



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA

Michel Keisuke Sato

BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AÇAÍ COMO CONDICIONANTE DE SOLOS

Belém, 2018



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA

Michel Keisuke Sato

BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AÇAÍ COMO CONDICIONANTE DE SOLOS

Pesquisa referente a tese do discente de doutorado em Agronomia da Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Doutor em Agronomia.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Herdjania Veras de Lima.

Belém, 2018

Sato, Michel Keisuke

Biocarvão de resíduos de açaí como condicionante de solos /
Michel Keisuke Sato. – Belém, PA, 2018.

73 f.

Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal Rural da
Amazônia, 2018.

Orientadora: Herdjânia Veras de Lima.

1. Biochar 2.*Euterpe oleracea* Mart. 3. Solos tropicais I. Lima,
Herdjânia Veras de (orient.) II. Título

CDD – 662.62

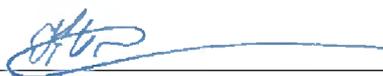
Michel Keisuke Sato

BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AÇAÍ COMO CONDICIONANTE DE SOLOS

Projeto de Tese apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Doutor em Agronomia.

Aprovado em 31 de julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA



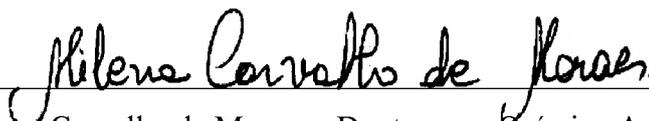
Herdjania Veras de Lima - Doutora em Agronomia
Universidade Federal Rural da Amazônia - UFRA



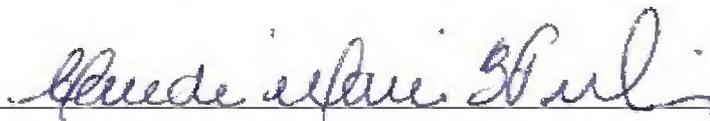
Sueli Rodrigues - Doutora em Agronomia
Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA



Lorena Chagas Torres - Doutora em Solos e Nutrição de Plantas
Universidade de São Paulo – USP



Milena Carvalho de Moraes - Doutora em Química Analítica
Museu Paraense Emílio Goeldi - MPEG



Cláudia Maria Branco de Freitas Maia - Doutora em Química
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde, coragem e força para superar as dificuldades.

À minha esposa, por todo o amor, incentivo e apoio incondicional. Por toda inspiração e, por estar sempre ao meu lado. Por compartilhar dos meus ideais e os alimentar a cada dia de nossas vidas, incentivando a prosseguir nesse caminho de eterno aprendizado.

Aos meus pais, irmãos, avós, tios e primos, pela compreensão ao serem privados de minha companhia em muitos momentos.

À professora e orientadora Herdjania Veras de Lima, pelos ensinamentos e, por ter acreditado e depositado sua confiança em mim ao longo desses anos de formação acadêmica, essencial para o meu desenvolvimento como pesquisador.

À Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA), em especial ao Programa de Pós-graduação em Agronomia da UFRA, pelas oportunidades de formação nos cursos de graduação, mestrado e doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo durante o meu período do curso.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), representada pela pesquisadora, Claudia Maria de Freitas Maia, pela confiança, apoio e incentivo ao desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA), representado pelo professor, Augusto José Silva Pedroso, por disponibilizar a estrutura laboratorial e pessoal especializado para realização das análises de solos.

À Pesquisadora Sueli Rodrigues, pelas valiosas contribuições nesta pesquisa. Pela confiança, e por estar sempre de prontidão para ajudar.

Às Pesquisadoras Lorena Chagas Torres e Milena Carvalho de Moraes, por aceitar em participar como membro de banca avaliadora deste trabalho, e pelas excelentes colocações e palavras de incentivo que me tranquilizaram em muitos momentos, e me motivaram a seguir em frente.

À Engenheira Agrônoma Aline Noronha, por todo seu apoio e dedicação, os quais foram decisivos na concretização deste trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho: Rapahel, Daniel, Katiane, Kilma, Daynara, Ana Fernanda, Arthur, Maurício, Renato, Gledson e Bruna, pela amizade e esclarecimentos, os quais me baseei para tomar muitas decisões referentes a esta pesquisa.

MUITO OBRIGADO!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Locais de concentração do açazeiro (<i>Euterpe oleracea</i> Mart.).	11
Figura 2: Detalhes da planta (A.), cachos de frutos (B.), frutos e sementes (C.) e polpa de açaí (<i>Euterpe oleracea</i> Mart.) (D.).	12
Figura 3: Série histórica da área colhida (A.) e quantidade de frutos de açaí produzidos e extraídos no Estado do Pará (B.), no período de 2003 a 2012. Fonte: LSPA/IBGE.	13
Figura 4: Descarte inadequado de resíduos do processamento de frutos de açaí em Belém do Pará.	14
Figura 5: Corte transversal do fruto de açaí: (1) Embrião, (2) Endocarpo, (3) Cicatriz, (4) Polpa, (5) Pericarpo + Tegumento e (6) Mesocarpo. Fonte: Cordeiro (2017).	15
Figura 6: A. Desenho do forno para produção do biocarvão. B. Funcionamento do forno de Shamim et al. (2015). C. Adaptações realizadas a partir do forno. D. Funcionamento do forno adaptado.	32
Figura 7: Teste de penetração da gota de água no biocarvão de sementes de açaí produzido em forno artesanal (A.). Ângulo de contato gota x biocarvão, determinado com auxílio de um programa de desenho assistido por computador (AUTOCAD) (B.).	39
Figura 8: Efeito da aplicação de biocarvão de sementes de açaí na retenção de água no solo submetidos a diferentes potenciais mátricos e na distribuição do tamanho dos poros do solo após um período de incubação de 90 e 270 dias. (A.) S1-PI 90d, (B.) S1-PI 270 d, (C.) S2- PI 90 d e (D.) S2- PI 270 d.	40
Figura 9: Efeito da adição de biocarvão de sementes de açaí na densidade dos agregados do solo após período de incubação de 90 e 270 d. (A) Solo S1; (B) Solo S2. Valores dos parâmetros de regressão múltipla sublinhados indicam significância a 5% de probabilidade. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F ($P < 0,05$).	41
Figura 10: Efeito das doses e períodos de incubação na proporção de macro e microagregados. (A.) Macroagregados no S1. (B.) Macroagregados no S2. Valores dos parâmetros de regressão múltipla sublinhados indicam significância a 5% de probabilidade. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F ($P < 0,05$).	43
Figura 11: Efeito da adição de biocarvão de sementes de açaí no diâmetro médio ponderado de agregados do solo após período de incubação de 90 e 270 dias. Valores dos parâmetros de regressão múltipla sublinhados indicam significância a 5% de probabilidade. * Análise de variância da regressão significativo pelo teste F ($P < 0,05$).	44

Figura 12: Teor de cinzas (A), materiais voláteis (B), carbono fixo (C) e rendimento de biocarvão (D) de sementes de açaí, produzido sob diferentes temperaturas e tempos de pirólise. Os parâmetros da regressão múltipla sublinhados foram significativos pelo teste t a 5% de significância. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F a 5% de significância.....	58
Figura 13: Densidade da partícula e pH do biocarvão de sementes de açaí produzido sob diferentes temperaturas e tempos de residência. Os parâmetros da regressão múltipla sublinhados foram significativos pelo teste t a 5% de significância. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F a 5% de significância.....	61
Figura 14: Efeito da temperatura e tempo de residência nas porcentagens de nitrogênio (A), carbono (B), hidrogênio (H) e oxigênio (O) do biocarvão produzido a partir de sementes de açaí. Os parâmetros da regressão múltipla sublinhados foram significativos pelo teste t a 5% de significância. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F a 5% de significância.....	63
Figura 15: Efeito da temperatura e tempo de residência nas razões H/C e O/C do biocarvão de sementes de açaí.	64
Figura 16: Efeito da temperatura e tempo de residência no índice de hidrofocidade (R) do biocarvão de sementes de açaí. Os parâmetros da regressão múltipla sublinhados foram significativos pelo teste t a 5% de significância. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F a 5% de significância	65
Figura 17: Resultado do teste do tempo de penetração da gota de água na superfície do biocarvão produzido em forno artesanal semelhante ao de Shamim et al. (2015). EH: Caráter extremamente hidrofóbico; FH: Caráter fortemente hidrofóbico; LH: Caráter levemente hidrofóbico; H: Caráter hidrofílico.....	67

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Ranking dos principais municípios fornecedores de frutos de açaí no estado do Pará em 2012.	13
Tabela 2: Caracterização física e química dos dois solos (S1 e S2) utilizados no experimento.	34
Tabela 3: Caracterização dos resíduos de açaí e do biocarvão.....	37
Tabela 4: Análise de correlação de Pearson (r) entre as doses de biocarvão de resíduos de açaí com as massas relativas dos agregados do solo após o período de incubação de 90 e 270 dias.	43

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

<i>a</i> , <i>n</i> e <i>m</i> : Parâmetros do modelo da Curva de retenção de água no solo (Van Genuchten, 1980)	H ⁺ +Al ³⁺ : Acidez potencial
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas	H ₂ : Gás hidrogênio
AD: Água disponível	K: Potássio
Al: Alumínio	Mg: Magnésio
C: Carbono	MO: Matéria orgânica do solo
-C=O: Grupo funcional carbonila	MV: Materiais voláteis
Ca: Cálcio	N: Nitrogênio
CC: Capacidade de campo	NBR:
CF: Carbono fixo	NH ₄ : Amônia
CH ₄ : Gás metano	O: Oxigênio
CO: Monóxido de carbono	-OCH ₃ : Grupo funcional metoxi
CO ₂ : Dióxido de carbono	-OH: Hidroxila
-COOH: Grupo funcional carboxílico	P: Fósforo
CRA: Capacidade de retenção de água no solo	pH: Potencial hidrogeniônico
CTC: Capacidade de troca de cátions	PI: Período de incubação
D: Dose	PMP: Ponto de murcha permanente
D0: Tratamento controle	R: índice de hidrofobicidade
D20: Dose de 20 g kg ⁻¹	S: Sortividade
D40: Dose de 40 g kg ⁻¹	S1: Solo de Belém (Franco-arenosa)
D60: Dose de 60 g kg ⁻¹	S2: Solo de Paragominas (Muito-argilosa)
Da: Densidade dos agregados	S _{álcool} : Sortividade ao álcool
DMP: Diâmetro médio ponderado	S _{água} : Sortividade a água
Dp: Densidade da partícula do solo	Si: Silício
Dpb: Densidade da partícula do biocarvão	T: Temperatura
D _{smax} : Densidade máxima do solo	TPA: Terra Preta Arqueológica
H: Hidrogênio	TR: Tempo de residência na mufla
h: Tensão de água no solo	Ug _{ótima de compactação} : Umidade gravimétrica ótima de compactação
	Ug: Umidade gravimétrica
	UR: Umidade residual
	US: Umidade de saturação

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	12
GENERAL ABSTRACT	13
1 CONTEXTUALIZAÇÃO	11
REFERÊNCIAS	24
2 BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AÇAÍ NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE SOLOS COM TEXTURAS DISTINTAS	28
RESUMO	28
ABSTRACT	29
2.1 Introdução	30
2.2 Material e Métodos	32
2.3 Resultados e Discussão	37
2.4 Conclusão	46
REFERÊNCIAS	47
3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO POTENCIAL DO BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AÇAÍ	51
RESUMO	51
ABSTRACT	52
3.1 Introdução	53
3.2 Material e Métodos	55
3.3 Resultados e Discussão	58
3.4 Conclusão	69
REFERÊNCIAS	70
CONCLUSÕES GERAIS	73

RESUMO GERAL

Com o aumento da comercialização do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), resíduos do processamento do fruto vêm se tornando um problema ambiental. Devido à alta disponibilidade e homogeneidade, esses resíduos de biomassa chamam atenção para a possibilidade de uso como matéria-prima na produção de biocarvão. Assim, o objetivo aqui foi testar o potencial do biocarvão de semente de açaí como condicionante de solos. O biocarvão de resíduos de açaí foi produzido em forno artesanal a 300 °C por 9 h, incorporado em doses crescentes em dois solos de texturas distintas e, então, compactados em anéis volumétricos com auxílio de uma prensa hidráulica. As amostras foram mantidas em casa de vegetação por um tempo de incubação de 90 e 270 dias. Após esses períodos, foram avaliadas quanto as características de retenção de água no solo, estabilidade de agregados e densidade de agregados. Concomitantemente, foram produzidos biocarvões em mufla sob diferentes temperaturas e tempos de residência, a partir dos mesmos resíduos do processamento de açaí. Estes foram avaliados quanto as suas características físicas e químicas. O aumento nas dosagens do biocarvão de resíduos de açaí produzidos em forno artesanal não alterou as características de retenção de água nos solos. Entretanto, aumentou a estabilidade de agregados e reduziu a densidade dos mesmos após 90 dias de incubação, não sendo constatado diferenças após esse período. Para os biocarvões produzidos em mufla, foi constatado maior influência da temperatura em relação ao tempo de residência, sendo observado maiores valores de pH, maior recalcitrância e maior potencial para retenção de água quando este foi produzido em temperaturas mais elevadas (600 e 700 °C). Já nas temperaturas mais baixas (300 e 400 °C) foi observado maior rendimento e caráter extremamente hidrofóbico nos biocarvões produzidos sob essas condições. Considerando as características favoráveis do biocarvão produzidos em mufla sob baixas e altas temperaturas, o valor intermediário de temperatura (500 °C) e maior tempo residência (3 h) é tido como a condição ideal para a produção de biocarvão de sementes de açaí. O biocarvão produzido a partir dos resíduos do processamento de açaí têm potencial para alterações favoráveis nas propriedades dos solos da Amazônia.

Palavras-chave: Biochar; *Euterpe oleracea* Mart.; Solos tropicais.

GENERAL ABSTRACT

With the increasing commercialization of açai (*Euterpe oleracea* Mart.), processing residues have become an environmental problem. Due to the high availability and homogeneity, these biomass residues can be used as feedstock in the biochar production. The objective here was to test the potential of biochar from açai residues as a soil conditioner. Açai biochar was produced in a traditional oven and incorporated with increasing doses in two soils with different textures, and then compacted in volumetric rings with the aid of a hydraulic press. Samples were incubated in greenhouse for 90 and 270 days. After these periods, soil water retention curve, aggregate stability and aggregate density were determined. Meanwhile, biochar was produced in a muffle furnace under different temperature and residence times from the same açai residues. These samples were evaluated for their physical and chemical characteristics. For the pot trial, increasing biochar doses did not alter soil water retention curve. However, it increased the stability of aggregates and reduced soil density after 90 days of incubation, not being observed large differences after this period. For the biochar samples produced in muffle, it was observed a greater influence of temperature in relation to residence time. Higher values of pH, greater recalcitrance and greater potential for water retention were observed for biochars produced in the higher temperatures (600 and 700 °C). At lower temperatures biochars (300 and 400 °C), it was observed higher yield. However, it was observed that the hydrophobicity was extremely high in the biochar produced under these conditions. Considering the favorable characteristics of biochar produced at low and high temperatures, the intermediate value of temperature (500 °C) and longer residence time (3 h) in muffle is considered an ideal condition for biochar production of açai seeds. In general, the biochar produced from açai residues of processing has potential for favorable changes in the properties of the Amazonian soils.

Keywords: Biochar; *Euterpe oleracea* Mart.; Tropical soils.

1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O açazeiro (Euterpe oleracea Mart.)

O açazeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma palmeira típica da região amazônica e está presente, principalmente, na Amazônia Oriental brasileira, considerada como centro de origem da espécie e onde encontram-se densas e diversificadas populações ocupando, com maior frequência, terrenos que, em função do fluxo e refluxo das marés, estão submetidos a inundações periódicas (OLIVEIRA et al., 2000) (Figura 1).

