo de bases (K, Ca e Mg) de 10 a 16 vezes maior que a madeira de eucalipto utilizada no presente estudo. A estrutura amorfa do carvão também pode ter interferido na intensidade da difração dos raios X.

4.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho da madeira e dos carvões são mostrados na figura 12. Na tabela 3 constam as principais bandas que foram interpretadas.

A banda de 3600 a 3000 cm⁻¹ é atribuída a ligações O–H, que podem pertencer aos grupos fenol, álcool e carboxílico, e mesmo água que não foi adequadamente removida. Grupos O–H participando de ligações de hidrogênio absorvem na região de 3200 a 3550 cm⁻¹, enquanto que os grupos que não participam deste tipo de ligação absorvem perto de 3600 cm⁻¹ (Silverstein et al., 2007). Nos carvões produzidos a 300 °C, observa-se uma redução da absorção na região em torno de 3200 cm⁻¹, que se deve tanto à perda de água adsorvida na estrutura da madeira, assim como a termodecomposição de grupos carboxílicos e de grupos C–H ligados à estruturas aromáticas (Figueiredo et al., 1999). Estas bandas, junto com a banda em torno de

2915 cm^{-1} , atribuída a grupos C–H de cadeias alifáticas, praticamente desaparecem nos carvões produzidos em temperaturas acima de 400 °C em todas as TA. Apenas nos carvões produzidos na TA5 apresentam alguma absorção na banda em torno de 3420 cm^{-1} , atribuída à água que estes carvões tornaram-se capazes de adsorver com o aumento da porosidade.

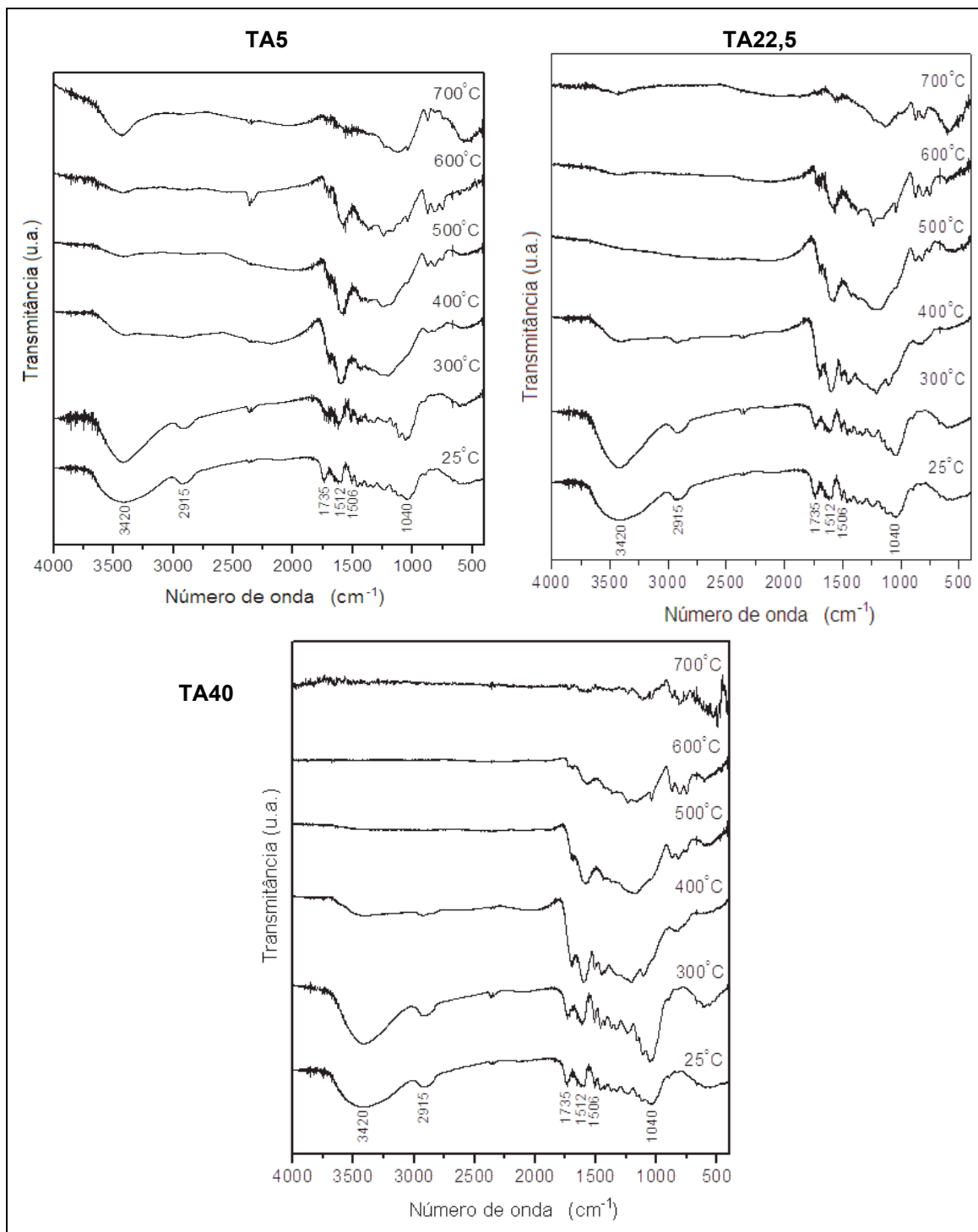


Figura 12. Espectros de infravermelho da madeira e dos carvões.

Tabela 3. Principais bandas interpretadas no espectro de infravermelho

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

ν , vibração axial; δ , deformação angular. Fonte: Silverstein et al., 2007.

A região de 1750 a 1000 cm^{-1} apresenta picos de uma grande diversidade de grupos funcionais (Tabela 3), sendo difícil a atribuição exata dos picos nesta região do espectro. Todos estes grupos resistiram ao tratamento de 300 °C, em maior ou menor grau. Contudo, a maioria destas bandas sumiu com o aquecimento acima de 400 °C na TA5 e acima de 500 °C nas TA22,5 e TA40. Com o aquecimento a partir de 400 °C, os picos antes centrados em 1735 e 1620 cm^{-1} passaram para em torno de 1700 e 1600 cm^{-1} , como resultado das alterações estruturais e, ou, estereoquímicas.

Como era de se esperar, o grupo C=C de compostos aromáticos (1600–1475 cm^{-1}) é um dos poucos que persiste ao aquecimento até 700 °C, junto com a banda em torno de 1240 cm^{-1} (C–O). Segundo Pastor-Villegas et al. (2007), algumas bandas entre 900 e 1300 cm^{-1} podem ser atribuídas ao grupo C–O–C presentes em lâminas de grafite, ou entre duas lâminas, onde o O pode agir como uma ponte entre as lâminas aromáticas.

4.5.4 CTC pH 7,0 e pH

Devido à termod decomposição dos principais grupos ácidos (carboxílico e fenólico), como constatado na caracterização por FTIR, os carvões produzidos apresentaram baixa capacidade de troca de cátions com o aumento da temperatura de pirólise (Figura 13). A madeira e os carvões aquecidos a 300 °C nas TA22,5 e TA40 apresentaram CTC pH 7,0 em torno de 22 $\text{cmol}_\text{c}/\text{kg}$, que reduziu para cerca de 0,9 $\text{cmol}_\text{c}/\text{kg}$ nos carvões produzidos acima de 450 °C, sendo observados valores entre 0,2 e 2,4 $\text{cmol}_\text{c}/\text{kg}$.

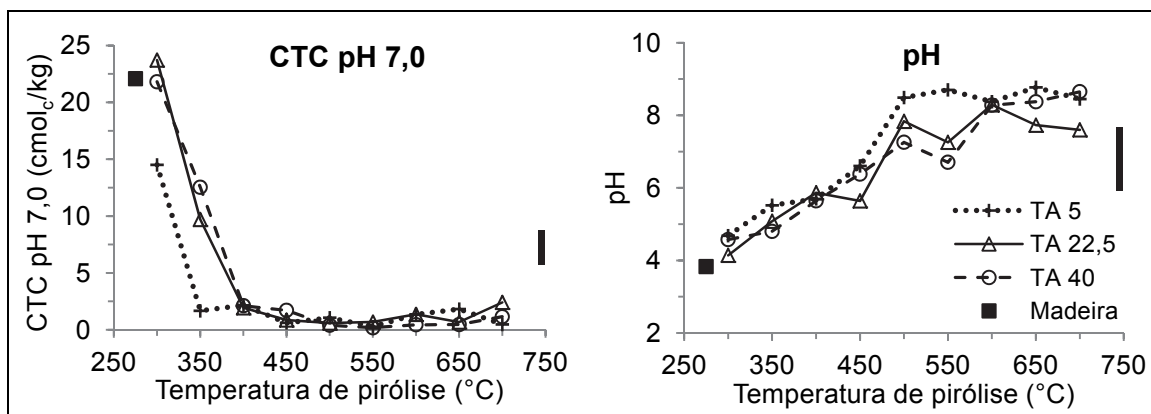


Figura 13. CTC pH 7,0 e pH em água dos carvões e da madeira. Barra = DMS 5 %.

Estes valores são muito menores do que os reportados na literatura. Nguyen & Lehmann (2009) encontraram CTC de 13,1 e 8,9 cmol_c/kg para madeira de carvalho carbonizada a 350 e 800 °C, respectivamente. Gundale & DeLuca (2007) e Cheng et al. (2006) encontraram CTC de 21 e 14 cmol_c/kg para as madeiras de *Pseudotsuga menziesii* e *Robinia pseudoacacia*, respectivamente, carbonizadas a 350 °C. Mukherjee et al. (2011) encontraram valores de aproximadamente 50 e 40 cmol_c/kg para madeiras de pinus e carvalho carbonizadas em 250 °C, valores estes que reduziram para cerca de 15 cmol_c/kg para ambas quando foram carbonizadas a 450 e 700 °C.

É importante ressaltar que a CTC estimada pelo método utilizado no presente trabalho, e também nos trabalhos acima citados, não é equivalente ao número de grupos ácidos na superfície dos carvões, que são estimados pela titulação de Boehm (Boehm, 2002). A titulação de Boehm mede praticamente todo número de grupos ácidos, os quais não necessariamente contribuem para o processo de troca, por envolverem formas de ligações de caráter mais covalente, enquanto que o fenômeno de troca de cátions é de caráter eletrostático. Os cátions (Ca^{2+} , K^{+}) usados nos métodos para estimar a capacidade de troca de cátions, podem não ter acesso aos locais acessíveis ao H^{+} , usado na titulação de Boehm, devido ao maior tamanho em relação a este último (Mukherjee et al., 2011). Assim, a determinação da CTC do carvão por procedimentos semelhantes ao que foi utilizado neste trabalho, deve ser preferível ao método da titulação de Boehm, por estimar a capacidade de troca mais próxima da que o carvão realmente apresentará nas condições de uso, a parte de outras limitações.

Outro aspecto relacionado à termodecomposição dos componentes da madeira, é quanto à basicidade do carvão produzido. Como já constatado em outros estudos, o pH dos carvões tende a aumentar com o aumento da temperatura de pirólise (Figura 13). Ainda não há um consenso sobre quais são os principais contribuintes para este efeito.

Alguns pesquisadores sugerem que a alcalinidade deve-se à formação de carbonatos durante a pirólise do material precursor (Yuan et al, 2011). No entanto, este não é deve ser o caso nos carvões produzidos a partir de materiais precursores pobres em bases (K, Ca, Mg), ou pirolisados em ambiente pobre em oxigênio e por pouco tempo. Há indícios de que a basicidade do carvão deva-se à destruição dos principais grupos ácidos durante a pirólise, que ocorrem em temperaturas menores do que a destruição dos grupos básicos (Zhou et al., 2007).

O pH dos carvões produzidos na TA5 tendeu a ser ligeiramente maior que os produzidos nas TA22,5 e TA40 em todas as temperaturas de pirólise, devido ao maior tempo de reação destes carvões, levando à uma maior perda dos grupos funcionais ácidos.

4.6 Estabilidade térmica e recalcitrância do carvão

Com o aumento da TP, a temperatura em que a termodecomposição iniciou passou de aproximadamente 200 °C na madeira, para cerca de 410 °C nos carvões produzidos em 700 °C (Figuras 14 a 16).

A umidade dos carvões deve-se a absorção de água da atmosfera pelas amostras, sendo devida então à higroscopicidade dos carvões (Tabela 4). A higroscopicidade reduziu com o aumento da TP até 600 °C, e teve um aumento nos carvões produzidos em 700 °C, sendo atribuído ao possível aumento da microporosidade dos carvões.

Tabela 4. Umidade – U (dag/kg), temperatura de máxima taxa de perda de massa durante o último evento térmico – TUE (°C) para os carvões e a madeira

TP	TA5		TA22,5		TA40		Média	
	U	TUE	U	TUE	U	TUE	U	TUE
Madeira	7,4	485,2					7,4	485,2
300	4,3	494,8	4,5	488,6	4,5	479,1	4,4	487,5
400	4,5	519,6	3,5	495,3	2,7	496,5	3,6	495,9*
500	4,3	497,0	2,6	496,1	3,5	507,4	3,5	500,2
600	2,7	507,0	2,3	500,3	1,4	509,8	2,1	505,7
700	5,4	545,2	2,6	528,7	3,1	531,0	3,7	535,0
Média	4,2	512,7	3,1	501,8	3,0	504,8		

* Média dos carvões produzidos na TA22,5 e TA40 apenas.