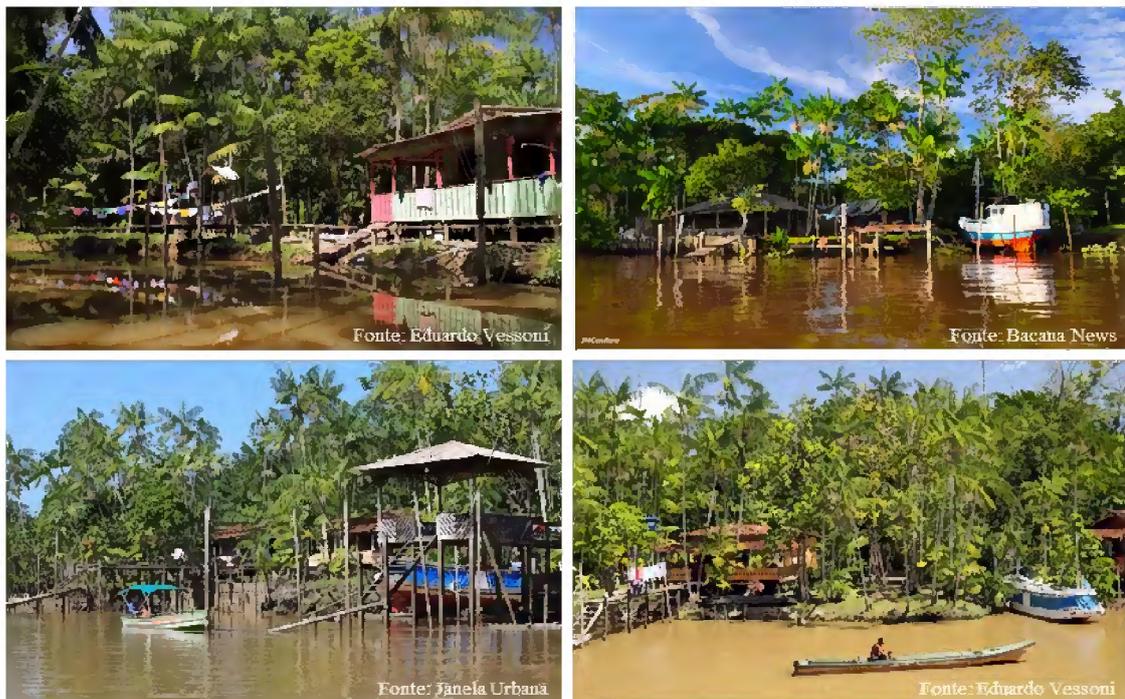


Figura 1: Locais de concentração do açazeiro (*Euterpe oleracea* Mart.).

A palmeira possui caules do tipo estirpe, lisos, com diâmetro de 7 a 18 cm e altura entre 10 a 15 m, em seu estágio produtivo (Figura 2A). Suas raízes são fasciculadas e possui folhas com comprimento de 2 a 3,5 m, constituídas por 50 a 80 folíolos dispostos regularmente. As inflorescências, localizadas nas axilas foliares, são constituídas de espádice, cujo eixo principal, a raque, possui de 63 a 158 ramificações simples, chamadas ráquilas (Figura 2B). Por ser uma espécie monóica, ao longo da espádice são encontradas as flores femininas e masculinas. Seus frutos são arredondados e de cor arroxeada, contendo uma semente em seu interior (ROGEZ, 2000) (Figura 2C).



Figura 2: Detalhes da planta (A.), cachos de frutos (B.), frutos e sementes (C.) e polpa de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) (D.).

A polpa de açaí (Figura 2D) é tradicionalmente consumida na região Norte do Brasil, na forma de suco e faz parte da dieta alimentar de grande parcela da população da região amazônica (OLIVEIRA et al., 2000). Devido ao seu alto valor energético, terapêutico e nutricional, com presença de proteínas, lipídeos e polifenóis (como antocianina), vitamina E, B1, minerais, gordura vegetal e fibras, a polpa de açaí é recomendada para a alimentação de crianças, idosos e esportistas (ROGEZ, 2000; CONAB, 2015).

As qualidades nutritivas do fruto, abriram ótimas alternativas para sua comercialização no país, sendo o açaí, hoje, uma das bebidas indispensáveis nas academias e centros de ginástica. Assim, o fruto vem ganhando novas fronteiras de mercado, atendendo não apenas o mercado local, mas também o nacional e internacional, comercializado na forma de polpa ou como ingredientes de produtos alimentícios (ROGEZ, 2000).

Como consequência do aumento na demanda pelo fruto, de 2003 a 2012, somente no Estado do Pará, (maior fornecedor de fruto do país cerca de 86% da produção nacional), houve um incremento na área colhida de 72947 ha (Figura 3A), que se deve principalmente, a ampliação de plantios comerciais com essa cultura no Estado, fato que pode ser visualizado

pelo aumento na produção de frutos em relação aos frutos extraídos de açaizeiros nativos (Figura 3B) (SEDAP, 2012).

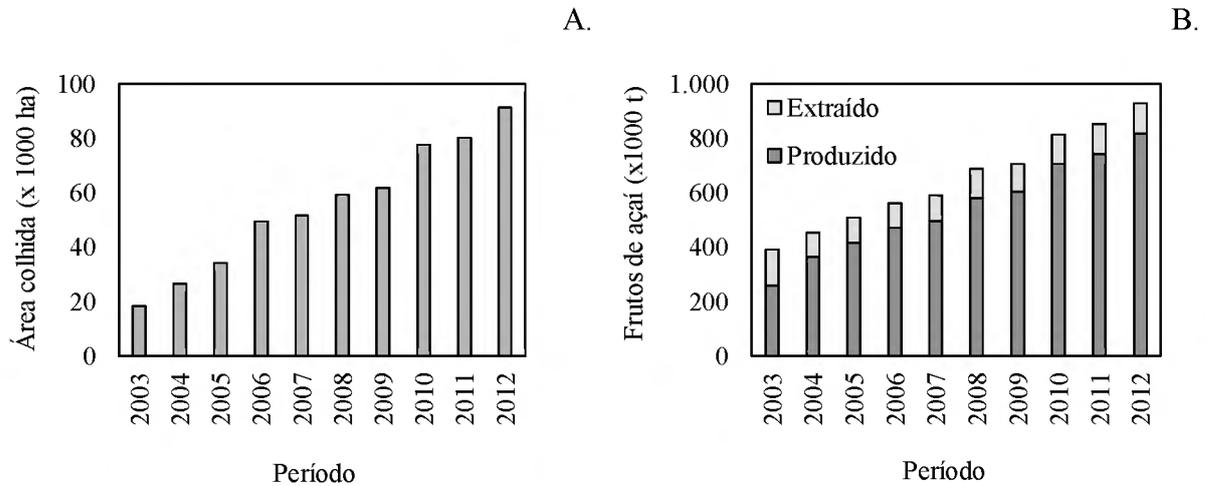


Figura 3: Série histórica da área colhida (A.) e quantidade de frutos de açaí produzidos e extraídos no Estado do Pará (B.), no período de 2003 a 2012. Fonte: LSPA/IBGE.

Os municípios com maior produção de frutos estão localizados na mesorregião do nordeste paraense, sendo Igarapé-Miri, Abaetetuba, Bujaru, Limoeiro de Ajuru e Cametá os cinco maiores, responsáveis por cerca de 66% dos frutos produzidos e/ou extraídos no Estado do Pará (SEDAP, 2012) (Tabela 1).

Tabela 1: Ranking dos principais municípios fornecedores de frutos de açaí no estado do Pará em 2012.

Ranking	Municípios	Produção total de frutos (t)	Área total colhida (ha)
1º	Igarapé-Miri	270700	31200
2º	Abaetetuba	165740	13500
3º	Bujaru	72270	6000
4º	Limoeiro do Ajuru	63700	6450
5º	Cametá	40544	7240
6º	Oeiras do Pará	38000	2800
7º	Acará	28084	2800
8º	Ponta de Pedras	24724	3752
9º	Tucuruí	22566	1820
10º	Barcarena	21300	1600
-	Outros	180558	14264
-	Total	928186	91426

Fonte: LSPA/IBGE

Resíduos do processamento do fruto de açaí

A maior parte dos frutos de açaí é processada na capital do Estado, Belém (OLIVEIRA et al., 2000), onde existem cerca de 3 mil estabelecimentos que processam e comercializam o açaí, atendendo a uma demanda diária de 440 t de fruto. A polpa do açaí é extraída a partir do processamento mecânico do fruto. Considerando que apenas cerca de 17% do fruto é utilizado para a extração da polpa e o restante (83%) é considerado resíduo constituído de sementes e fibras do fruto (SILVA et al., 2004), somente na capital do Estado, são gerados diariamente cerca de 365 t de resíduos (FARINAS et al., 2009).

Na maioria dos casos, a destinação deste material é inadequada e estes resíduos são comumente encontrados amontoados em frente aos estabelecimentos de extração e comércio da polpa ou são descartados deliberadamente nas ruas das cidades, nas redes de esgoto e nos rios da região, gerando um grande passivo ambiental (TOWNSEND et al., 2001) (Figura 4). Dessa forma, o resíduo de açaí, é um enorme inconveniente ao bem-estar e higiene sanitária das cidades no norte do Brasil, onde o resíduo de processamento encontra poucas alternativas tecnológicas para seu aproveitamento (CORDEIRO, 2017).



Figura 4: Descarte inadequado de resíduos do processamento de frutos de açaí em Belém do Pará.

O baixo rendimento do fruto associado, a crescente demanda pela polpa de açaí e a ausência de um destino adequado para os resíduos de seu processamento, resultam em um problema que requer soluções passíveis de valorização econômica, com novos usos e produtos para a sociedade (FARINAS et al., 2009). Com essa preocupação, alguns estudos têm sido realizados a fim de caracterizar e identificar o potencial de uso desses resíduos, formado basicamente pela sementes e fibras do fruto.

Estudos como o de Reis et al. (2002) relatam que a semente do açaí é oleaginosa, com formato globoso e ocupa a maior parte do fruto, sendo formada por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento que na maturidade é rico em celulose (34,4%), hemicelulose (12,3%) e lignina (7,7%) (Figura 5).

Teixeira et al. (2004) e Rangel (2015) descrevem a semente de açaí desfibrada com diâmetro médio=10,32 mm, massa específica aparente=473,92 kg m⁻³ e teor de cinzas, voláteis e carbono fixo de 2, 80 e 18%, respectivamente. Com relação a análise elementar, esses autores relatam que a semente apresenta 46% de carbono, 7% de hidrogênio, 38% de oxigênio, 8% de nitrogênio, 0,1% de enxofre, 0,17% de fósforo, 0,48% de potássio, 0,03% de cálcio, 0,02% de magnésio, 167 mg kg⁻¹ de ferro, 181 mg kg⁻¹ de manganês, 22 mg kg⁻¹ de zinco e 40 mg kg⁻¹ de boro.

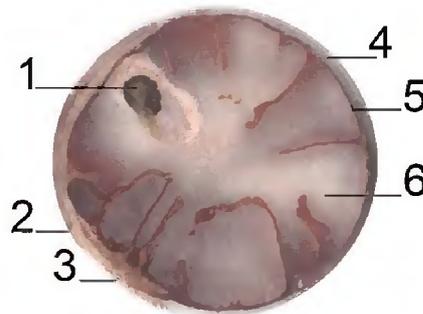


Figura 5: Corte transversal do fruto de açaí: (1) Embrião, (2) Endocarpo, (3) Cicatriz, (4) Polpa, (5) Pericarpo + Tegumento e (6) Mesocarpo. Fonte: Cordeiro (2017).

As alternativas para o uso desses resíduos são a sua utilização como ingrediente de ração animal, biomassa para geração de energia em caldeiras, componente de adubos orgânicos, carvão ativado e ainda na produção de artesanato. No entanto, Kabacznik (1999) sugere que as sementes de açaí não geram bons fertilizantes, devido ao baixo teor de N. Além disso, as sementes também não são muito viáveis para ração animal, dado a elevada concentração de inulina, de sabor amargo, que faz com que estas sejam rejeitadas pelos animais. Corroborando com esse autor, Townsend et al. (2001) relatam alto teor de fibras, baixos teores de proteína

bruta e minerais e reduzido coeficiente de digestibilidade, o que, segundo os autores, inviabiliza o uso deste subproduto na alimentação animal, salvo circunstância em que se busque incrementar a presença de fibras na dieta de ruminantes.

Rangel (2015) testou o potencial das sementes de açaí como matéria-prima para produção de energia renovável. De acordo com esse autor, o poder calorífico ($\sim 4.505 \text{ kcal kg}^{-1}$) e o potencial energético ($\sim 40.800 \text{ MWh mês}^{-1}$), sugere que esses resíduos poderiam ser explorados dentro dos pressupostos do desenvolvimento sustentável, garantindo a melhoria da qualidade de vida das populações mais carentes dos interiores (SILVA et al., 2004).

Vale ressaltar que a fração sólida (carvão) resultante da produção de energia renovável a partir das sementes de açaí permanece sem uso, o que chama a atenção para a possibilidade de uso desse material como biocarvão. Estudos recentes sugerem que o biocarvão é uma ferramenta importante para enfrentar os grandes desafios da atualidade: degradação do solo e insegurança alimentar, mudanças climáticas, geração de energia sustentável e gerenciamento de resíduos (CARVALHO, 2015).

Biocarvão (biochar) e a Terra Preta de Arqueológica (TPA)

O biocarvão consiste em um material rico em carbono, com estruturas orgânicas de alta estabilidade e recalcitrância química, conferida por uma estrutura arranjada de forma desorganizada, com pilhas de folhas planas de anéis aromáticos ligadas aleatoriamente (LEHMANN; JOSEPH, 2009). A fração inorgânica do biocarvão é formada pelos minerais provenientes do material que o originou por tratamento térmico da biomassa - pirólise - em temperatura relativamente baixa ($< 700^\circ\text{C}$) (CONZ, 2015).

Embora a técnica de uso de resíduos de biomassa carbonizados para melhorar a qualidade dos solos não seja uma novidade (NOBREGA, 2011; MAIA et al., 2011), a proposta de sua aplicação no solo como biocarvão tem sido bastante motivada atualmente graças aos estudos realizados em solos encontrados na Amazônia, conhecidos como “Terra Preta Arqueológica” (TPA), caracterizada pela presença de um horizonte A antrópico constituído por fragmentos cerâmicos e artefatos líticos indígenas de origem pré-colombiana (BARROS et al., 2012) e alto teor de matéria orgânica.

Segundo Kern e Kampf (1989), o horizonte A das TPA originaram do uso contínuo do solo pelo homem, na forma de residência ou local de cultivo, por períodos relativamente longos. De forma geral, os sítios de TPA apresentam características químicas, físicas e biológicas

favoráveis ao crescimento de plantas, de elevado potencial agrônômico, o que é incomum em comparação com os solos típicos da região, muito ácidos e de baixa fertilidade.

Outra característica peculiar da TPA, é o alto teor de carbono chegando a 150 g kg^{-1} de solo, enquanto que solos adjacentes contém, em média, de 20 a 30 g kg^{-1} . Este carbono adicional é apresentado principalmente na forma de carbono pirogênico (MAIA et al., 2011). De acordo com González-Perez et al. (2004), esse termo se refere a uma forma de carbono orgânico altamente recalcitrante com estrutura aromática, obtido a partir da carbonização parcial de resíduos de origem animal e vegetal. Sob essa definição, o carvão, grafite e fuligem de materiais carbonáceos são considerados como carbono pirogênico. Embora sofra alguma degradação nos solos (BIRD et al., 1999) e no ambiente, sua incorporação neste é de suma importância para o sequestro de carbono (SOMBROEK et al., 2003; CUNHA et al., 2009).

Dentro desse contexto, o biocarvão surge com uma alternativa de destino para os resíduos da agroindústria e de alimentos, contribuindo assim com a mitigação das emissões dos gases causadores do efeito estufa por armazenar carbono estável no solo (JOSEPH et al., 2009; MAIA et al., 2011) e ainda colaborar para a melhoria na qualidade física, química e biológica do mesmo. Assim, o sequestro de carbono nos solos pela aplicação de biocarvão tem sido repetidamente considerada como uma opção interessante, graças à vasta quantidade de carbono que pode potencialmente ser armazenada nos solos (NOBREGA, 2011).

Pirólise da biomassa

Como afirmado anteriormente, o biocarvão é produzido a partir da pirólise da biomassa. Nesse processo ocorre a decomposição térmica desse material (sob condições de baixa concentração de oxigênio), o qual converte o mesmo em carvão vegetal ou biocarvão (dependendo da finalidade), gás natural contendo CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos (RAJAPAKSHA et al., 2016). Trata-se de um processo de oxirredução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para originar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, etc. (ROCHA et al., 2004).

As proporções relativas dos produtos são dependentes das condições de pirólise, como temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, e tipo de reator usado para a produção do biocarvão (NOBREGA, 2011; RAJAPAKSHA et al., 2016). O tipo de biomassa também

tem papel fundamental, já que cada material exibe uma característica particular quando é pirolizado, devido à proporção dos componentes que o constituem (ROCHA et al., 2004). Com relação ao tipo de pirólise, a pirólise lenta (temperatura~500°C; tempo de residência>30 min) tem sido a mais utilizada devido ao seu maior rendimento de biocarvão (~20-35%) em relação a pirólise rápida (temperatura~500°C; tempo de residência~1 s), com rendimento de aproximadamente 10-12% (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

De forma geral, o processo de pirólise ocorre em três etapas, sendo a primeira entre 120 a 300 °C, a qual é caracterizada pela desidratação, início da degradação lignocelulósica e formação de radicais livres provenientes da ação térmica sobre o oxigênio do ar e das moléculas, assim como das impurezas presentes. A segunda etapa ocorre entre 300 e 600 °C, onde há liberação de alcatrão menos reativos que os radicais livres, os quais podem ser liberados ou reagir entre si. Entre 500 e 600 °C, os radicais livres podem ficar presos nos poros do material aumentando seu potencial de reatividade. A liberação de massa na forma de voláteis é a causa da perda de rendimento dos sólidos nessa etapa. Na última etapa, que ocorre em temperaturas acima de 600 °C, a transferência de massa e calor são maiores, e a produção de gás é maior ocorrendo às custas do material sólido restante. Nesse momento ocorre a liberação de nitrogênio (N), hidrogênio (H) e oxigênio (O), elevando assim a concentrando o carbono (C) (CONZ, 2015).

Influência das variáveis de produção nas propriedades do biocarvão

A estabilidade do biocarvão é uma das principais características desejadas, visto que esta característica determina quanto tempo o carbono contido no biocarvão permanecerá sequestrado no solo e por quanto tempo poderá influenciar as emissões de gases de efeito estufa (MAIA; NICOLI, 2006). Além disso, a estabilidade do biocarvão determinará o tempo que o mesmo beneficiará a qualidade do solo. Dessa forma, o biocarvão precisa ter alta estabilidade, ou seja, menor taxa de degradação no ambiente do que outra fonte de matéria orgânica, de modo a estender a duração dos seus benefícios por um longo período (CONZ, 2015).

A estabilidade do biocarvão é principalmente influenciada pelos teores dos componentes lignocelulósicos na biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) e pelos parâmetros do processo de pirólise, sendo eles, a temperatura, tempo de pirólise e taxa de aquecimento (LABEGALINI, 2013). Com relação aos componentes da biomassa lignocelulósica, a celulose é o principal constituinte, compreendendo de 40 a 80% em peso (CARRIER et al., 2011). Este é um

polissacarídeo não ramificado rígido e muito resistente à hidrólise formada por unidades de D-glucose ligadas por ligações glicosídicas β 1-4. As hemiceluloses são polissacarídeos heterogêneos estruturados principalmente de hexoses e pentoses, dispostos em cadeias mais curtas e ramificadas. Estas são menos estáveis do que a celulose e representam cerca 20 a 40% em peso da biomassa (ZHANG et al., 2010).

A lignina é uma substância polifenólica, de estrutura tridimensional altamente ramificada, constituída de uma variedade de unidades de fenilpropano substituídas por hidroxilas ou grupo metoxi (LABEGALINI, 2013). Sua estrutura, altamente complexa, confere alta resistência a degradação térmica e representa 10 a 25% em peso da biomassa (CARRIER et al., 2011). A proporção destas unidades aromáticas na estrutura macromolecular depende das partes morfológicas e do grupo botânico de cada planta. Entretanto, de forma geral, quanto maior o teor de lignina constituindo a matéria-prima, maior será a estabilidade do biocarvão.

Dentre os parâmetros do processo de pirólise, a temperatura tem papel de destaque, pois influencia a conversão da biomassa e a distribuição dos produtos deste processo (CANTRELL et al., 2012). Por exemplo, quanto maior a temperatura, maior a degradação dos componentes, aumentando assim a fração de gases. Já sob temperaturas mais baixas, o rendimento de biocarvão é maior e a fração de gases e líquidos diminui (LABEGALINI, 2013). Além disso, a taxa de aquecimento na pirólise deve ser graduada para o favorecimento de frações sólidas. Segundo Cantrell et al. (2012), quando a temperatura é aumentada muito rapidamente, há maior tendência de formação de voláteis.

Efeitos do biocarvão nas propriedades químicas do solo

Os benefícios da incorporação do biocarvão ao solo são atribuídos às suas propriedades físico-químicas e moleculares (OBIA et al., 2016). Pesquisas envolvendo a adição desse material em diferentes solos têm confirmado que sua aplicação promove um aumento no pH e na concentração de elementos essenciais como Ca, Mg e K, além de diminuir a disponibilidade de Al. Essa característica é atribuída, principalmente, ao biocarvão com alto teor de cinza (CARVALHO, 2015).

Com o efeito similar à matéria orgânica, a adição de biocarvão promove ainda um aumento no número de cargas dependentes de pH no solo devido à presença de grupos funcionais com carga residual em grande parte negativa, a qual é influenciada pelo aumento do pH proporcionado pelos carbonatos presente nas cinzas do material. O resultado desse processo

é o aumento na capacidade de troca catiônica (CTC), por aumentar o número de cargas negativas nos sítios de troca, resultando em diminuição na competição dos cátions com os íons H^+ por esses sítios e, conseqüentemente, redução da lixiviação das bases ao longo do perfil do solo (GUL et al., 2015).

Essas vantagens ganham destaque, sobretudo, quando se pensa nos solos tropicais (CARVALHO, 2015) como os solos tropicais, onde em sua maioria, devido ao intenso processo de intemperismo ao qual são submetidos, o processo de degradação da matéria orgânica é acelerado e as bases lixiviadas continuamente. Como consequência, esses solos costumam ter elevada acidez e baixa fertilidade natural, apesar da grande deposição periódica de matéria orgânica, mesmo em florestas (VIEIRA; SANTOS, 1987).

Dessa forma, a adição de biocarvão nesses solos, poderia minimizar as perdas de nutrientes principalmente das bases, por lixiviação, o que contribuiria para um melhor aproveitamento dos nutrientes depositados no solo. Estudos recentes confirmam o potencial do biocarvão em aumentar a produtividade das culturas em solos tropicais devido a melhora nas suas propriedades do solo (STEINER et al. 2007, MAJOR et al. 2012).

De acordo com Conz (2015), a CTC no biocarvão advém, principalmente, dos grupos funcionais oxigenados que persistem no material como voláteis e que podem ser liberados a medida que a temperatura de pirólise aumenta. Nobrega (2011) também sugere que altas temperaturas fazem com que a CTC do biocarvão seja baixa devido à perda desses grupos. Outro fator que influencia a CTC do biocarvão é o seu estado de maturação. Para Joseph (2009), a CTC aumenta à medida que o material envelhece graças à formação de grupos funcionais como o carboxílico e outros oxigenados na sua superfície (CONZ. 2015).

Outra vantagem do ponto de vista químico do biocarvão, diz respeito a sua capacidade de adsorver e imobilizar contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no solo. Essa característica é também atribuída à presença de grupos funcionais oxigenados (carboxila, hidroxila e fenólicos) na superfície do material que pode interagir com os contaminantes do solo via forças eletrostáticas como forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio (ligação de esfera externa), ou por interações mais complexas como ligações iônicas ou covalentes (ligação de esfera interna) (AHMAD et al., 2014).

Muitas pesquisas têm evidenciado que essa capacidade é afetada pelas condições de pirólise (como temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento) (AHMAD et al., 2014; CONZ, 2015; GUL et al., 2015). De forma geral, a alta eficiência para adsorção dos contaminantes do solo é obtida com biocarvão produzido em altas temperaturas, provavelmente

devido a elevada área superficial e a microporosidade do biocarvão produzido sob essa condição (LABEGALINI, 2013). Além disso, o potencial de adsorção do biochar também é dependente das características intrínsecas do material, da própria molécula ou íons contaminantes e da afinidade entre o adsorvente (superfície do material) e o adsorvato (molécula ou íon que se liga ao adsorvente).

Efeitos da aplicação de biocarvão nas propriedades físicas do solo

A mistura do biocarvão no solo possui uma contribuição significativa também nas propriedades físicas do solo de importância para a produção das culturas, tais como aumento na porosidade de aeração e na capacidade de retenção de água, os quais são atribuídos principalmente, à grande área superficial e alta relação O:C. Segundo Gul et al. (2015), essas características são importantes na ligação do biocarvão a complexos organo-minerais, considerada etapa preliminar no processo de formação e estabilização de agregados no solo, com grande influência nas propriedades de aeração e retenção de água.

A grande área superficial do biocarvão se deve a sua elevada porosidade, resultado da perda progressiva dos constituintes voláteis da biomassa durante a pirólise, deixando espaços vazios nos locais ocupados anteriormente por estes na estrutura do material (HERATH et al, 2013). Como já discutido anteriormente, a taxa de volatilização é dependente das características da matéria-prima e das condições de pirólise e, portanto, tem influência na porosidade do biocarvão (CANTREL et al., 2012).

Com relação as condições de pirólise, a temperatura é o principal fator que afeta a porosidade do material. Isso porque, o aumento de temperatura reflete em perda, inicialmente, de água, seguido de hidrocarbonetos, vapores de alcatrão e conversão de alquilo a arilo (anel aromático). Por volta dos 330 °C, começam a crescer folhas de grafeno poliaromático à custa da fase amorfa de C e, eventualmente, unem-se. Acima dos 600 °C predomina a remoção de todos os átomos que não sejam de carbono e conseqüentemente o aumento relativo do teor de carbono que pode ser até 90% (em peso), dependendo do tipo de biomassa usado (NOBREGA, 2011).

Claoston et al. (2014) avaliaram o efeito da temperatura de pirolise na área superficial e porosidade do biocarvão produzido a partir de cachos de frutos vazios de palma de óleo e casca de arroz e observaram que o aumento na temperatura de 350 para 650 °C, resultou em uma variação na área superficial de 32,70 para 261,72 m² g⁻¹ e de 11,76 para 28,20 m² g⁻¹,

respectivamente. Segundo esses autores, isso ocorre devido as perdas mais intensas dos materiais voláteis e destruição das paredes que delimitam os microporos em temperaturas entre 500 e 650 °C, resultando na ampliação dos poros e, conseqüentemente, formação de mesoporos e macroporos no biocarvão.

Em contrapartida, o aumento de temperatura provoca redução na relação O:C, indicando perda de grupos funcionais com características hidrofílicas, o que sugere redução da afinidade da superfície do material por moléculas de água (SUN et al., 2014). Assim, dependendo do grau de hidrofobicidade, os poros adicionais do biocarvão produzido sob altas temperaturas podem não contribuir significativamente para o armazenamento de água no solo.

Por outro lado, materiais com alto caráter hidrofílico, pode reter água em seus poros com tamanha força, tornando-a indisponível para as plantas. Estas inúmeras possibilidades aliadas as diferentes taxas de aplicação, matérias-primas e tipos de solos, podem ser as responsáveis da falta de um consenso sobre o efeito do biocarvão nas características de retenção de água no solo.

A exemplo disso, Novotny et al. (2015) reportaram vários estudos que avaliaram o potencial do biocarvão para a melhoria da capacidade de retenção de água no solo. Segundo esses autores, os resultados da aplicação de biocarvão mais efetivos foram encontrados quando aplicados em solos arenosos, provavelmente, devido à baixa área superficial natural desses solos, que permitiu uma maior contribuição do biocarvão. No caso dos solos argilosos, naturalmente com elevada área superficial, o incremento na porosidade foi insignificante.

Dentre as pesquisas que obtiveram resultados favoráveis com a aplicação de biocarvão no solo, Ahmad et al. (2014), Sun et al. (2014), Van Zwieten et al. (2010) relataram redução da densidade do solo, aumento na quantidade e distribuição do tamanho dos poros, aumento da área superficial, redução na resistência do solo à penetração, maior retenção de água e melhoria na taxa de difusão de oxigênio. Estes efeitos físicos no solo têm um impacto direto no crescimento das plantas, pois afetam a disponibilidade de água e o crescimento radicular das plantas.

Corroborando com esses autores, estudos como o Castellini et al. (2015), Herath et al. (2013) e Laird et al. (2010) têm confirmado os efeitos positivos da adição de biocarvão sobre as propriedades físicas do solo, sobretudo em suas características hidráulicas que são modificadas pelas alterações no volume, tamanho e formas dos poros do solo. Estes comportam-se como poros capilares adicionais que adsorvem a água com diferentes intensidades favorecendo a retenção de água no solo (CARVALHO et al., 2015).

Lu et al. (2014) , observaram aumento na formação de macroagregados e redução de microagregados. Além disso, foi relatado aumento da estabilidade de agregados, alteração na distribuição do tamanho dos poros do solo, aumento na sua capacidade de retenção de água, justificando esse comportamento pelo aumento da quantidade de meso e microporos no solo.

Entre os trabalhos que não encontraram efeito da adição de biocarvão no solo, podemos citar os estudos realizados por (KARHU et al., 2011; MAJOR et al., 2012; VENTURA et al., 2014; JEFFERY et al., 2015), nos quais relataram que a adição de biocarvão não causou alterações nas características de retenção de água no solo.

A divergência de resultados provavelmente se deve as peculiaridades das diferentes matérias-primas, condições de produção ou as formas de aplicação no solo usada nos trabalhos. Isso porque, a funcionalidade do biocarvão pode ser alterada de acordo com os fatores supracitados. Com essa preocupação, mais estudos devem ser incentivados com diferentes matérias-primas com potencial para produção de biocarvão e sob condições de produção diversas, buscando aprimorar as características desejáveis do produto.

Diante do exposto, compreende-se que as alterações nas características físicas e químicas do solo podem ser mediadas pela incorporação de biocarvão cuja qualidade, ou seja, funcionalidade, irá depender da matéria-prima escolhida, das condições de sua produção, bem como da forma como este é aplicado no solo. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial dos resíduos do processamento de açaí como condicionante para solos da Amazônia.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.
- BARROS, K. R. M. et al. Fracionamento químico da matéria orgânica e caracterização física de Terra Preta de índio. **Revista de Ciências Agrárias/Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 55, n. 1, p. 44-51, 2012.
- BIRD, M. I. et al. Stability of elemental carbon in a savanna soil. **Global biogeochemical cycles**, v. 13, n. 4, p. 923-932, 1999.
- CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 419–428, 2012.
- CARRIER, M. et al. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 1, p. 18–26, 2011.
- CARVALHO, M. T. M. **The impact of wood biochar as a soil amendment in aerobic rice systems of the Brazilian Savannah**. 2015. 160 f. Tese (Doutorado em Agronomia). University of Tasmania. Austrália. 2015.
- CASTELLINI, M. et al. Impact of biochar addition on the physical and hydraulic properties of a clay soil. **Soil and Tillage Research**, v. 154, p. 1–13, 2015.
- CLAOSTON, N. et al. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 4, p. 331-339, 2014.
- CONAB- Companhia Nacional de Abastecimento. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Conjuntura Mensal do Açaí (fruto)**. 2015. Disponível em: www.conab.gov.br. Acesso em: 29 de jan. 2016.
- CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.
- CORDEIRO, M. A. **Hidrólise enzimática do caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para a produção de etanol**. 2017. 22 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.
- CUNHA, T. J. F. et al. O carbono pirogênico. In: TEIXEIRA, W. G. et al. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia : sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009.
- FARINAS, C. S. et al. **Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido**. Embrapa Instrumentação Agropecuária-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E), 2009.

- GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A. et al. The effect of fire on soil organic matter—a review. **Environment international**, v. 30, n. 6, p. 855-870, 2004.
- GUL, S. et al. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 206, p. 46-59, 2015.
- HERATH, H. M. S. K.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M. Effect of biochar on soil physical properties in two contrasting soils : An Alfisol and an Andisol. **Geoderma**, v. 209–210, p. 188–197, 2013.
- JEFFERY, S. et al. Biochar application does not improve the soil hydrological function of a sandy soil. **Geoderma**, v. 251–252, p. 47–54, 2015.
- JOSEPH, S. et al. Developing a biochar classification and test methods. **Biochar for environmental management: science and technology**, p. 107–126, 2009.
- KABACZNIK, A. **Aproveitamento energético do caroço de açaí (*Euterpe oleracea*) para fins industriais**. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará, Belém, 1999.
- KARHU, K. et al. Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity—Results from a short-term pilot field study. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 140, n. 1-2, p. 309-313, 2011.
- KERN, D. C.; KÄMPF, N. Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná, Pará. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, p. 219-225, 1989.
- LABEGALINI, A. **Obtenção de Biochar a partir da pirólise rápida de torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte**. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2013.
- LAIRD, D. A. et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, n. 3, p. 443–449, 2010.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. **Science And Technology**, v. 1, p. 1–12, 2009.
- LU, S. G.; SUN, F. F.; ZONG, Y. T. Effect of rice husk biochar and coal fly ash on some physical properties of expansive clayey soil (Vertisol). **Catena**, v. 114, p. 37–44, 2014.
- MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in Biochar Research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**, p. 53–58, 2011.
- MAIA, C.; NICOLI, L. Açaí: Novos Desafios E Tendências. **Amazônia:Ciência e Desenvolvimento**, v. 1, n. 2, p. 7–23, 2006.
- MAJOR, J. et al. Nutrient leaching in a Colombian savanna Oxisol amended with biochar. **Journal of environmental quality**, v. 41, n. 4, p. 1076-1086, 2012.