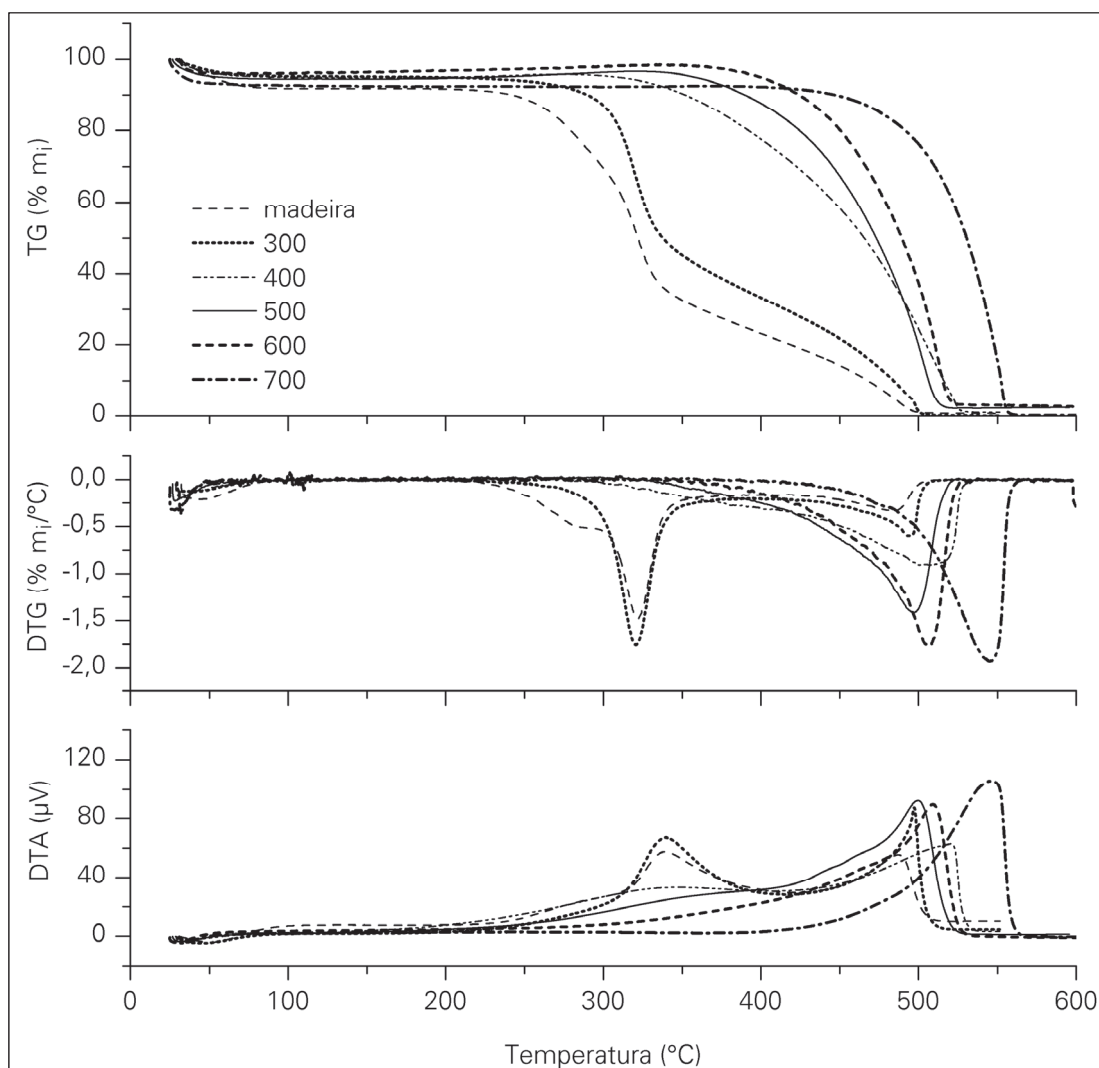


Figura 14. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar dos carvões produzidos com TA5.

A estabilidade térmica dos carvões produzidos em 300 °C foi apenas ligeiramente superior à da madeira, com a maior diferença ocorrendo para o carvão produzido na TA5. Desses, os produzidos nas TA22,5 e TA40 haviam perdido pouco do teor de hemicelulose e celulose, como percebe-se pela semelhança dos termogramas destes com o da madeira, enquanto que os produzidos na TA5 aparentam ter perdido a maior parte do teor de hemicelulose, por não apresentar perda significativa de massa abaixo de 290 °C. A perda de massa dos carvões produzidos acima de 400 °C se estende por uma ampla faixa de temperatura, evidenciando o contínuo de compostos produzidos durante a pirólise.

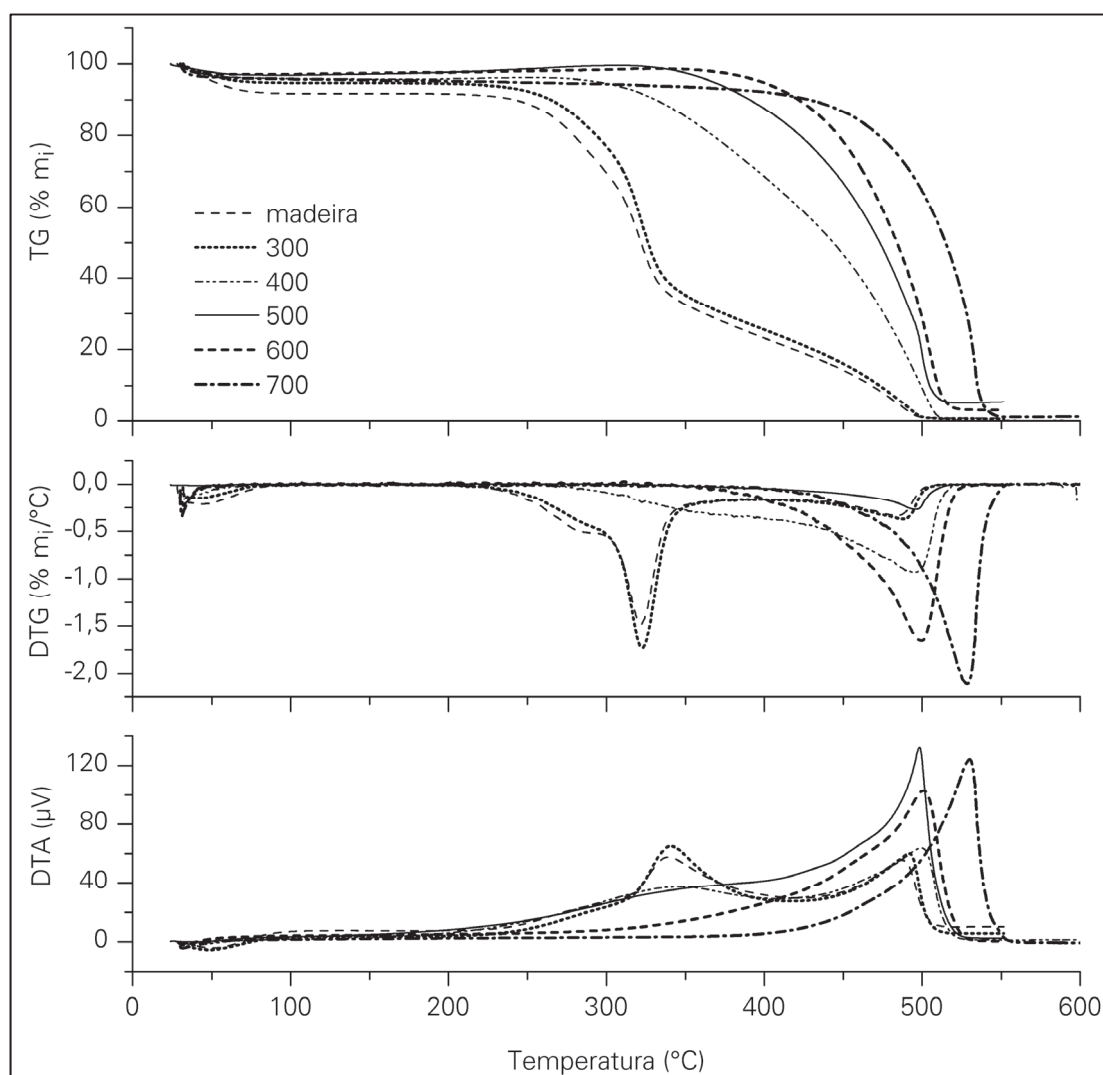


Figura 15. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar dos carvões produzidos com TA22,5. m_i = massa inicial.