- NÓBREGA, Í. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo**. 2011. 38 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.
- NOVOTNY, E. H. et al. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use-a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 2, p. 321-344, 2015.
- OBIA, A. et al. In situ effects of biochar on aggregation, water retention and porosity in light-textured tropical soils. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 35-44, 2016.
- OLIVEIRA, M. S. P.; CARVALHO, J. E. U.; NASCIMENTO, W. M. O. **Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)**. Funep, 2000.
- RAJAPAKSHA, A. U. et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. **Chemosphere**, v. 148, n. 27, p. 276-291, 2016.
- RANGEL, R. **Modelagem, caracterização e simulação da pirólise do semente de açaí**. 2015. 74 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- REIS, Bruno de Oliveira et al. **Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí**. Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural, 2002.
- ROCHA, J. D.; CORTEZ, L. **Aspectos Teóricos e Práticos do processo de pirólise de biomassa**. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Bioware Tecnologia, São Paulo, 2004.
- ROGEZ, H. **Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação**. Belém: EDUFPA, 2000. 313 p.
- SEDAP-SECRETARIA ESTADUAL DE DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. **Dados Agropecuários**. 2012. Disponível em: <http://www.sedap.pa.gov.br/agricultura.php>. Acesso em: 16 jul. 2017.
- SILVA, I. T.; ALMEIDA, A. C.; MONTEIRO, J. H. A. **Uso do semente de açaí como possibilidade de desenvolvimento sustentável do meio rural, da agricultura familiar e de eletrificação rural no estado do Pará**. Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural, 2004.
- SOMBROEK, W. et al. Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks. **Amazonian dark earths: origin, properties, management**, p. 125-139, 2003.
- STEINER, C. et al. Biochar as bulking agent for poultry litter composting. **Carbon Management**, v. 2, n. 3, p. 227-230, 2011.
- SUN, Y. et al. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 574-578, 2014.

- TEIXEIRA, L. B. et al. **Características químicas de composto orgânico produzido com lixo orgânico, caroço de açaí, capim e serragem**. Embrapa Amazônia Oriental-Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 2004.
- TOWNSEND, C. R. et al. **Características químico-bromatológica do caroço de açaí**. Embrapa Rondônia-Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 1997.
- VAN ZWIETEN, L. et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant and soil**, v. 327, n. 1–2, p. 235–246, 2010.
- VENTURA, M. et al. Effect of biochar addition on soil respiration partitioning and root dynamics in an apple orchard. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 186-195, 2014.
- VIEIRA, L. S.; SANTOS, P. C. T. C. 1987. **Amazônia seus solos e outros recursos naturais**. Ed. Agronômica Ceres. São Paulo. p.416.
- ZHANG, A. et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 139, n. 4, p. 469–475, 2010.

2 BIOCÁRVÃO DE RESÍDUOS DE AÇAÍ NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE SOLOS COM TEXTURAS DISTINTAS

RESUMO

Os resíduos do processamento de açaí, são um enorme inconveniente ao bem-estar e higiene sanitária das cidades no norte do Brasil. A grande disponibilidade desses resíduos na região, aliada a necessidade de uma destinação adequada, chama atenção para o seu potencial de uso na produção de biocarvão. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi testar o potencial do biocarvão de semente de açaí como condicionante de solo. O biocarvão de semente de açaí foi produzido em forno artesanal, incorporado com doses crescentes em dois solos de texturas distintas e, então, compactados em anéis volumétricos com auxílio de uma prensa hidráulica. As amostras foram mantidas em casa de vegetação por um tempo de incubação de 90 e 270 dias. Após esses períodos, as amostras foram avaliadas quanto as características de retenção de água no solo, estabilidade de agregados e densidade de agregados. O aumento nas dosagens do biocarvão de resíduos de açaí, produzido em forno artesanal, não alterou as características de retenção de água no solo. Entretanto, aumentou a estabilidade de agregados e reduziu a densidade dos mesmos após 90 dias de incubação, não tendo sido constatado grandes diferenças após esse período.

Palavras-chave: Biochar; *Euterpe oleracea* Mart.; Propriedades físicas.

BIOCHAR OF AÇAÍ RESIDUES ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF SOILS WITH DIFFERENT TEXTURES

ABSTRACT

Açaí residues from processing are a major drawback to the health and hygiene of cities in the north of Brazil. The high availability of these residues combined to the need for adequate disposal lead to their potential use for biochar production. Therefore, the objective here was to evaluate the potential of biochar from açaí seed as a soil conditioner. The açaí biochar was produced in a traditional oven and incorporated with increasing doses in two soils of different textures. These soil samples were then compacted in volumetric rings with the aid of a hydraulic press. Samples were kept in greenhouse for an incubation time of 90 and 270 days. After these periods, the samples were evaluated for water retention characteristics, aggregate stability and aggregate density. The increase in biochar doses of açaí residues produced in a traditional oven did not alter soil water retention characteristics, however, it increased the stability of aggregates and reduced their density after 90 days of incubation, not being observed large differences after this period.

Keywords: Biochar, *Euterpe oleracea* Mart.; Soil physics properties.

2.1 Introdução

A polpa de açaí, tradicionalmente consumida no norte do Brasil na forma de sulco, faz parte da dieta alimentar de grande parcela da população da região amazônica (OLIVEIRA et al., 2000). Devido ao seu alto valor energético, terapêutico e nutricional, com presença de proteínas, lipídeos e polifenóis (como antocianina), vitamina E, B1, minerais (ferro, fósforo, potássio, cálcio), gordura vegetal e fibras, a polpa de açaí vem ganhando novas fronteiras de mercado, atendendo não apenas o mercado local, mas também o nacional e internacional, comercializado na forma de polpa ou como ingredientes de produtos alimentícios (ROGEZ, 2000).

A crescente demanda pelo fruto tem contribuído de maneira significativa para o desenvolvimento agroindustrial da região amazônica. Porém, tal progresso vem acompanhado pelo crescimento exponencial na geração de resíduos pós-beneficiamento, que são descartados de maneira inadequada, causando modificações nas paisagens naturais de diversos ambientes, além de contribuir para o entupimento de córregos, esgotos e igarapés (BENTES, 2017).

Com essa preocupação, alternativas de uso adequado a esses resíduos, composto basicamente de sementes e fibras do fruto, vem sendo testadas, como por exemplo, para o uso como energia renovável (RANGEL, 2015), ração animal e fertilizantes de solo (KABACZNIK, 1999 e TOWNSEND et al., 2001). Dentre estas, o uso desses resíduos para produção de energia renovável tem apresentado resultados mais promissores. De acordo com Rangel (2014), o poder calorífico das sementes de açaí ($\sim 4.505 \text{ kcal kg}^{-1}$) e o potencial energético ($\sim 40.800 \text{ MWh mês}^{-1}$), sugere que esses resíduos poderiam ser explorados dentro dos pressupostos do desenvolvimento sustentável, garantindo a melhoria da qualidade de vida das populações mais carentes dos interiores (SILVA et al., 2004).

Vale ressaltar que a fração sólida (carvão) resultante da produção de energia renovável a partir das sementes de açaí permanece sem uso, o que chama a atenção para a possibilidade de uso desse material como biocarvão. Estudos recentes sugerem que o biocarvão é uma ferramenta importante para enfrentar os grandes desafios da atualidade como a degradação dos solos, insegurança alimentar, mudanças climáticas, geração de energia sustentável e gerenciamento de resíduos (CARVALHO, 2015),

O biocarvão é um produto poroso, com baixa densidade e rico em carbono, obtido pela decomposição térmica de materiais orgânicos em ambiente com baixa disponibilidade de oxigênio e temperaturas abaixo de 700° C . Esse material é produzido com a intenção de ser

aplicado no solo com intuito de promover melhorias nos seus atributos físicos, químicos e biológicos, além de contribuir para o sequestro de carbono no solo (LEHMANN; JOSEPH, 2009; SUN; LU, 2014).

Dentre os benefícios da aplicação do biocarvão no solo, está o aumento na sua área superficial devido a sua natureza extremamente porosa que, além dos efeitos nas características químicas do solo, também pode alterar as condições físicas do solo. No entanto, estudos com relação ao efeito do biocarvão nas propriedades físicas do solo tem mostrado resultados contraditórios. A exemplo disso, estudos como o Laird et al. (2010), Lu et al. (2014) e Castellini et al. (2015) têm confirmado os efeitos positivos da adição de biocarvão sobre as propriedades físicas do solo, sobretudo em suas características hidráulicas que são modificadas pelas alterações no volume, tamanho e formas dos poros do solo. Entre os trabalhos que não encontraram efeito da adição de biocarvão no solo, podemos citar os estudos realizados por Brewer et al. (2012); Karhu et al. (2011); Major et al. (2012); Ventura et al. (2014); Jeffery et al. (2015), os quais relataram que a adição de biocarvão não causou alterações nas características de retenção de água no solo.

A divergência de resultados provavelmente se deve as peculiaridades das diferentes matérias-primas, condições de produção ou as formas de aplicação e tipo de solo usados nos trabalhos. Isso porque, a funcionalidade do biocarvão pode ser alterada de acordo com os fatores supracitados. Objetivou-se com este estudo avaliar o efeito da adição de biocarvão de resíduos do processamento de açaí na densidade, estabilidade de agregados e retenção de água de dois solos com texturas distintas.

2.2 Material e Métodos

Biocarvão de sementes de açaí

A matéria prima utilizada para a produção do biocarvão consistiu de resíduos (sementes e fibras) provenientes do processamento do fruto do açaí, os quais foram coletados em estabelecimento de venda do produto, localizados na região metropolitana de Belém, estado do Pará, Norte do Brasil.

O biocarvão foi produzido em forno alternativo semelhante ao desenvolvido por Shamim et al. (2015), fabricado com duas câmaras de ferro, sendo uma interna com 90 cm por 20 cm (altura e diâmetro, respectivamente), destinada ao material que foi utilizado como fonte de calor, e uma externa com 90 cm por 50 cm, onde foi feita a conversão termoquímica da biomassa por meio do processo de pirólise lenta (Figura 6A).

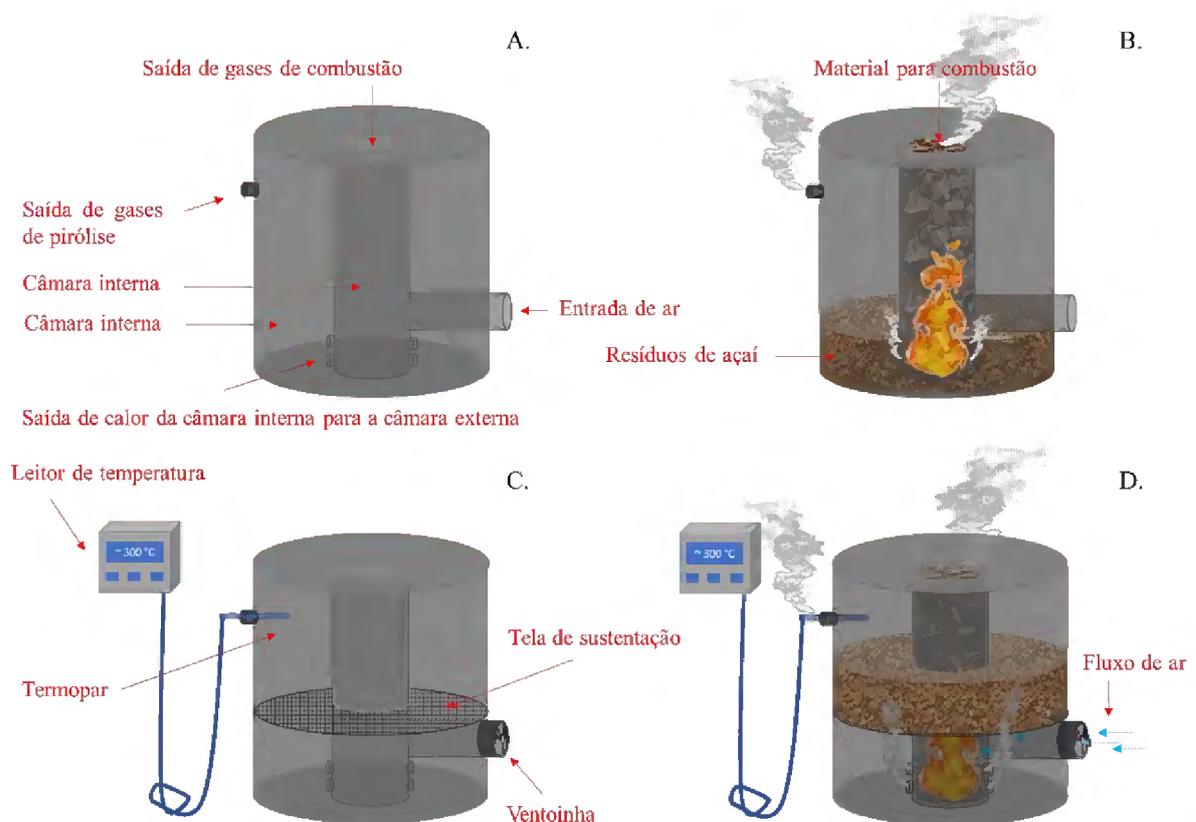


Figura 6: A. Desenho do forno para produção do biocarvão. B. Funcionamento do forno de Shamim et al. (2015). C. Adaptações realizadas a partir do forno. D. Funcionamento do forno adaptado.

A partir de testes preliminares com esse forno, foram verificadas a necessidade de algumas modificações no projeto original buscando potencializar o processo de pirólise dos resíduos de açaí. Assim, foi feito o monitoramento da temperatura de pirólise com auxílio de um termopar inserido no interior da câmara externa. Além disso, foi instalada uma tela para sustentar os resíduos a uma altura suficiente para que as saídas de calor da câmara interna para a externa não fossem obstruídas, e uma ventoinha foi instalada na entrada de ar para câmara interna visando otimizar a geração de calor a partir da combustão material que foi utilizado como fonte de calor (biomassa de fonte diversa) (Figura 6C). Mais detalhes do funcionamento do forno e suas modificações podem ser visualizadas na figura 6B e 6D.

A taxa de aquecimento do forno foi, aproximadamente, $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura máxima e média foi de 450 e 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. O tempo de residência, ou seja, o tempo em que a biomassa permaneceu no forno após atingir a temperatura média, foi de 9 h. Após esse período, o biocarvão foi resfriado e acondicionado em recipiente de plásticos até o momento de uso.

Caracterização dos resíduos de açaí e biocarvão

Os teores de extraíveis e lignina presente nos resíduos do açaí foram quantificados conforme NBR 7989 (ABNT, 1998) e NBR 14853 (ABNT, 2010), respectivamente. Amostras dos resíduos de açaí e do biocarvão foram coletadas para determinação dos teores de cinzas, materiais voláteis, carbono fixo e rendimento conforme NBR 81112 (ABNT 1986). A densidade da partícula do biocarvão foi determinada conforme Blake e Hartge (1986). A composição elementar de ambos foi determinada em duas réplicas usando um analisador PE2400 CNHS/O (Perkin Elmer). A partir dos teores nestes elementos, foram calculadas as proporções atômicas H:C e O:C (BENITES et al., 2005).

Para o teste da penetração da gota de água, as amostras de biocarvão foram colocadas em uma placa de Petri, onde foram adicionadas, com uma pipeta de Pasteur, cinco gotas de água a uma altura de 100 mm acima da superfície das amostras. Dessa forma, foi registrado o tempo necessário para que as gotas infiltrassem no biocarvão (KING, 1981). A partir desse tempo, as amostras foram classificadas em: hidrofílicas (<5 s); levemente hidrofóbica (6-60 s); fortemente hidrofóbica (61-600 s); severamente hidrofóbica (601-3600 s); e extremamente hidrofóbica (>3600 s) (BISDOM; DEKKER; SCHOUTE, 1993).

Caracterização dos solos

Os solos utilizados no experimento foram coletados na camada de 0-20 cm em dois Latossolos Amarelos distróficos coletados nos municípios de Belém e Paragominas, situados no Estado do Pará (SANTOS et al. 2013). A seleção destes solos se deu em virtude de suas texturas contrastantes (Tabela 2). As características químicas e físicas dos dois solos, antes da instalação do experimento, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização física e química dos dois solos (S1 e S2) utilizados no experimento.

Atributos	Método	S1	S2
Areia (g kg ⁻¹)		848	112
Silte (g kg ⁻¹)	Gee; Or (2002)	92	151
Argila (g kg ⁻¹)		60	737
Classe textural		Franco-arenoso	Muito-argiloso
D _S máxima (Mg m ⁻³)	ABNT/NBR 7182/86	1,7	1,31
U _g ótima de compactação (kg kg ⁻¹)		0,16	0,31
D _p (Mg m ⁻³)	BLAKE; HARTGE (1986)	2,66	2,58
pH H ₂ O		5,7	4,3
Ca ²⁺ (cmolc dm ⁻³)		8,0	1,1
Mg ²⁺ (cmolc dm ⁻³)		2,2	0,9
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	EMBRAPA (1997)	1,5	0,3
H ⁺ +Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)		10,7	17
K ⁺ (cmolc dm ⁻³)		1,0	0,8
P (mg dm ⁻³)		18,0	8,0
MO (g kg ⁻¹)		10,4	7,2

Incorporação do biocarvão no solo

O efeito do biocarvão nas características físicas dos solos foram avaliadas por meio da aplicação de quatro doses: 0; 20; 40 e 60 g de biocarvão para 1 kg de solo (YUAN et al., 2011). Para cada tratamento foram preparadas oito repetições, totalizando 64 unidades experimentais.

Para padronização do tamanho das partículas do biocarvão, o mesmo foi triturado e então, passado em peneira com malha de 0,5 mm. Após a homogeneização do solo+biocarvão, adicionou-se água à mistura até a umidade ótima de compactação (Tabela 2), determinada previamente através do Teste de Proctor com 560 kPa, conforme NBR 7182 (ABNT, 86).

Posteriormente, o solo+biocarvão+água foi utilizado para o preenchimento de anéis volumétricos de 5 x 5 cm e compactado com auxílio de uma prensa hidráulica, até atingir 90% da densidade do solo máxima (KLEIN et al., 2008).

Finalizada a compactação, os anéis foram mantidos em casa de vegetação e submetidos a ciclos de umedecimento e secagem semanais, visando simular as condições para formação de agregados do solo (LAL; SHUKLA, 2004). Aos 90 e 270 dias da montagem do experimento, quatro amostras de cada tratamento foram utilizadas para determinação da densidade dos agregados (Da), estabilidade de agregados (EA), curva de retenção de água (CRA).

Curva característica de retenção de água no solo

Para determinação da CRA, as amostras foram saturadas por 48 h, pesadas e submetidas aos potenciais mátricos (h) de -60 e -100, -300, -600 hPa em mesa de tensão, e -1000, -6000, -10000 e -15000 hPa em câmaras de pressão com placas porosas de Richards (KLUTE, 1986). Ao atingir o equilíbrio hidráulico em cada tensão, as amostras foram pesadas para determinação da umidade gravimétrica do solo (U_g).

Os dados de U_g e h foram utilizados para o ajuste da curva de retenção de água no solo (CRA) pelo modelo de Van Genuchten (1980) com a restrição ($m=1-1/n$) proposta por Mualem (1986) (Equação 1).

$$U = U_r + \frac{(U_s - U_r)}{(1 + (\alpha h)^n)^m} \quad \text{Equação 1}$$

onde: U = umidade gravimétrica do solo (kg kg^{-1}); h = potencial mátrico da água no solo (hPa); e U_r (umidade residual), U_s (umidade na saturação), α , n e m são os parâmetros do modelo.

O conteúdo de água disponível foi calculado pela diferença entre a umidade do solo na capacidade de campo (CC), correspondente ao conteúdo de água na tensão de -100 hPa (para o solo franco-arenoso) e -330 hPa (para o solo muito argiloso), e a umidade do solo no ponto de murcha permanente (PMP), que equivale ao conteúdo de água na tensão de -15000 hPa (REICHARDT, 1988; CASSEL; NIELSEN, 1986).

Estabilidade de agregados

Após as análises de retenção de água no solo, as amostras foram saturadas novamente e deixadas em repouso à sombra até o ponto de friabilidade. Atingida esta condição as amostras foram cuidadosamente destorroadas manualmente nos seus pontos de fraqueza.

O volume total da amostra foi fracionado e passado nas peneiras com abertura de malha de 9,52 mm e 4,76 mm. 20 g do material passado na peneira de 9,52 mm e retido na de 4,76 mm, foi colocado em um funil de papel filtro, inserido em recipiente contendo lâmina d'água suficiente para o umedecimento por capilaridade da subamostra por 16 h. Após esse período, as amostras foram transferidas cuidadosamente para um conjunto de peneiras com aberturas de 4,76; 2,00; 1,00; 0,50; 0,25; 0,105; e 0,053 mm acoplado a um agitador com oscilação vertical. As peneiras foram inseridas em um balde com volume de água suficiente para encobrir a amostra de solo depositada na peneira e agitadas durante 15 minutos, a 42 oscilações por minuto. O material retido em cada peneira foi seco em estufa à 105 °C para determinação de sua massa seca. Para cálculo do diâmetro médio ponderado (DMP) foi utilizada a equação 5 (SALTON; SILVA; HERNANI, 2012).

$$DMP = \sum_{i=1}^n (x_i \cdot w_i) \quad \text{Equação 5}$$

Densidade dos agregados

A densidade dos agregados (D_a) foi medida através do método do torrão (KIEHL, 1979). Para isso, foram utilizados agregados com diâmetro entre 8 e 12 mm. Estes foram impermeabilizados com parafina sendo colocados em um recipiente de volume conhecido em que o volume deslocado era anotado para posterior cálculo da densidade.

Análise estatística

Análise de regressão não linear foi usada para o ajuste dos dados de U_g e h ao modelos de Van Genuchten (1980). O efeito da adição de biocarvão de sementes de açaí e do período de incubação nas propriedades físicas do solo foram avaliadas por meio de regressão linear múltipla, sendo os parâmetros avaliados pelo teste t ($p < 0,05$). Para comparar os teores de cinzas, matérias voláteis e carbono fixo, foi realizado o teste t a 5% de significância. Análise de correlação de Pearson foi feita para avaliar a relação entre as doses e a massa relativa dos agregados.

2.3 Resultados e Discussão

Análise dos resíduos de açaí antes e após a pirólise

Os resíduos do processamento de açaí apresentaram elevado teor de lignina quando comparado com a faixa de teor desse componente apresentado na literatura de 12 a 25% (CONZ, 2015) (Tabela 3). Sua estrutura altamente complexa confere alta resistência a degradação térmica ao resíduo, o que é uma característica desejável no biocarvão, visto que esta característica determina quanto tempo o carbono contido nesse material permanecerá sequestrado no solo e por quanto tempo poderá influenciar as emissões de gases de efeito estufa (MAIA et al., 2011). Além disso, a estabilidade do biocarvão determina o tempo que as características do mesmo beneficiarão a qualidade do solo.

Tabela 3: Caracterização dos resíduos de açaí e do biocarvão.

Material	Unit	Antes da pirólise (Resíduos de açaí)	Após a pirólise (Biocarvão)
Extrativos		2,3	-
Lignina		37,2	-
Cinzas	%	2,51 b	2,82 a
Voláteis		76,31 a	34,7 b
Carbono fixo		21,18 b	62,48 a
Rendimento		-	27,81
Dpd	g cm ⁻³	-	0,76
N*		1,60	1,64
C*		48,21	69,5
H*	%	6,69	4,30
S*		0,21	0,22
O		40,78	21,53
O/C		0,85	0,31
H/C		0,14	0,06
Teste de Hidrofobicidade		-	Extremamente hidrofóbico

Dpb: Densidade da partícula do biocarvão; N: Nitrogênio; C: Carbono; H: Hidrogênio; S: Enxofre; O: Oxigênio;

* análise elementar. Médias seguidas de mesma letra na mesma linha não diferem entre si pelo teste t a 5% de significância.

A pirólise dos resíduos de açaí em forno adaptada de Shamim et al. (2015) sob temperatura média de 300 °C, resultou em aumento nos teores de cinzas (Cinzas=2,5-2,8%) e carbono fixo (CF=21,2-62,5%), e redução no teor de materiais voláteis (MV=76,3-34,7%) no biocarvão (Tabela 3). A variação no CF antes e depois da pirólise coincidiu com a variação nos

MV (aproximadamente 41%), confirmando a dependência dessas variáveis, ou seja, a perda de massa do material devido à liberação dos compostos voláteis a partir dos resíduos de açaí resultou em aumento na proporção de CF. Embora o conteúdo total de cinzas não seja alterado, a redução na massa final do material (biocarvão) também afetou a proporção de cinzas, no entanto, em menor intensidade (YUAN et al., 2011; RÓZ et al., 2015; CANTRELL et al., 2012). O rendimento do biocarvão foi de 27,8 %, ou seja, para cada 100 kg de resíduos de açaí, podem ser produzidos 27,8 kg de biocarvão.

A perda de massa do material é resultado da perda de água ligada higroscopicamente, produtos condensáveis e outros compostos não condensáveis que são despreendidos durante a pirólise da biomassa. De acordo com Amonette e Joseph (2009), entre 120 a 300 °C ocorre a saída tanto de moléculas voláteis (metanol, ácido acético, CO, H₂ e CO₂) quanto de moléculas com pequenas massas moleculares (extrativos), além da decomposição das hemiceluloses e da liberação de água (RÓZ et al., 2015).

Para Yang et al. (2007), a hemicelulose, que constitui cerca de 20 a 40% da biomassa seca e são menos estáveis termicamente, degradam-se na faixa de 220 a 315 °C, com liberação de elevadas quantidades de dióxido de carbono (CO₂), uma vez que possuem grandes quantidade grupos funcionais carboxilas (COOH). A celulose, que constitui aproximadamente 40 a 80% da biomassa seca, sofre degradação na faixa de 315 a 400 °C, com liberação de monóxido de carbono (CO), devido à quebra estrutural térmica de grupos carbonila (C=O) e COOH. Já a lignina, que possui em sua constituição elevado teor de anéis aromáticos e metoxilas (-OCH₃), degrada-se em uma faixa de temperatura mais ampla de 150 a 900°C (YANG et al., 2007; CONZ, 2015).

Os teores de nitrogênio (N) e enxofre (S) no biocarvão praticamente não variaram após a pirólise dos resíduos de açaí. Já os teores de hidrogênio (H) e oxigênio (O) reduziram de 6,7-4,3% e 40,8-21,5%, respectivamente, enquanto que o teor de carbono (C) aumentou de 48,2 para 69,5% após a pirólise. A soma das perdas de H (2,4%) e O (19,3%) coincidem com o aumento na proporção de C (21,3%), o que corrobora com o aumento no CF e redução dos materiais voláteis após a pirólise. Além disso, as reduções nas razões elementares O/C e H/C após a pirólise, indicam perda de O e H a partir dos componentes da biomassa por desidratação, demetilação e descarboxilação, resultando no desenvolvimento da estrutura aromática do material, a qual é responsável por sua elevada estabilidade (alta resistência a degradação) (NOBREGA, 2011).

A partir do teste de hidrofobicidade feito pelo método do tempo de penetração da gota de água (BISDOM; DEKKER; SCHOUTE, 1993), o biocarvão de resíduos de açaí se mostrou extremamente hidrofóbico (Figura 7). A complementação desse resultado, se deu a partir de um registro de imagem desse teste (Figura 7), a qual foi trabalhada, com auxílio de um programa de desenho assistido por computador (AUTOCAD) para determinação do ângulo de contato gota de água- biocarvão, sendo verificado o valor maior que 90° , limite a partir do qual se considera que o material tem caráter hidrofóbico (BRADY; WEIL, 2004).

De acordo com Gray et al., 2014; Jeffery et al., 2015), a temperatura de produção do biocarvão e a presença de compostos hidrofóbicos remanescentes na superfície do material estão relacionados diretamente com essa característica, sendo a magnitude desse efeito dependente da matéria-prima. Em se tratando deste trabalho, essa característica deve estar relacionada com a presença de compostos apolares na composição das sementes de fruto. De acordo com Rogez (2000), a semente do açaí é cercada por feixes de fibras recobertas por uma fina cutícula oleosa. Além disso, o autor destaca os altos teores de fibras insolúveis que podem variar de 63 a 81% (54% de hemicelulose e celulose, 8% de lignina), e um endosperma onde estão concentrados a maior parte dos lipídeos da semente.

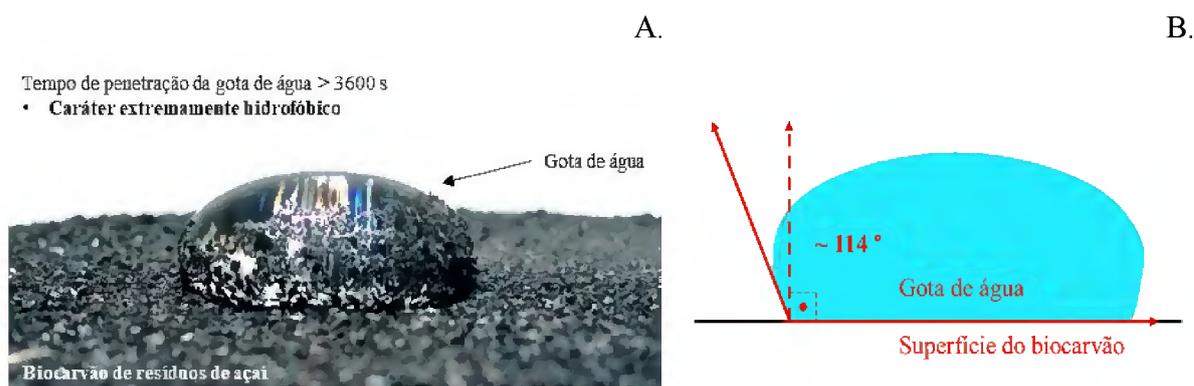


Figura 7: Teste de penetração da gota de água no biocarvão de sementes de açaí produzido em forno artesanal (A.). Ângulo de contato gota x biocarvão, determinado com auxílio de um programa de desenho assistido por computador (AUTOCAD) (B.).

Curva de retenção de água no solo (CRA)

O modelo de Van Genuchten (1980) foi adequado para o ajuste da relação da umidade (U_g) em função do potencial mátrico (h) ($p < 0,05$), nos solos com diferentes doses de biocarvão e períodos de incubação. No entanto, independente da dose aplicada e do tempo de incubação,

houve baixa variação ($CV < 20\%$) dos parâmetros do modelo o que indica que a aplicação de biocarvão pouco afetou o comportamento da CRA.

As curvas de retenção de água nos solos com a aplicação de biocarvão após um período de incubação de 90 e 270 d são apresentadas na Figura 8. Na mesma, pode ser percebido comportamentos semelhantes ao tratamento controle mesmo na maior dosagem de biocarvão em ambos os solos e tempo de incubação.

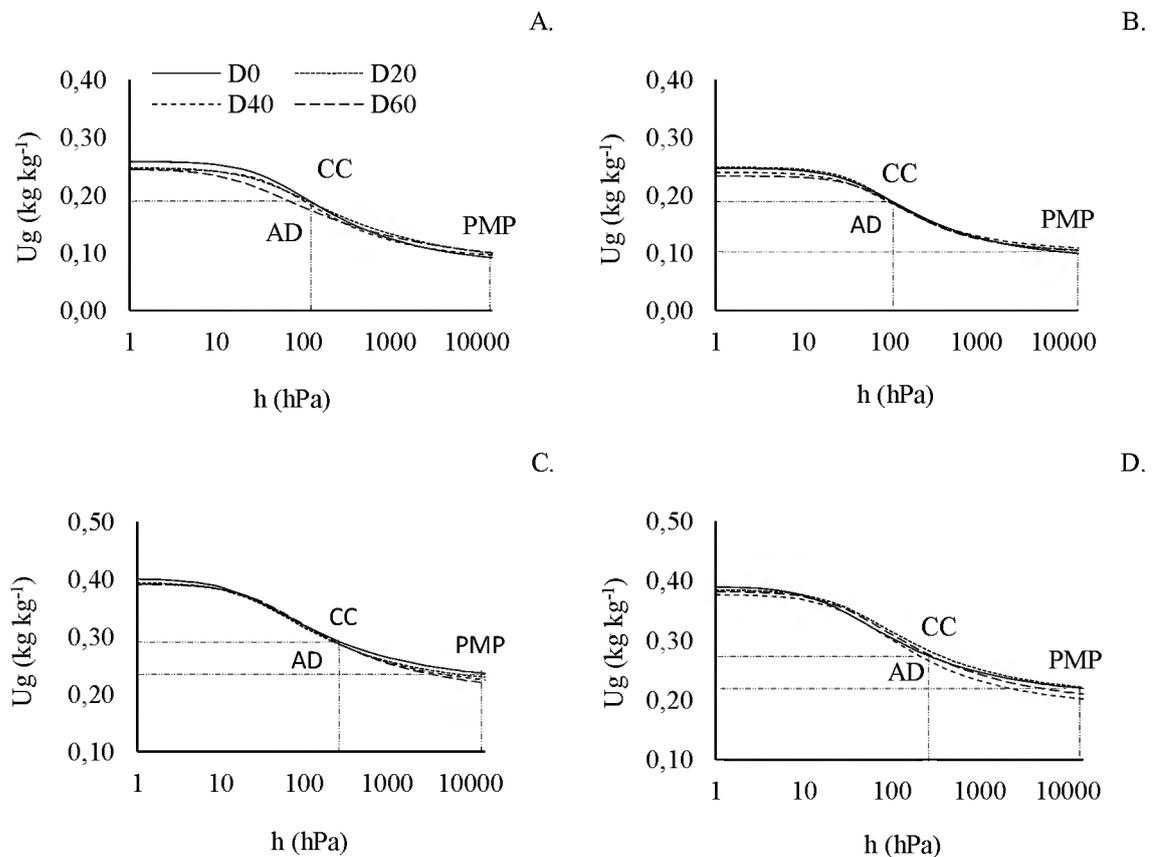


Figura 8: Efeito da aplicação de biocarvão de sementes de açaí na retenção de água no solo submetidos a diferentes potenciais mátricos e na distribuição do tamanho dos poros do solo após um período de incubação de 90 e 270 dias. (A.) S1-PI 90d. (B.) S1-PI 270 d. (C.) S2- PI 90 d e (D.) S2- PI 270 d.