Os três índices de estabilidade térmica medidos confirmam o aumento da recalcitrância dos carvões com o aumento da TP (Tabela 4 e Figura 17). Os carvões produzidos na TA5 são sistematicamente mais resistentes que os produzidos nas TA22,5 e TA40, enquanto estes praticamente não diferem entre si.

A temperatura em que ocorre a máxima taxa de perda de massa no último evento térmico (TUE) aumentou em média 5 °C para cada aumento de 100 °C na TP dos carvões produzidos entre 300 e 600 °C, e ocorreu um aumento de 30 °C na TUE entre dos carvões produzidos em 600 °C, para os produzidos em 700 °C (Tabela 4). Esse salto no valor da TUE é um indicativo que estes sofreram uma estabilização diferenciada dos demais carvões, como será visto adiante. A TUE do carvão produzido na TA5 em 700 °C, por exemplo, é equivalente ao valor encontrado por Leifeld (2007) para uma

amostra de carvão mineral betuminoso. O alto valor para a TUE do carvão produzido em 400 °C sob TA5 foi anômalo à tendência geral, podendo ser devido à queima inadequada durante a análise, causando a formação de compostos mais estáveis (Plante et al., 2009).

Os valores de TUE da madeira e dos carvões foram semelhantes aos encontrados por Cuña Suárez et al. (2010) para a madeira e carvões de *Eucalyptus dunnii* produzidos nas mesmas temperaturas de pirólise que neste estudo, mas com TA de 4 °C/min e mantendo as amostras na maior temperatura por 2 h. Este fato sugere que a TP é um fator mais importante para a estabilidade térmica dos carvões, do que a taxa de aquecimento e tempo de pirólise.

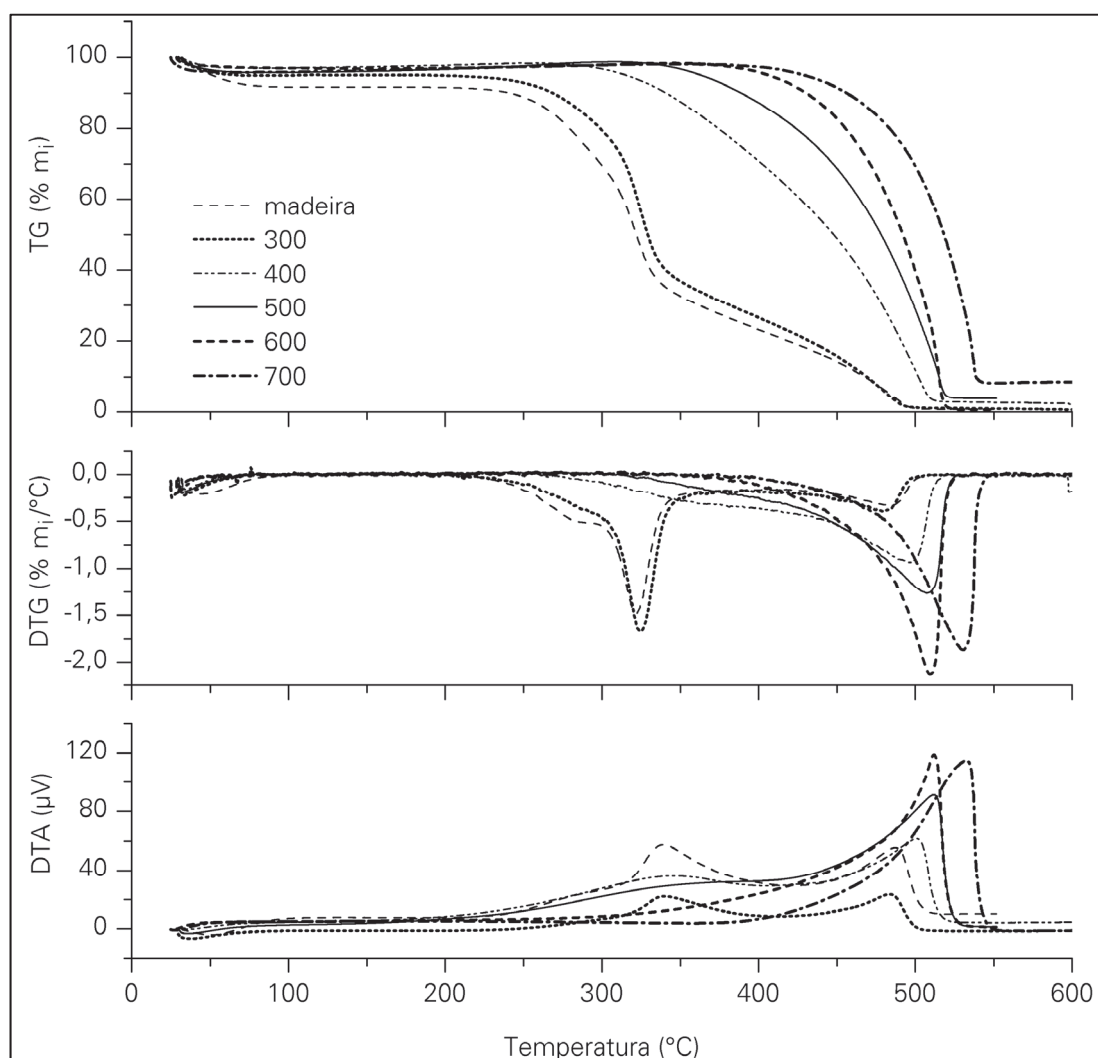


Figura 16. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar da madeira e dos carvões produzidos com TA40. m_i = massa inicial.

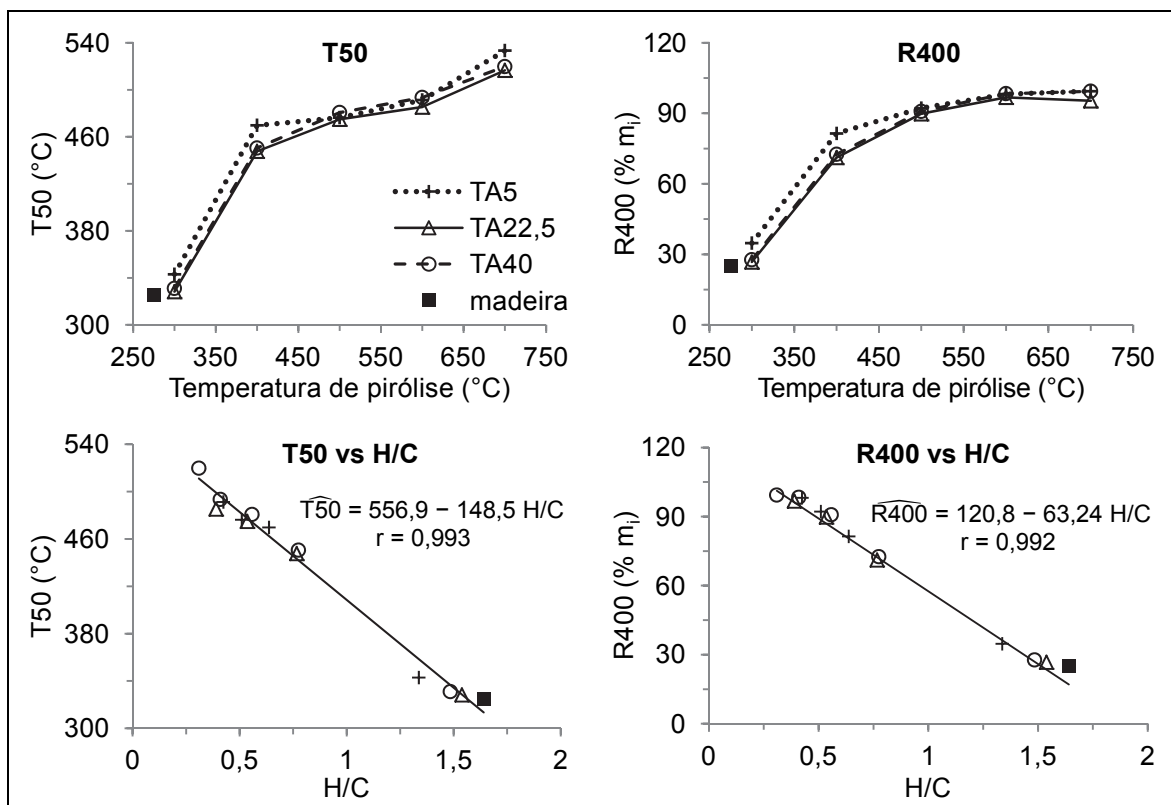


Figura 17. Temperatura para a perda de 50 % (T50) da massa inicial (m_i), porção da massa inicial remanescente na temperatura de 400 °C (R400), e correlações destas com a relação H/C para os carvões e a madeira.

A temperatura necessária para causar a perda de 50 % da massa inicial (T50) e a porção da massa inicial remanescente na temperatura de 400 °C (R400) foram linearmente correlacionadas entre si ($\widehat{T50} = 262,7 + 2,470 \text{ R400}$; $r = 0,985$) e com a relação molar H/C (índice de aromaticidade) da madeira e dos carvões (Figura 17). A T50 e R400 também possuem excelente correlação linear com a relação molar O/C, que é outro índice de aromaticidade. A relação molar H/C foi escolhida para as interpretações porque sua correlação com os índices de estabilidade térmica e recalcitrância do C à oxidação com dicromato (apresentada adiante) foi ligeiramente maior do que a correlação destes com a relação molar O/C. Atribui-se este resultado ao fato de que o O^{2-} , por ser o principal ânion presente no carvão, deve ser o principal ligante dos nutrientes, enquanto que o H deve estar associado basicamente apenas aos compostos orgânicos.

Apesar da alta correlação entre T50 e R400, é importante lembrar que elas determinam diferentes características da amostra. Enquanto a primeira corresponde à energia necessária para causar a termodecomposição de metade da massa da amostra, a segunda é uma medida da quantidade de compostos resistentes a uma temperatura

predeterminada. Assim, futuros trabalhos devem ser realizados para confirmar a correlação entre os índices T50 e R400.

A resistência do C à oxidação pelo método de Walkley & Black (WB) também aumentou com o aumento da TP. As TA diferem entre si apenas na TP de 400 °C (Figura 18). O teor de C foi estimado considerando seu estado de oxidação como sendo +0,194 (seção 4.4.1). A quantidade de C determinada na madeira e nos carvões produzidos em 300 °C pelo método WB foi equivalente a 101 % da quantidade determinada no analisador elementar. Este resultado colabora para que as suposições feitas na estimativa do estado de oxidação do C sejam consideradas satisfatórias.

Com consequência do aumento da estabilidade dos carvões produzidos em temperaturas acima de 300 °C, a porção do C total determinado pelo método WB reduziu para aproximadamente 16,5 % nos carvões produzidos em 400 °C nas TA22,5 e TA40, e 9 % na TA5, e gradativamente reduziu para cerca de 4,5 % nos carvões produzidos em 700 °C.

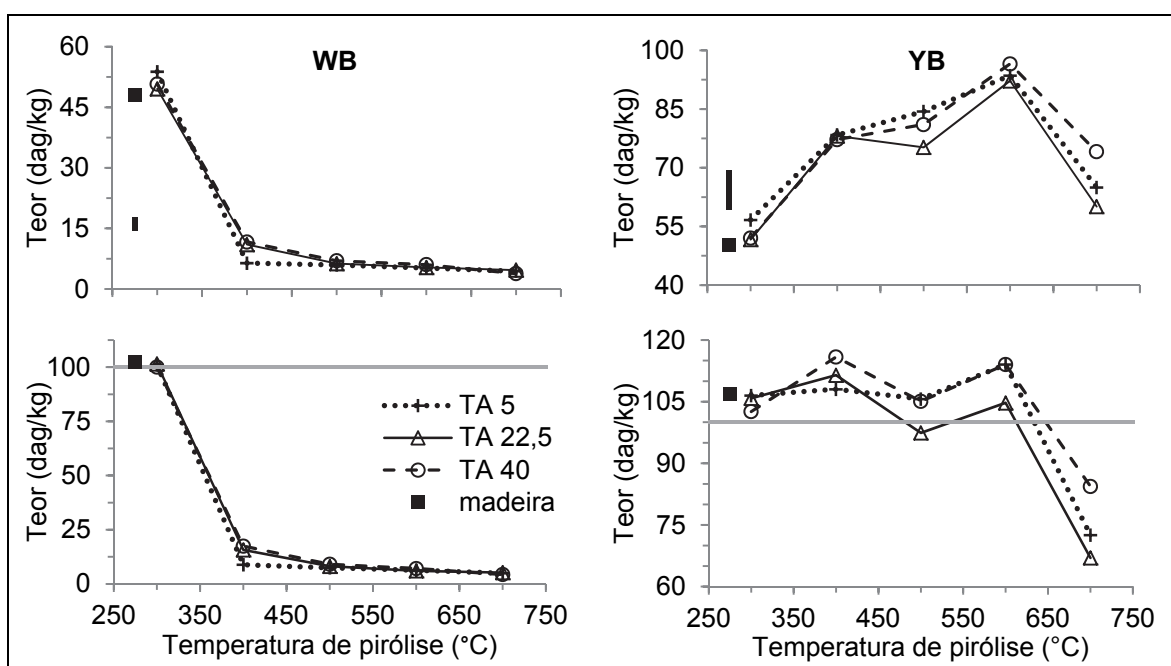


Figura 18. Teor de C na madeira e nos carvões determinado pelos métodos Walkley & Black (WB) e Yoemans & Bremner (YB), com suas respectivas taxas de recuperação em relação ao teor total (WB/T, YB/T).