As variações no conteúdo de água na CC, PMP e AD, entre os tratamentos, foram demasiadamente reduzidas (Figura 8), o que sugere que a adição do biocarvão não afetou as características hídricas do solo, contrariando o conjecturado. De acordo Steiner et al. (2011), os poros do biocarvão são somados aos do solo, resultando em maior porosidade e, portanto, maior capacidade de armazenamento de água no solo. De fato, aumento na retenção de água é comumente relatado em vários trabalhos que avaliam o efeito da adição do biocarvão nas características hídricas do solo (CASTELLINI et al., 2015; SUN; LU, 2014).

Apesar dos resultados contraditórios, estudos como Brewer et al. (2012), Karhu et al. (2011), Major et al. (2012), Ventura et al. (2014), corroboram com os resultados deste trabalho, relatando que a adição de biocarvão não causou alterações nas características de retenção de água no solo. Para Jeffery et al. (2015) e Herarth et al. (2013), a ausência de relação do biocarvão com a retenção de água no solo pode estar relacionada com o caráter hidrofóbico que o biocarvão pode assumir, o qual impede a retenção de água no espaço poroso do mesmo, independentemente do tamanho ou da estrutura dos poros. Essa característica é confirmada pelo teste de hidrofobicidade, cujos resultados são apresentados na tabela 3 e figura 7.

Densidade dos agregados (Da)

O teste F ($p < 0,01$) para a análise de variância da regressão indica que os dados de Da do solo S1 se adequaram ao modelo linear múltiplo com incorporação da dose (D) e período de incubação (PI) (Figura 9A). O modelo linear múltiplo explicou 41% da variação dos dados, no entanto, somente a D afetou significativamente os valores de Da ($p < 0,05$). O sinal negativo no parâmetro relacionado a essa variável revela que o aumento na dose resultou em diminuição na Da .

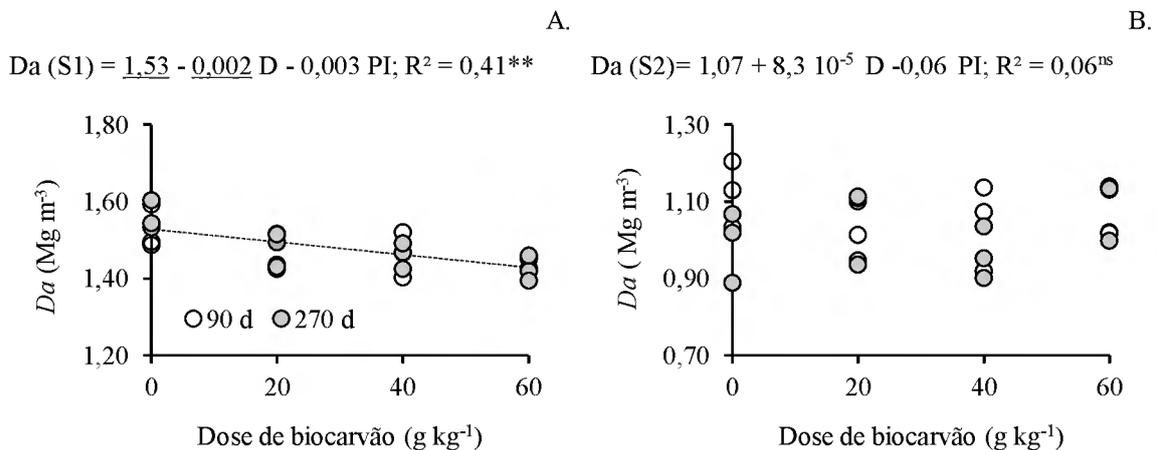


Figura 9: Efeito da adição de biocarvão de sementes de açaí na densidade dos agregados do solo após período de incubação de 90 e 270 d. (A) Solo S1; (B) Solo S2. Valores dos parâmetros de regressão múltipla sublinhados indicam significância a 5% de probabilidade. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F ($P < 0,05$).

Bruun et al. (2014) relataram comportamento semelhante quando avaliaram a densidade do solo após 60 dias da adição de doses de biocarvão de palha de trigo e de resíduos do

processamento de madeira de lei (serragem) em um solo de textura arenosa. Esse comportamento se deve a estrutura extremamente porosa do biocarvão, a qual é consequência da perda de materiais voláteis que fazem parte da estrutura do material original, deixando espaços vazios na estrutura do biocarvão após a pirólise da biomassa. Trabalhos como os de Barnes et al. (2014), Herath; Camps-Arbestain; Hedley (2013), Ouyang et al. (2013) e Peake et al. (2014) também corroboram com os resultados da presente pesquisa.

No solo S2, independente do PI, a aplicação de biocarvão não afetou a Da (Figura 9B). Assim como neste trabalho, Castellini et al. (2015), também não observaram diferenças na densidade de um solo argiloso (43% de argila), pela adição de doses de biocarvão comercial produzido com restos de poda de árvores frutíferas, após cerca de 900 dias (30 meses) da aplicação. Da mesma forma, Haefele et al. (2011) constataram que o efeito da aplicação do biocarvão na densidade do solo foi indetectável mesmo após duas estações.

A ausência desse efeito no solo S2 está relacionada com a disposição natural das partículas desse solo, resultando em um sistema mais poroso, característico de solos com textura argilosa a muito argilosa (BRADY; WEIL, 2004). Essa condição, pode ter resultado em uma relação massa/volume do solo semelhante à do biocarvão, o que justifica ausência do efeito de sua aplicação neste solo.

Distribuição e estabilidade dos agregados em água

A aplicação de biocarvão não foi correlacionada ($p > 0,05$) com as classes de microagregados de menor tamanho. A exceção ocorreu na classe de 0,105-0,053 mm no S2, em que foi observado comportamento inverso. Já nas demais classes avaliadas, observou-se que a aplicação de doses de biocarvão afetou o grau de organização da massa do solo em agregados (Tabela 4).

No S1, independente do PI, o aumento na dosagem de biocarvão resultou em aumento nas massas relativas das classes de agregados maiores que 0,5 mm e redução nas classes de agregados com diâmetro entre 0,5 a 0,105 mm. Já no S2, o efeito positivo da aplicação de biocarvão foi encontrado apenas nas classes de agregados maiores que 2 mm (exceção para a classe 4-2 mm no PI de 270 d que não teve relação significativa). Para as classes de agregados menores que 2 mm até 0,105 mm, no PI=90 d e até 0,053 mm, no PI=270 d, a aplicação de biocarvão foi inversamente relacionado com suas respectivas massas relativas.

Tabela 4: Análise de correlação de Pearson (r) entre as doses de biocarvão de resíduos de açaí com as massas relativas dos agregados do solo após o período de incubação de 90 e 270 dias.

Classes de agregados (mm)	S1		S2	
	90 d	270 d	90 d	270 d
8-4	0,87 *	0,81 *	0,83 *	0,82 *
4-2	0,61 *	0,60 *	0,61 *	0,44 ^{ns}
2-1	0,79 *	0,75 *	-0,68 *	-0,66 *
1-0,5	0,68 *	0,63 *	-0,76 *	-0,83 *
0,5-0,25	-0,62 *	-0,73 *	-0,61 *	-0,63 *
0,25-0,105	-0,69 *	-0,74 *	-0,71 *	-0,78 *
0,105-0,053	-0,42 ^{ns}	0,26 ^{ns}	-0,47 ^{ns}	-0,61 *
< 0,053	0,22 ^{ns}	-0,30 ^{ns}	-0,38 ^{ns}	-0,14 ^{ns}

*: Significativo a 5% de probabilidade.

Considerando a classificação dos agregados por tamanho usada por Fernandez et al. (2010), em que considera 0,25 mm como o limite a partir do qual se faz a separação entre Macro e Microagregados, observou-se, a partir de regressão múltipla, que tanto as doses quanto o PI tiveram efeito na distribuição de agregados por tamanho ($P > 0,05$), sendo ambos os fatores (D e PI) diretamente relacionados com os Macroagregados (Figura 10) e, conseqüentemente, inversamente com os Microagregados.

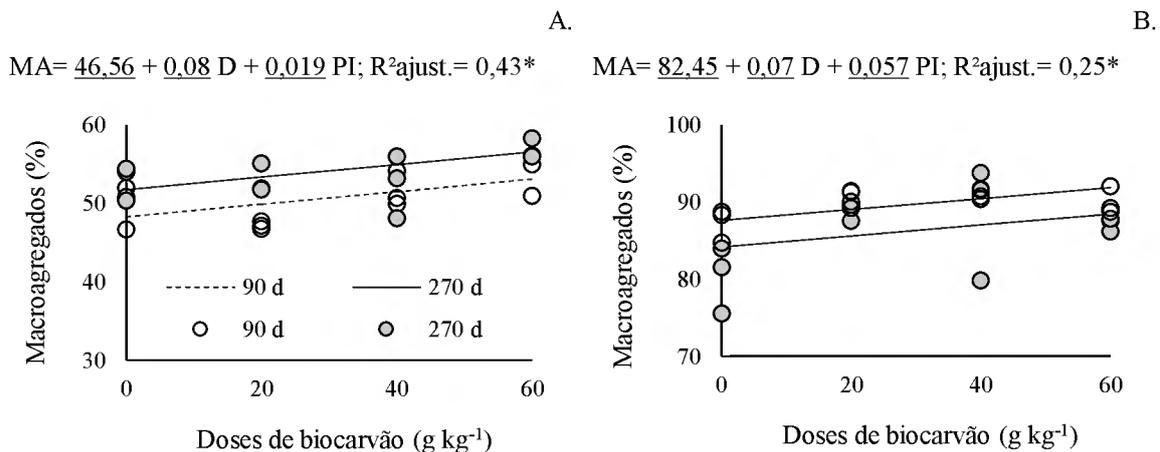


Figura 10: Efeito das doses e períodos de incubação na proporção de macro e microagregados. (A.) Macroagregados no S1. (B.) Macroagregados no S2. Valores dos parâmetros de regressão múltipla sublinhados indicam significância a 5% de probabilidade. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F ($P < 0,05$).

O aumento na proporção de macroagregados é favorável pois, estes são estruturas complexas e diversificadas, com grande capacidade para reter energia e matéria adicionada na forma de carbono (VEZZANI; MIELNICZUK, 2011). Além disso, o aumento na proporção de macroagregados reflete em melhorias na aeração e infiltração de água no solo, as quais tem

grande importância para a respiração celular na região das raízes das plantas, e para a resistência do solo aos agentes erosivos.

As diferenças nos valores de Macroagregados nos dois solos se devem as características intrínsecas desses solos, principalmente as diferenças no teor de argila, a qual os processos físico-químicos de formação de agregados (Ex: floculação, ou atração mútua entre a argila e às moléculas orgânicas, expansão e contração das argilas) estão fortemente associados (BRADY; WEIL, 2004). Dessa forma, os agregados do solo S2 tende a apresentar uma maior resistência a ruptura pela ação da água, fazendo com que a maior parte da massa relativa fique retida nas primeiras peneiras com maior malha.

O modelo linear múltiplo se adequou para explicar a variabilidade nos dados de DMP nos dois solos (Figura 10). Entretanto, em ambos os solos, somente a dose de biocarvão (D) influenciou significativamente os valores de DMP ($p < 0,05$), o que reafirma a estabilização da estrutura já no primeiro período de incubação de 90 d, discutido anteriormente no tópico de Da.

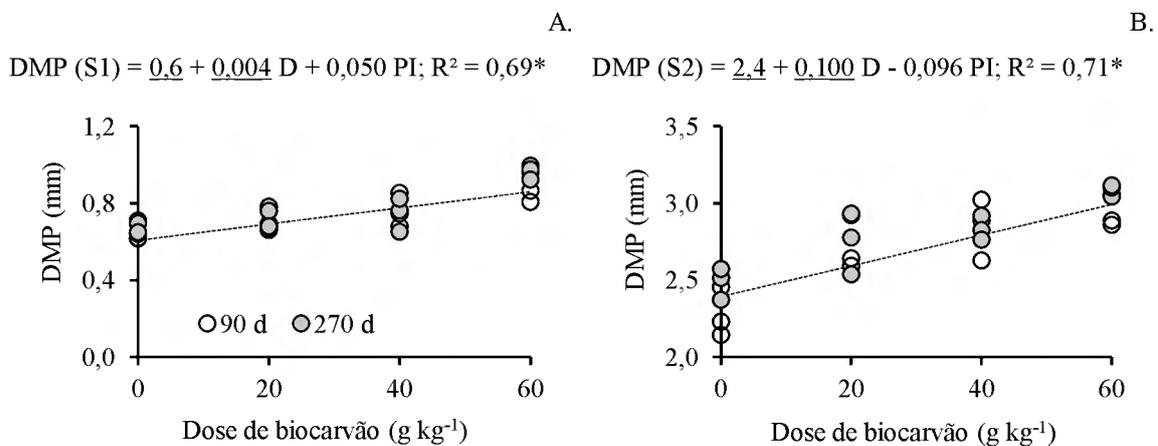


Figura 11: Efeito da adição de biocarvão de sementes de açaí no diâmetro médio ponderado de agregados do solo após período de incubação de 90 e 270 dias. Valores dos parâmetros de regressão múltipla sublinhados indicam significância a 5% de probabilidade. * Análise de variância da regressão significativo pelo teste F ($P < 0,05$).

O aumento nas doses resultou em aumento no DMP em ambos os solos ($p < 0,05$), o que corrobora com o aumento na distribuição de massa de agregados nas classes de maior tamanho à medida que as doses de biocarvão são aumentadas. Isto confirma a melhora na estabilidade dos agregados do solo com a aplicação de biocarvão. Sun e Lu (2014) também reportaram melhora na estabilidade de agregado com aplicação de biocarvão, a qual foi justificada pelo aumento na coesão interna do agregado resultante das ligações entre as partículas minerais e carbono.

Apesar do resultado dessa pesquisa ter sido favorável no que diz respeito a Da e estabilidade de agregados com a aplicação de biocarvão, os efeitos relacionados com a retenção de água no solo foram inesperados, embora esclarecidos. Considerando que grande parte das características do biocarvão pode ser manipulada através dos parâmetros de produção, como temperatura e tempo de pirólise, é possível que a sua característica hidrofóbica possa ser amenizada ou até contornada para um material hidrofílico. Nesse sentido, mais pesquisas devem ser incentivadas, testando o potencial do biocarvão de resíduos de açaí buscando melhorar a sua capacidade em contribuir para o aumento na retenção de água dos solos.

2.4 Conclusão

O biocarvão de resíduos de açaí produzidos a 300 °C por 9 h em forno artesanal apresentou caráter extremamente hidrofóbico.

As características hídricas dos solos não foram afetadas pela aplicação do biocarvão de resíduos de açaí. No entanto, o aumento na dosagem de biocarvão de resíduos de açaí resultou em melhora na estabilidade de agregados, aumento na proporção de macroagregados, bem como na densidade dos mesmos.

REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112:1986 **Carvão vegetal - Análise imediata**. Rio de Janeiro: ABNT, 1986. 5 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-14853: **Madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7989: **Pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido**. Rio de Janeiro: ABNT 1998.
- ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 7182/86 **Solo: ensaio de compactação**. Rio de Janeiro, 1986. 10p.
- AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. *Biochar for environmental management: Science and technology*, v. 33, 2009.
- BARNES, R. T. et al. Biochar-induced changes in soil hydraulic conductivity and dissolved nutrient fluxes constrained by laboratory experiments. *PLoS One*, v. 9, n. 9, p. e108340, 2014.
- BENITES, V. et al. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma*, v. 127, n. 1–2, p. 104–113, 2005.
- BENTES, V. L. I. **Preparação e caracterização de compósitos a base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroços de açaí e do endocarpo de tucumã para aplicação ambiental**. 2017. 137 f. Tese (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.
- BISDOM, E. B. A.; DEKKER, L. W.; SCHOUTE, JF Th. Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationships with organic material and soil structure. In: **Soil Structure/Soil Biota Interrelationships**. 1993. p. 105-118.
- BLAKE, G. R.; HARTGE, K. H. Particle Density 1. **Methods of soil analysis: Part 1—Physical and mineralogical methods**, n. methods of soil analysis 1, p. 377-382, 1986.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. **Nature and properties of soils, the: Pearson new international edition**. Pearson Higher Ed, 2004.
- BREWER, C. E. et al. Extent of pyrolysis impacts on fast pyrolysis biochar properties. *Journal of environmental quality*, v. 41, n. 4, p. 1115-1122, 2012.
- BRUUN, E. W. et al. Biochar amendment to coarse sandy subsoil improves root growth and increases water retention. *Soil Use and Management*, v. 30, n. 1, p. 109-118, 2014.
- CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology*, v. 107, p. 419-428, 2012.

- CARVALHO, M. T. M. **The impact of wood biochar as a soil amendment in aerobic rice systems of the Brazilian Savannah**. 2015. 160 f. Tese (Doutorado em Agronomia). University of Tasmania, Austrália, 2015.
- CASSEL, D. K.; NIELSEN, D. R. Field capacity and available water capacity. **Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods**, n. methodsofsoilan1, p. 901-926, 1986.
- CASTELLINI, M. et al. Impact of biochar addition on the physical and hydraulic properties of a clay soil. **Soil and Tillage Research**, v. 154, p. 1–13, 2015.
- CONZ, R. F.. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência do Solo e Nutrição de Plantas). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.
- COSTA JR, C. et al. Carbono em agregados do solo sob vegetação nativa, pastagem e sistemas agrícolas no Bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 4, p. 1311-1322, 2012.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 1997.
- FERNÁNDEZ, R. et al. Carbon contents and respiration rates of aggregate size fractions under no-till and conventional tillage. **Soil Tillage Res**, v. 109, p. 103-109, 2010.
- GEE, G. W.; BAUDER, J. W. **Particle-size analysis 1**. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 1986.
- GRAY, M. et al. Water uptake in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 196-205, 2014.
- HAEFELE, S. M. et al. Effects and fate of biochar from rice residues in rice-based systems. **Field Crops Research**, v. 121, n. 3, p. 430-440, 2011.
- HERATH, H. M. S. K.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M. Effect of biochar on soil physical properties in two contrasting soils: an Alfisol and an Andisol. **Geoderma**, v. 209, p. 188-197, 2013.
- JEFFERY, S. et al. Biochar application does not improve the soil hydrological function of a sandy soil. **Geoderma**, v. 251–252, p. 47–54, 2015.
- KABACZNIK, A. **Aproveitamento energético do caroço de açaí (Euterpe oleracea) para fins industriais**. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 1999.
- KARHU, K. et al.. Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity — results from a short-term pilot field study. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 140 (1–2), p. 309–313, 2011
- KIEHL, E. J. **Manual de edafologia: relação solo planta**. Agronômica Ceres, 1979.
- KING, P. M. Comparison of methods for measuring severity of water repellency of sandy soils

- and assessment of some factors that affect its measurement. **Australian Journal of Soil Research**, v. 21, p. 2356-2364, 1981.
- KLEIN, V. A. et al. Porosidade de aeração de um Latossolo Vermelho e rendimento de trigo em plantio direto escarificado. **Ciência Rural**, v. 38, n. 2, p. 365–371, 2008.
- KLUTE, A.. Water retention: laboratory methods. **Methods of soil analysis: part 1—physical and mineralogical methods**, n. methodsofsoilan1, p. 635-662, 1986.
- LAIRD, D. A. et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, n. 3, p. 443–449, 2010.
- LAL, R.; SHUKLA, M. K. **Principles of soil physics**. CRC Press, 2004.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. **Science And Technology**, v. 1, p. 1–12, 2009.
- LU, S. G.; SUN, F. F.; ZONG, Y. T. Effect of rice husk biochar and coal fly ash on some physical properties of expansive clayey soil (Vertisol). **Catena**, v. 114, p. 37–44, 2014.
- MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in Biochar Research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**, p. 53–58, 2011.
- MAJOR, J. et al. Nutrient leaching in a Colombian savanna Oxisol amended with biochar. **Journal of environmental quality**, v. 41, n. 4, p. 1076-1086, 2012.
- MUALEM, Y. Hydraulic conductivity of unsaturated soils: prediction and formulas. **Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods**, n. methodsofsoilan1, p. 799-823, 1986.
- NÓBREGA, Í. P. C. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 2011.
- OLIVEIRA, M. S. P.; CARVALHO, J. E. U.; NASCIMENTO, W. M. O. **Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)**. Funep, 2000.
- OUYANG, L. et al. Effects of biochar amendment on soil aggregates and hydraulic properties. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 13, n. 4, p. 991-1002, 2013.
- PEAKE, L. R.; REID, B. J.; TANG, X. Quantifying the influence of biochar on the physical and hydrological properties of dissimilar soils. **Geoderma**, v. 235, p. 182-190, 2014.
- RANGEL, R. N. **Modelagem, caracterização e simulação da pirólise do caroço de açaí**. 2015. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Energia)—Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- REICHARDT, K. Capacidade de campo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 12, n. 3, p. 211-216, 1988.
- ROGEZ, H. **Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação**. 2000.

- RÓZ, A. L. et al. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 19, n. 8, 2015.
- SALTON, J. C. et al. Determinação da agregação do solo-metodologia em uso na Embrapa Agropecuária Oeste. **Embrapa Agropecuária Oeste-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2012.
- SANTOS, H. G. et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018, 2013.
- SHAMIM, M.I.A. et al. Production of biochar for soil application: A comparative study of three kiln models. **Pedosphere**, v. 25, n. 5, p. 696-702, 2015.
- SILVA, I. T.; ALMEIDA, A. C.; MONTEIRO, J. H. A. **Uso do semente de açaí como possibilidade de desenvolvimento sustentável do meio rural, da agricultura familiar e de eletrificação rural no estado do Pará**. Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural, 2004.
- STEINER, C. et al. Biochar as bulking agent for poultry litter composting. **Carbon Management**, v. 2, n. 3, p. 227-230, 2011.
- SUN, F.; LU, S. Biochars improve aggregate stability, water retention, and pore-space properties of clayey soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 1, p. 26-33, 2014.
- TOWNSEND, C. R. et al. **Características químico-bromatológica do caroço de açaí**. Porto Velho: EMBRAPA-CPAF Rondônia, 5p, 2001.
- VAN GENUCHTEN, M. Th. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils 1. **Soil science society of America journal**, v. 44, n. 5, p. 892-898, 1980.
- VENTURA, M. et al. Effect of biochar addition on soil respiration partitioning and root dynamics in an apple orchard. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 186-195, 2014.
- VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, J. Agregação e estoque de carbono em Argissolo submetido a diferentes práticas de manejo agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 1, 2011.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.
- YUAN, J.; XU, R.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 3488-3497, 2011.

3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO POTENCIAL DO BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AÇAÍ

RESUMO

Os solos tropicais costumam apresentar baixa capacidade de retenção de água e nutrientes, acidez elevada, alta saturação com alumínio e baixa disponibilidade de nutrientes. Nesse sentido, o biocarvão surge como uma alternativa para melhorar a qualidade desses solos. O trabalho tem por objetivo maximizar o potencial do biocarvão de resíduos de açaí para aplicação em solos amazônicos. Os resíduos do processamento de açaí foram coletados no município de Belém-PA e usados para produção de biocarvão. Para isso, os mesmos foram submetidos ao processo de pirólise em mufla sob diferentes temperaturas e tempos de residência. Após esse processo, as amostras de biocarvão foram analisadas quanto aos teores de cinzas, materiais voláteis, pH, densidade da partícula, teores elementares (CHNSO), índice de sortividade e classe de hidrofobicidade. Foi constatado maior influência da temperatura do que do tempo de residência para alguns parâmetros, sendo observado maiores valores de pH, maior recalcitrância e maior potencial para retenção de água quando este foi produzido nas maiores temperaturas (600 e 700 °C). Já nas temperaturas mais baixas (300 e 400 °C) foi observado maior rendimento, entretanto, foi constatado caráter extremamente hidrofóbico nos biocarvões produzidos sob essas condições. Considerando as características favoráveis do biocarvão produzidos em baixas e altas temperaturas, o valor intermediário de temperatura (500 °C) e maior tempo residência (3 h) em mufla é tido como condição ideal para produção de biocarvão de sementes de açaí.

Palavras-chave: Biochar; *Euterpe oleracea* Mart.; Temperatura de pirólise.

TEMPERATURE INFLUENCE IN POTENTIAL OF BIOCHAR AÇAÍ RESIDUES

ABSTRACT

Tropical soils are usually had low water and nutrient retention capacity, high acidity, high saturation with aluminum and low nutrient availability. In this sense, the biochar appears as an option for an improvement in soil quality. The objective of this work is to maximize the potential of the açai biochar to Amazonian soils. The residues of açai processing were collected in the city of Belém-PA, and used for biochar production. For that, açai wastes were pyrolysed in a muffle under different temperatures and residence times. After this process, biochar samples were analyzed for ash, volatile materials, pH, particle density, elemental contents (CHNSO), sorption index and hydrophobicity class. It was observed a greater influence of temperature in relation to residence time, with higher values of pH, greater recalcitrance and greater potential for retention of water being observed at the higher temperatures (600 and 700 °C). At lower temperatures (300 and 400 °C), higher yield, however, it was observed that hydrophobicity was extremely high in the biochar produced under these conditions. Considering the favourable characteristics of biochar produced at low and high temperatures, the intermediate value of temperature (500 °C) and longer residence time (3 h) in muffle was considered an ideal condition for biochar production of açai residues.

Keywords: Biochar; *Euterpe oleracea* Mart.; Pyrolysis temperature.

3.1 Introdução

Os solos da Amazônia são em sua maioria classificados como Latossolos e Argissolos, os quais apresentam estágio avançado de intemperização e processo intenso de lixiviação, ocasionados pelas condições de elevada temperatura e precipitação na região. Como consequência, são formados por uma mistura, em que predominam argilo-minerais 1:1, óxidos de ferro e/ou alumínio, além de quartzo e outros minerais silicatados resistentes ao intemperismo. São solos profundos, bem drenados e bastante porosos. No entanto, devido a pequena superfície específica dos minerais predominantes (tais como a caulinita), bem com o baixo teor de matéria orgânica (resultante da decomposição acelerada pelas condições descritas acima), esses solos costumam apresentar baixa capacidade de retenção de água e nutrientes, acidez elevada, alta saturação com alumínio e baixa disponibilidade de nutrientes (SILVA CRAVO; VIÉGAS; BRASIL, 2007).

Embora existam tecnologias que permitam contornar essas limitações, o seu uso reflete necessariamente no aumento dos custos com insumos, o que é um problema para produtores com baixo poder aquisitivo, como os agricultores familiares da Amazônia. Dessa forma, encontrar meios que possam mitigar esses custos, são essenciais para a melhoria na qualidade de vida da população rural da região.

Nesse sentido, o biocarvão surge como uma alternativa para melhorar a qualidade do solo amazônicos. Esse material consiste em um produto rico em carbono, obtido por pirólise da biomassa, cujo preparo se destina especificamente para aplicação no solo, no intuito de melhorar suas propriedades químicas, físicas e biológicas, bem como contribuir para diminuição da emissão gases causadores do efeito estufa (LEHMANN; JOSEPH, 2009; MAIA; MADARI; NOVOTNY, 2011).

Os inúmeros benefícios da incorporação do biocarvão no solo são atribuídos às suas propriedades físico-químicas e moleculares, as quais são dependentes do material original e das condições de pirólise às quais o mesmo é submetido (OBIA et al., 2016). Dessa forma, a escolha do material tem papel fundamental no potencial do biocarvão em melhorar a qualidade do solo e contribuir para o sequestro de carbono. Além disso, a facilidade de obtenção do mesmo é essencial para a viabilidade de uso dessa biomassa na produção do biocarvão. Assim, a utilização de resíduos da agroindústria de madeira ou alimento pode ser uma alternativa viável uma vez que na maioria dos casos encontram-se sem destinação adequada.

Na região amazônica, os resíduos do processamento de açaí se destacam com potencial de uso para esse fim, uma vez que podem ser encontrados facilmente acumulados em frente aos inúmeros estabelecimentos de venda da polpa do fruto na região. Como esses resíduos ainda não tem um destino, muitas vezes são descartados deliberadamente nas ruas das cidades, nas redes de esgoto e nos rios da região, com riscos à saúde da comunidade por contaminação ambiental ou pela proliferação de agentes transmissores de doenças (TOWNSEND et al., 2001).

O uso dos resíduos do processamento de açaí para a produção de biocarvão foi testado no capítulo anterior, quanto ao seu efeito nas propriedades físicas de dois solos com texturas distintas da região amazônica. Esse autor observou redução na densidade e aumento na estabilidade de agregados por ocasião da aplicação do biocarvão. No entanto, alertou para a sua característica hidrofóbica, a qual limita a contribuição dos poros do biocarvão para o aumento na capacidade de retenção de água no solo. Esse autor finaliza o trabalho sugerindo que essa característica pode ser contornada pelas condições de pirólise na produção do material (CAPÍTULO 1).

Dentre os parâmetros do processo de pirólise, a temperatura tem papel de destaque, pois influencia a conversão da biomassa e a distribuição dos produtos deste processo (CANTRELL et al., 2012). Por exemplo, quanto maior a temperatura, maior a degradação dos componentes, aumentando assim a fração de gases. Já sob temperaturas mais baixas, o rendimento de biocarvão é maior e a fração de gases e líquidos diminui (LABEGALINI, 2013). As diferenças entre esses componentes, bem como a formação e/ou destruição de grupos funcionais no material são decisivas para a expressão do potencial do biocarvão em contribuir para a melhoria nas propriedades do solo e, ainda, para o sequestro de carbono no mesmo.

Dessa forma, o trabalho tem por objetivo avaliar o potencial do biocarvão de resíduos de açaí por meio da temperatura e tempo de pirólise para aplicação em solos tropicais.

3.2 Material e Métodos

Coleta dos resíduos de açaí e preparação do biocarvão

A matéria prima utilizada para a produção do biocarvão consistiu de resíduos provenientes do processamento de açaí (sementes e fibras) que foram coletados em estabelecimentos de venda do produto localizados na região metropolitana de Belém (PA). O teor médio de extraíveis e lignina nas sementes foram de 2,3 e 37,16% (ABNT/NBR 7989/1998; ABNT/NBR 14853/2010).

Amostras dos resíduos coletados foram secados ao ar, colocadas em cadinhos de cerâmica com tampa para vedação e submetidos ao processo de pirólise (decomposição termoquímica da biomassa sob condições de oxigênio limitada) em forno mufla com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ (YUAN; XU; ZHANG, 2011). Ao atingir a temperatura (T) de 300, 400, 500, 600 ou 700° C, as amostras foram mantidas a temperatura constante por um tempo de residência (TR) de 60, 120 ou 180 min (SHAMIM et al., 2015). Assim, o experimento foi realizado em esquema fatorial com 5 temperaturas, 3 tempos de pirólise e 3 repetições, totalizando 45 unidades experimentais.

Cinzas, Voláteis, Carbono fixo e Rendimento do biocarvão

A caracterização do biocarvão de semente de açaí foi feita a partir da determinação dos teores de cinzas, materiais voláteis e carbono fixo (ABNT/NBR 8112/1986). A umidade do biocarvão foi obtida a 105 °C por 24 h e, para o teor de cinzas, as amostras de biocarvão foram colocadas em mufla a 700 °C por 4 h, conforme Maia et al. (2013).

Para avaliar o rendimento do biocarvão, foi calculado a sua taxa de produção obtida pela razão entre a quantidade de biocarvão produzido e a quantidade de matéria-prima seca utilizada, multiplicada por 100 (YUAN; XU; ZHANG, 2011).