O teor de C determinado pelo método Yoemans & Bremner (YB) foi em média 8 % maior que o teor determinado pelo analisador elementar na madeira e nos carvões produzidos em temperaturas de até 600 °C (Figura 18). As razões para tal resultado ainda não foram esclarecidas. Assim, o teor de C recuperado pelo método YB é

interpretado apenas qualitativamente, associando-se a menor recuperação de C nos carvões produzidos em 700 °C à maior estabilidade destes, como sugerido anteriormente pela maior TUE. O fato do método de WB não identificar nenhuma mudança brusca no teor de C lábil, como os observados nas análises termogravimétricas e pelo método YB, sugere que os compostos produzidos durante a pirólise sofrem diferenciados graus de estabilização, adquirindo diferenciados graus de resistência química e térmica.

Vários grupos de pesquisa já estudaram a cinética da mineralização do carvão através de ensaios em laboratório. No entanto, poucos tentaram calibrar algum método para a estimativa da taxa de mineralização ou da quantidade de C mineralizável num dado período de tempo. Bruun et al. (2011) encontraram uma correlação linear ($r = 0,994$) entre a quantidade de C mineralizada em um ensaio de 115 d, e o teor de celulose + hemicelulose remanescente no carvão. Como a decomposição destes compostos ocorre em temperaturas abaixo de 400 °C, é possível que o índice R400 possa vir a ter boa aplicabilidade nos estudos sobre a estabilidade do biocarvão. Como a decomposição dos compostos orgânicos depende de uma gama de fatores, a busca por métodos de predição da estabilidade destes compostos no meio ambiente constitui-se num desafio complicado.

No entanto, a caracterização dos carvões por métodos que permitam inferir sobre a recalcitrância dos seus compostos de C, poderão ser de grande auxílio para a comparação dos resultados obtidos entre diferentes grupos de pesquisas. Com a proposta de incluir a produção de carvão no mercado de créditos de C (Lehman et al., 2006), será imprescindível dispor de algum método para caracterizar os carvões quanto à eficácia com que atuarão como dreno de C (tempo e quantidade).

4.7 Balanço da contribuição da pirólise para o sequestro de carbono

A pirólise da biomassa pode contribuir de duas formas para a mitigação do aquecimento global: pela estabilização de parte do C da biomassa na forma de carvão e pela produção de bio-óleo, que pode substituir os combustíveis fósseis como matéria prima para produção de energia e outros derivados (Basu, 2010).

Descontando-se da quantidade de C da biomassa recuperado no carvão (Figura 7), a quantidade de C lábil pelo método WB (Figura 18), estima-se que a pirólise da madeira a 400 °C proporciona a estabilização de maior quantidade de C, cerca de 51 %

do C da biomassa (Figura 19). Com a redução do rendimento gravimétrico de carvão com o aumento da TP, ocorre a redução da quantidade de C estabilizada, principalmente com nas maiores TA. Tendo que o maior rendimento de bio-óleo para a TA5 também foi obtida na TP de 400 °C, (Figura 3) esta é a temperatura de operação que permite a maior estabilização do C para esta TA. Para as TA22,5 e TA40, o maior rendimento de bio-óleo ocorrendo na TP de 450 °C coincide com uma pequena redução (cerca de 2 %) na quantidade de C estabilizada na forma de carvão. Esta pequena redução, no entanto, deve ser compensada pelo aumento do rendimento de bio-óleo com o aumento da TP de 400 para 450 °C, que foi de 6,3 % na TA22,5, e de 21,5 % na TA40.

O incremento da estabilidade térmica do carvão com o aumento da TP em que é produzido, também tem de ser considerada. Um maior valor da TUE pode ser interpretado como um aumento da energia de ativação necessária para promover a quebra das ligações químicas de um composto. Portanto, o aumento da TUE provavelmente deve implicar num maior tempo em que o C é mantido na forma estabilizada.

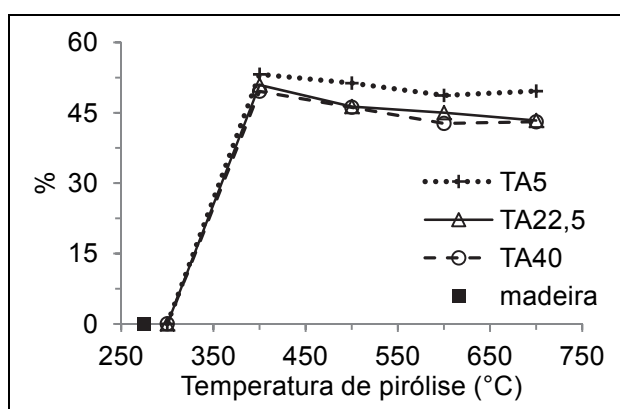


Figura 19. Quantidade de C recuperada nos carvões e recalcitrante ao Walkley–Black em função da temperatura de pirólise e taxa de aquecimento.

5 CONCLUSÕES

- A máxima produção de bio-óleo é obtida em temperaturas acima de 400 °C para a taxa de aquecimento de 5 °C/min, e acima de 450 °C para as taxas de aquecimento de 22,5 e 40 °C/min. O uso de maior taxa de aquecimento permitiu um aumento de até 7 % na conversão da madeira em bio-óleo;
- Com o aumento da taxa de aquecimento, ocorre maior ruptura da estrutura do carvão, reduzindo a sua resistência física;
- A redução da recuperação de nutrientes no carvão está associada à perda de massa durante a pirólise. Com exceção ao K, ocorre a redução da fração do teor total de nutrientes no carvão extraível em meio ácido;
- A pirólise incompleta em temperaturas abaixo de 400 °C, apesar da maior recuperação do C da madeira no carvão, não contribui para a estabilização do C. Com o aumento da temperatura de pirólise acima de 400 °C, aumenta-se a estabilidade térmica dos carvões e a recalcitrância do C ao método Walkley–Black;
- A temperatura em que é realizada a pirólise exerce maior influência sobre as propriedades químicas e físicas do carvão do que a taxa de aquecimento.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADGER, W.N.; AGRAWALA, S.; MIRZA, M.M.Q.; CONDE, C.; O'BRIEN, K.; PULHIN, J.; PULWARTY, R.; SMIT, B. & TAKAHASHI, K. Assessment of adaptation practices, options, constraints and capacity. In: PARRY, M.L.; CANZIANI, O.F.; PALUTIKOF, J.P.; VAN DER LINDEN, P.J. & HANSON, C.E., eds. Climate change 2007: impacts, adaptation and vulnerability. Contribution of working group II to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge, Cambridge University Press, 2007.
- ANDEREGG, W.R.L.; PRALL, J.W.; HAROLD, J. & SCHNEIDER, S.H. Expert credibility in climate change. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107:12107-12109, 2010.
- ANTAL, M.J. & GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:1619-1640, 2003.
- ASCOUGH, P.L.; BIRD, M.I.; FRANCIS, S.M.; THORNTON, B.; MIDWOOD, A.J.; SCOTT, A.C. & APPERLEY, D. Variability in oxidative degradation of charcoal: Influence of production conditions and environmental exposure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75:2361-2378, 2011.
- ATKINSON, C.J.; FITZGERALD, J.D. & HIPPS, N.A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil*, 337:1-18, 2010.
- BARCELLOS, D.C. Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo. 2007. 140f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Burlington, Academic Press, 2010. 365p.
- BIRD, M.I.; MOYO, C.; VEENDAAL, E.M.; LLOYD, J. & FROST, P. Stability of elemental carbon in a savanna soil. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 13:923-932, 1999.
- BOEHM, H.-P. Surface chemical characterization of carbons from adsorption studies. In: BOTTANI, E.J. & TASCÓN, J.M.D., eds. Adsorption by carbons. Amsterdam, Elsevier, 2008. p.301-328.
- BOEHM, H.-P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40:145-149, 2002.

- BRODOWSKI, S.; JOHN, B.; FLESSA, H. & AMELUNG, W. Aggregate-occluded black carbon in soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 57:539-546, 2006.
- BROWN, R.A.; KERCHER, A.K.; NGUYEN, T.H.; NAGLE, D.C. & BALL, W.P. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Org. Geochem.*, 37:321-333, 2006.
- BRUUN, S.; JENSEN, E.S. & JENSEN, L.S. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: dependency on degree of thermal alteration. *Org. Geochem.*, 39:839-845, 2008.
- BRUUN, E.W.; HAUGGAARD-NIELSEN, H.; IBRAHIM, N.; EGSGAARD, H.; AMBUS, P.; JENSEN, P.A. & DAM-JOHANSEN, K. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass Bioenergy*, 35:1182-1189, 2011.
- BYRNE, C.E. & NAGLE, D.C. Carbonized wood monoliths - characterization. *Carbon*, 35:267-273, 1997.
- CHAN, K.Y. & XU, Z. Biochar: Nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann, J. & Joseph, S., eds. *Biochar for environmental management: science and technology*. Londres, Earthscan, 2009. p.67-84.
- CHENG, C.-H.; LEHMANN, J.; THIES, J.E.; BURTON, S.D. & ENGELHARD, M.H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Org. Geochem.*, 37:1477-1488, 2006.
- CUÑA SUÁREZ, A.; TANCREDI, N.; PINHEIRO, P.C.C. & YOSHIDA, M.I. Thermal analysis of the combustion of charcoals from *Eucalyptus dunnii* obtained at different pyrolysis temperatures. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 100:1051-1054, 2010.
- DEMIRBAS, M.F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 86:S151-S161, 2009.
- EL-HENDAWY, A.A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Appl. Surf. Sci.*, 252:287-295, 2005.
- FAHMI, R.; BRIDGWATER, A.V.; DARVELL, L.I.; JONES, J.M.; YATES, N.; THAIN, S. & DONNISON, I.S. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow. *Fuel*, 86:1560-1569, 2007.

- FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A. & ÓRFÃO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37:1379-1389, 1999.
- FORBES, M.S.; RAISON, R.J. & SKJEMSTAD, J.O. Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems. *Sci. Tot. Environ.*, 370:190-206, 2006.
- GARCIA-PEREZ, M.; WANG, S.; SHEN, J.; RHODES, M.J.; LEE, W.-J. & LI, C.-Z. Effects of temperature on the formation of lignin-derived oligomers during the fast pyrolysis of Mallee woody biomass. *Energy Fuels*, 22:2022-2032, 2008a.
- GARCIA-PEREZ, M.; WANG, X.S.; SHEN, J.; RHODES, M.J.; TIAN, F.; LEE, W.-J.; WU, H. & LI, C.-Z. Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: Effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:1846-1854, 2008b.
- GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G. & ZECH, W. The 'Terra Preta' phenomenon - a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88:37-41, 2001.
- GLASER, B.; LEHMANN, J. & ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biol. Fertil. Soils* 35:219-230, 2002.
- GOMIDE, J.L. & COLODETTE, J.L. Qualidade da madeira. In: BORÉM, A., ed. *Biotecnologia florestal*. Viçosa, Editora UFV, 2007. p.25-54.
- GUNDALE, M.J. & DELUCA, T.H. Charcoal effects on soil solution chemistry and growth of *Koeleria macrantha* in the ponderosa pine/Douglas-fir ecosystem, *Biol. Fertil. Soils*, 43:303-311, 2007.
- HAMMES, K.; TORN, M.S.; LAPENAS, A.G. & SCHMIDT, M.W.I. Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil. *Biogeosciences Discussion*, 5:661-683, 2008.
- KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M. & KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, 44:1247-1253, 2010.
- KINTISCH, E. Report backsmore projects to sequester CO₂ from coal. *Science*, 315:1481, 2007.

- KUHLBUSCH, T.A.J. & CRUTZEN, P.J. Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires representing a sink of atmospheric CO₂ and a source of O₂. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 9:491-501, 1995.
- LEHMANN, J. & JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: LEHMANN, J. & JOSEPH, S., eds. *Biochar for environmental management: science and technology*. London, Earthscan, 2009. p.1-12.
- LEHMANN, J.; GAUNT, J. & RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review. *Mit. Adap. Strat. Glob. Chan.*, 11: 403-427, 2006.
- LEHMANN, J.; SILVA JR., J.P.; STEINER, C.; NEHLS, T.; ZECH, W. & GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant Soil*, 249:343-357, 2003.
- LEHMANN, J.; SKJEMSTAD, J.O.; SOHI, S.; CARTER, J.; BARSON, M.; FALLOON, P.; COLEMAN, K.; WOODBURY, P. & KRULL, E. Australian climate-carbon cycle feedback reduced by soil black carbon. *Nature Geoscience*, 1:832-835, 2008.
- LEIFELD, J. Thermal stability of black carbon characterised by oxidative differential scanning calorimetry. *Org. Geochem.*, 38:112-127, 2007.
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J.O.; THIES, J.; LUIZÃO, F.J.; PETERSEN, J. & NEVES, E.G. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70:1719-1730, 2006.
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; SOHI, S.; THIES, J.E.; SKJEMSTAD, J.O.; LUIZÃO, F.J.; ENGELHARD, M.H.; NEVES, E.G. & WIRICK, S. Stability of biomass-derived black carbon in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72:6069-6078, 2008.
- LIMA, H.N.; SCHAEFER, C.E.R.; MELLO, J.W.V.; GILKES, R.J. & KER, J.C. Pedogenesis and pre-Colombian land use of "Terra Preta Anthrosols" ("Indian black earth") of Western Amazonia. *Geoderma*, 110:1-17, 2002.
- MASIELLO, C.A. & DRUFFEL, E.R.M. Black carbon in deep-sea sediments. *Science*, 280:1911-1913, 1998.
- MENDONÇA, E.S. & MATOS, E.S. *Matéria orgânica do solo: métodos de análise*. Viçosa, Editora UFV, 2005. 107p.

- MOHAN, D.; PITTMAN JR., C.U. & STEELE, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20:848-889, 2006.
- MORIARTY, P. & HONNERY, D. Rise and fall of the carbon civilisation - resolving global environmental and resource problems. London, Springer-Verlag, 2011.
- MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A.R. & HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163:247-255, 2011.
- NGUYEN, B.T. & LEHMANN, J. Black carbon decomposition under varying water regimes. *Org. Geochem.*, 40:846-853, 2009.
- NGUYEN, B.T.; LEHMANN, J.; KINYANGI, J.; SMERNIK, R.; RIHA, S.J. & ENGELHARD, M.H. Long-term dynamics of black carbon in cultivated soil. *Biogeochemistry*, 89:295-308, 2008.
- OLIVEIRA, J. B.; VIERA FILHO, A.; MENDES, M. G.; GOMES, P. A. Produção de carvão vegetal: aspectos técnicos. In: Oliveira, J.B., ed. *Produção e utilização de carvão vegetal*. Belo Horizonte, CETEC, 1982. p.59-74.
- ORESQUES, N. The scientific consensus on climate change. *Science*, 306:1686, 2004.
- PASTOR-VILLEGAS, J.; MENESES RODRÍGUEZ, J.M.; PASTOR-VALLE, J.F. & GARCÍA GARCÍA, M. Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 80:507-514, 2007
- PICCOLO, A. & MBAGWU J.S.C. Effects of different organic waste amendments on soil microaggregates stability and molecular sizes of humic substances. *Plant Soil*, 123:27-37, 1990.
- PICCOLO, A.; PIETRAMELLARA, G. & MBAGWU, J.S.C. Effects of coal derived humic substances on water retention and structural stability of Mediterranean soils. *Soil Use Manag.*, 12:209-213, 1996.
- PLANTE, A.F.; FERNÁNDEZ, J.M. & LEIFELD, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, 153:1-10, 2009.
- PRESTON, C.M. & SCHMIDT, M.W.I. Black (pyrogenic) carbon: A synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. *Biogeosciences*, 3:397-420, 2006.
- RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S. & SOMMARIVA, S. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy Fuels*, 22:4292-4300, 2008.
- REYNOLDS, M.P. Climate change and crop production. Wallingford, CABI, 2010. 292p.

- ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S. & TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry. In: ROWELL, R.M., ed. Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton, CRC Press, 2005. p.35-74.
- RUMPEL, C.; CHAPLOT, V.; PLANCHON, O.; BERNADOUX, J.; VALENTIN, C. & MARIOTTI, A. Preferential erosion of black carbon on steep slopes with slash and burn agriculture. *Catena*, 65:30-40, 2006.
- SCHMIDT, M.W.I.; SKJEMSTAD, J.O.; GEHRT, E. & KOGEL-KNABNER, I. Charred organic carbon in German chernozemic soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:351-365, 1999.
- SHEN, J. WANG, X.-S. GARCIA-PEREZ, M. MOURANT, D. RHODES, M.J. & LI, C.-Z. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, 88:1810-1817, 2009.
- SILBER, A.; LEVKOVITCH, I. & GRABER, E.R. pH-dependent mineral release and surface properties of cornstraw biochar: agronomic implications. *Environ. Sci. Technol.*, 44:9318-9323, 2010.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. & KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7.ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007. 490p.
- SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M. & MCCLURE, S.G. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Aust. J. Soil Res.*, 34:251-271, 1996.
- SKJEMSTAD, J.O.; REICOSKY, D.C.; WILTS, A.R. & MCGOWAN, J.A. Charcoal carbon in US agricultural soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66:1249-1255, 2002.
- SMITH, J.B.; SCHELLNHUBER, H.; MIRZA, M.Q.; FANKHAUSER, S.; LEEMANS, R.; ERDA, L.; OGALLO, L.; PITTOCK, B.; RICHEL, R.; ROSENZWEIG, C.; SAFRIEL, U.; TOL, R.S.J.; WEYANT, J.; & YOHE, G. Vulnerability to Climate Change and Reasons for Concern: A Synthesis. In: MCCARTHY, J.J.; CANZIANI, O.F.; LEARY, N.A.; DOKKEN, D.J. & WHITE, K.S., eds. *Climate Change 2001: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, Cambridge University Press, 2001.
- SMITH, S.V.; RENWICK, W.H.; BUDDENMEIER, R.W. & CROSSLAND, C.J. Budgets of soil erosion and deposition for sediments and sedimentary organic

- carbon across the conterminous United States. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 15:697-707, 1999.
- STALLARD, R.W. Terrestrial sedimentation and the carbon cycle: coupling weathering and erosion to carbon burial. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 12:231-257, 1998.
- STEINER, C.; TEIXEIRA, W.G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; MACÊDO, J.L.V.; BLUM, W.E.H. & ZECH, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant Soil*, 291:275-290, 2007.
- SUTTON, D.; KELLEHER, B. & ROSS, J.R.H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Process. Technol.*, 73:155-173, 2001.
- SWIFT, R.S. Sequestration of carbon by soil. *Soil Science*, 166:858-871, 2001.
- TRUGILHO, P.F. Aplicação de algumas técnicas multivariadas na avaliação da qualidade da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus. 1995. 160f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.
- TSHABALALA, M.A. Surface characterization. In: ROWELL, R.M., ed. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Boca Raton, CRC Press, 2005. p. 187-211.
- TSOURIS, C.; AARON, D.S. & WILLIAMS, K.A. Is carbon capture and storage really needed? *Environ. Sci. Technol.*, 44:4042-4045, 2010.
- van ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; CHAN, K.Y.; DOWNIE, A.; RUST, J.; JOSEPH, S.; & COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant Soil*, 327:235-246, 2010.
- WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37:29-38, 1934.
- WINANDY, J.E. & ROWELL, R.M. Chemistry of wood strength. In: ROWELL, R.M., ed. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Boca Raton, CRC Press, 2005. p.303-347.
- WOOTEN, J.B. SEEMAN, J.I. & HAJALIGOL, M.R. Observation and Characterization of cellulose pyrolysis intermediates by ¹³C CP/MAS NMR. A new mechanistic model. *Energy Fuels*, 18:1-15, 2004.
- YANG, H.; YAN, R. CHEN, H.; LEE, D.H. & ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86:1781-1788, 2007.

- YOEMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:1467-1476, 1988.
- YOWELL, M.A. & FERRELL, J.K. Using carbon sequestration projects to off-set greenhouse gas emissions. *Nat. Resour. Environ.*, 20:20-25, 2005.
- YU, C.-J.; TANG, Y.-L.; FANG, M.-X.; LUO, Z.-Y. & CEN, K.-F. Experimental study on alkali emission during rice straw pyrolysis. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 39:1435-1444, 2005.
- YUAN, J.-H.; XU, R.-K. & ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technol.*, 102:3488-3497, 2011.
- ZHANG, T.; WALAWENDER, W.P.; FAN, L.T.; FAN, M.; DAUGAARD, D. & BROWN, R.C. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chem. Eng. J.*, 105:53-59, 2004.
- ZHOU, J.-H.; SUI, Z.-J.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y.-C. & YUAN, W.-K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, 45:785-796, 2007.
- ZIMMERMAN, A.R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, 44:1295-1301, 2010.