Densidade da partícula e pH do biocarvão

A densidade da partícula do biocarvão (D_{pb}) foi determinada conforme método do picnômetro proposto por Blake e Hartge (1986). Para a determinação do pH do biocarvão, foi transferido o volume de 5 ml de biocarvão para um frasco com capacidade para 100 mL.

Acrescentou-se 25 ml de Cloreto de Cálcio monohidratado de concentração 0,01 mol L⁻¹. Após 60 minutos no agitador e 15 minutos de “descanso”, as soluções foram analisadas em peagâmetro (TEC-6 medidor múltiplo de pH).

Análise elementar

A composição elementar do biocarvão foi determinada em duas réplicas usando um analisador PE2400 CNHS/O (Perkin Elmer). A partir teores nestes elementos, foram calculadas as proporções atômicas H:C e O:C (BENITES et al., 2005).

Teste de sortividade

Para o teste de sortividade foi utilizado um micro-infiltrômetro de tensão semelhante ao utilizado por Vogelmann (2014), composto de um tubo em uma extremidade, que é conectado a um reservatório com líquido, e a outra extremidade com uma pequena esponja (HALLETT; YOUNG, 1999; VOGELMANN et al., 2017) em contato com uma porção de 10 ml de biocarvão colocado em recipientes de alumínio cilíndrico.

O teste foi realizado em dois momentos, sendo o primeiro com água destilada e o segundo com etanol (95%), sendo a massa cumulativa de água ou de etanol que infiltrou pelo biocarvão registrada como a diferença entre o peso inicial e o final do reservatório líquido após 120 s. A sortividade do biocarvão ao álcool ($S_{\text{álcool}}$) e a água ($S_{\text{água}}$) foi calculada pela equação 1, conforme Leeds-Harrison, Youngs, Uddin (1994) e Vogelmann (2014):

$$S = \sqrt{\frac{Qf}{4br_m}} \quad \text{Equação 1}$$

onde: Q é a medida do fluxo de líquido (mm s⁻¹), obtida pela taxa de infiltração líquida em uma pequena área circular na superfície do material; b é dependente do parâmetros de difusão da água no material, sendo considerado o valor de 0,55 neste estudo (WHITE; SULLY, 1987); r_m é o raio da ponta do micro-infiltrômetro (2 mm); f é a porosidade total (mm³ mm⁻³).

A partir de $S_{\text{álcool}}$ e $S_{\text{água}}$ foi feita a determinação do índice de hidrofobicidade (R) conforme equação simplificada sugerida por Tillman et al. (1989):

$$R = 1,95 \left[\frac{S_{etanol}}{S_{\acute{a}gua}} \right]$$

Equação 2

sendo o valor de 1,95 correspondente as diferenças na tensão de superfície e viscosidade entre o etanol e a água.

Teste de hidrofobicidade

Para o teste da penetração da gota de água, as amostras de biocarvão foram colocadas em uma placa de petri, e adicionadas, com uma pipeta de Pasteur, cinco gotas de água a uma altura de 100 mm acima da superfície das amostras. Dessa forma, foi registrado o tempo necessário para que as gotas infiltrem no biocarvão (KING, 1981). A partir desse tempo, as amostras foram classificadas em: hidrofílicas (<5 s); levemente hidrofóbica (6-60 s); fortemente hidrofóbica (61-600 s); severamente hidrofóbica (601-3600 s); e extremamente hidrofóbica (>3600 s) (BISTON; DEKKER; SCHOUTE, 1993).

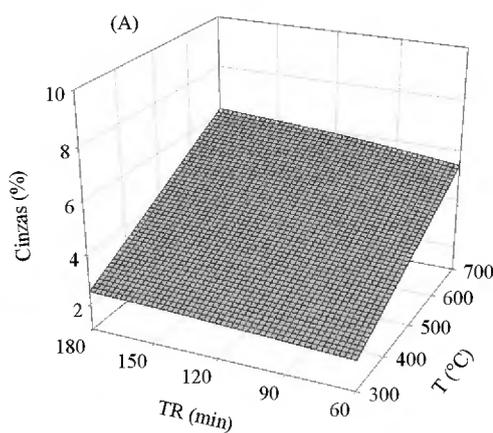
Análise estatística

A análise de regressão não linear múltipla foi utilizada para avaliar os dados do biocarvão de sementes de açaí em função dos diferentes temperaturas e tempo de residência considerando o nível de significância de 5 %. O teste t dos parâmetros da regressão ($p < 0,05$) foram usadas para avaliar o efeito do TR e T nas variáveis analisadas.

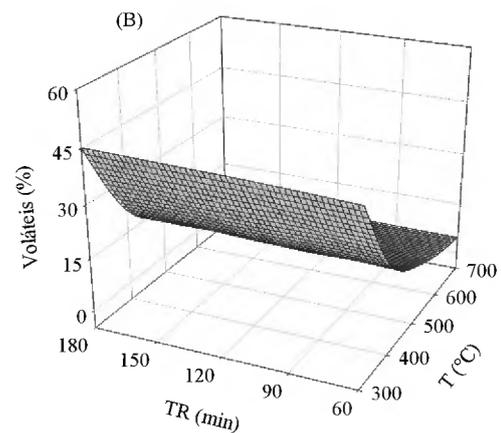
3.3 Resultados e Discussão

Análises imediatas e Rendimento do biocarvão

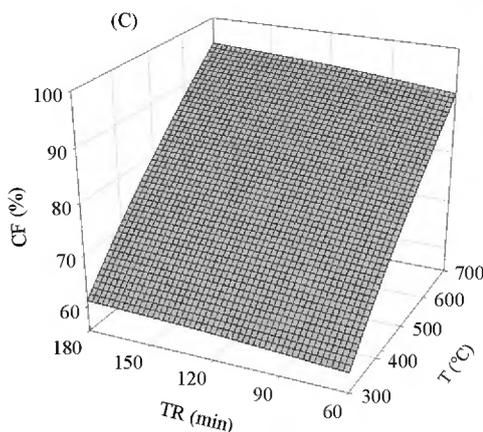
O modelo não linear múltiplo foi adequado para explicar a variação nos teores de cinzas, materiais voláteis (MV), carbono fixo (CF) e rendimento dos biocarvões de sementes de açaí produzidos em mufla sob diferentes temperaturas (T) e tempos de residência (TR) ($p < 0,05$) (Figura 12).



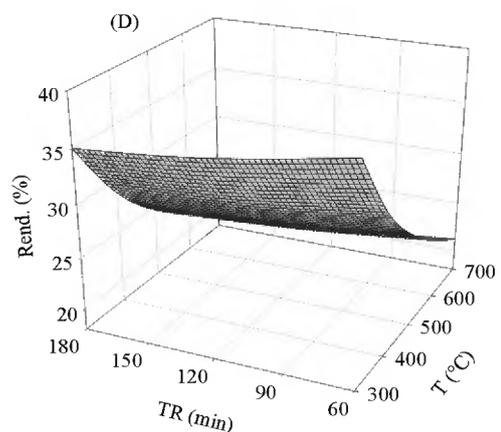
$$\text{Cinzas} = \underline{0,003} T^{\underline{1,063}} \text{TR}^{\underline{0,126}} ; R^2_{\text{ajut}} = 0,88 *$$



$$\text{Voláteis} = \underline{10^8} T^{\underline{-2,599}} \text{TR}^{\underline{0,042}} ; R^2_{\text{ajut}} = 0,81 *$$



$$\text{CF} = \underline{2,652} T^{\underline{0,519}} \text{TR}^{\underline{0,034}} ; R^2_{\text{ajut}} = 0,83 *$$



$$\text{Rend} = \underline{2754} T^{\underline{-0,693}} \text{TR}^{\underline{-0,079}} ; R^2_{\text{ajut}} = 0,81 *$$

Figura 12: Teor de cinzas (A), materiais voláteis (B), carbono fixo (C) e rendimento de biocarvão (D) de sementes de açaí, produzido sob diferentes temperaturas e tempos de pirólise. Os parâmetros da regressão múltipla sublinhados foram significativos pelo teste t a 5% de significância. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F a 5% de significância.

Os elevados coeficientes de determinação ajustado ($R^2_{\text{ajust}} > 0,80$) mostraram que mais de 80% da variabilidade dos dados foram ser explicados pelo modelo potencial múltiplo. A análise dos parâmetros da regressão pelo teste *t*, indicou que o tempo de residência (TR) influenciou apenas os teores de cinzas e rendimento do biocarvão ($p < 0,05$). Já a temperatura de produção (T) influenciou todas as variáveis da análise imediata e o rendimento do biocarvão ($p < 0,05$). Os maiores valores absolutos obtidos no *teste t* foram observados nas análises dos parâmetros relacionados a T, indicando que a temperatura teve maior efeito sobre as variáveis avaliadas, o que pode ser confirmado pela maior inclinação da curva ajustada no eixo da temperatura (Figura 12).

Apesar do efeito em menor intensidade, o TR apresentou relação positiva com o teor de cinzas e negativa com o rendimento do biocarvão (Figura 12A e C). O pequeno efeito, quando comparado ao efeito da temperatura nas variáveis em questão, deve estar relacionado ao intervalo de tempo de pirólise testado. Isso porque, a primeira hora de pirólise pode ter sido suficiente para a liberar a maior parte dos MV. Dessa forma, apenas pequena quantidade desses materiais foram liberados nas duas horas seguintes.

A temperatura foi diretamente proporcional ao teor de cinzas e de CF (Figura 12A e C), e inversamente proporcional ao teor de MV e ao rendimento do biocarvão (Figura 12B e D). Esses resultados corroboram com vários trabalhos que avaliaram o efeito da temperatura nessas variáveis (CANTRELL et al., 2012; MAIA et al., 2013; GRAY et al., 2014; KEILUWEIT; NICO; JOHNSON, 2010; YUAN; XU; ZHANG, 2011), os quais se devem as condições de pirólise mais severas com aumento de temperatura, resultando na liberação de líquidos e gases em detrimento a produção de sólidos (MAŠEK et al., 2013; YUAN; XU; ZHANG, 2011; ZHANG et al., 2010), o que justifica a redução no rendimento do biocarvão (Figura 12D) e na concentração das cinzas.

A maior perda nos MV (44 - 12%) ocorreu quando houve um aumento na T de 300 para 500 °C, o que coincidiu com a maior taxa de redução no rendimento do biocarvão (36 - 25%) e maior taxa de incremento no CF (60 - 79%). A partir de 500 °C a inclinação das curvas são reduzidas, mostrando menor intensidade de redução do efeito da T nessas variáveis. Esse comportamento se deve a decomposição da maioria dos componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) da biomassa até 500 °C (RÓZ et al., 2015). De acordo com Oliveira et al. (2013), a decomposição térmica da biomassa inicia-se entre 150 a 275 °C com a degradação das hemiceluloses e polímeros menos estáveis termicamente, que constituem de 20 a 40% da biomassa. Isso porque, nessas condições de temperatura, as ramificações presentes

nas hemiceluloses são facilmente removidas da cadeia principal e degradam-se em compostos voláteis, como CO, CO₂ e alguns hidrocarbonetos. As celuloses, que representam aproximadamente 40 a 80% da biomassa seca, iniciam sua degradação em cerca de 275 a 400 °C. Já na faixa entre 400 a 470 °C, ocorre o início da degradação da lignina, que representa entre 10-25% da biomassa seca (LABEGALINI, 2013; YANG et al., 2007).

O aumento no teor de cinzas foi semelhante entre os intervalos de 300-500 e 500-700 °C, apresentando um incremento total de 2 para 6%. Logo, o maior teor de cinzas no biocarvão de resíduos de açaí produzido a 700 °C sugere maior potencial para elevação do pH do solo e dos teores de nutrientes disponíveis. Porém para uma melhor avaliação, uma análise dos teores de cálcio e magnésio neste material, seria necessária. Uma outra vantagem diz respeito ao incremento no teor de CF com o aumento na T, indicando maior estabilidade do biocarvão e, portanto, maior potencial para o sequestro de carbono no solo (KOIDE et al., 2014; NGUYEN et al., 2014). Maia et al. (2013) também observaram aumento na estabilidade do biocarvão com o incremento da temperatura de produção, justificando esse comportamento pela presença de moléculas com ligações mais resistentes termicamente.

Essas vantagens ganham destaque quando se trata de solos tropicais, onde em sua maioria, devido ao intenso processo de intemperismo ao qual são submetidos, o processo de degradação da matéria orgânica é acelerado e as bases lixiviadas continuamente. Como consequência, apesar do grande aporte periódico de matéria orgânica, esses solos costumam ter elevada acidez e baixa fertilidade natural, mesmo em florestas.

A principal desvantagem do aumento na temperatura de produção do biocarvão está relacionado com a redução no rendimento, no qual teve uma variação média de 36 para 20%, considerando a T= 300 e 700 °C, respectivamente (dados ajustados), ou seja, uma redução de 80% da menor para a maior T testada.

Densidade da partícula e pH do biocarvão

A variação nos valores de densidade da partícula (Dpb) e pH também puderam ser explicados pelo modelo não linear múltiplo ($p < 0,05$), sendo 57 e 92% da variabilidade nos valores de Dpb e pH, respectivamente, explicados por este modelo. Apesar disso, o TR não influenciou essas variáveis ($p < 0,05$), enquanto que a variação na T teve influência direta nessas características.

A densidade da partícula do biocarvão (D_{pb}) aumentou, em média, de 0,86 para 1,60 g cm^{-3} (aumento de 86%) quando houve um incremento na T de 300 para 700 °C (Figura 13A). Embora na literatura exista uma grande variação nos valores de D_{pb} , o que deve estar relacionado com a natureza do material original e das variáveis de produção do biocarvão distintas em cada trabalho, os valores mais comuns estão em torno de 1,47 a 1,7 g cm^{-3} (LEHMANN; JOSEPH, 2009), bem próximos dos valores de D_{pb} obtidos neste trabalho nas temperaturas de 600 e 700 °C.

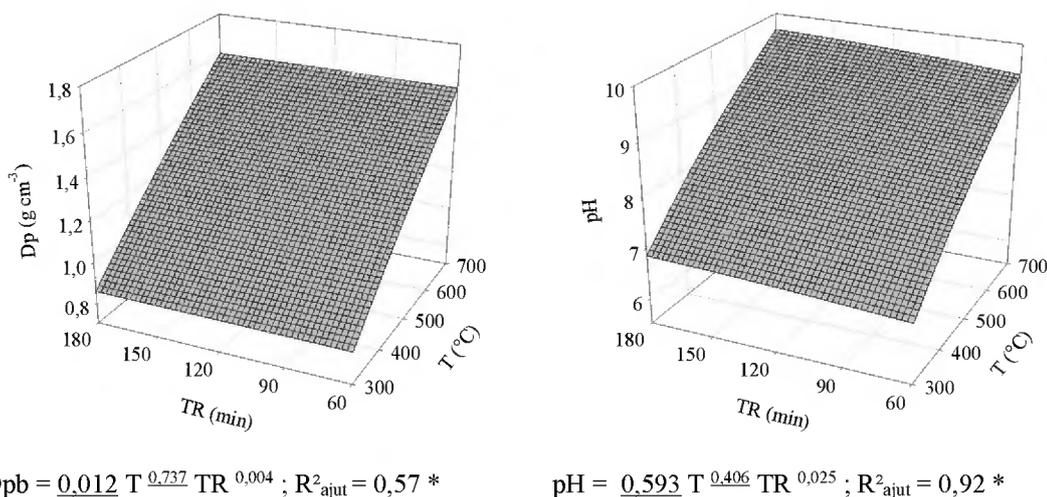


Figura 13: Densidade da partícula e pH do biocarvão de sementes de açai produzido sob diferentes temperaturas e tempos de residência. Os parâmetros da regressão múltipla sublinhados foram significativos pelo teste t a 5% de significância. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F a 5% de significância

O comportamento diretamente proporcional da D_{pb} já vem sendo relatado em muito trabalhos que avaliaram essa relação, justificando esse resultado pela perda de materiais voláteis, que possuem menor peso molecular quando comparado com o carbono fixo. Para Siebeneichler (2011), o aumento da densidade do biocarvão com o aumento da temperatura do processo se deve a conversão de carbono (C) desordenado de baixa densidade em C turbostrático de alta densidade, caracterizada pelo arranjo altamente aromático do C.

O pH também aumentou com a T tendo uma variação média de 6,7 para 9,7 (aumento de 45%) em função de um aumento na temperatura de 300 para 700 °C (Figura 13B). Esse comportamento está associado ao aumento na proporção de cinzas em detrimento aos demais constituintes do biocarvão. Yuan, Xu e Zhang (2011) sugerem que o aumento no pH se deve a formação de carbonatos durante a pirólise do material original. Isso porque os componentes inorgânicos da biomassa, tais como Ca, Mg, Si, K, S e P presentes nas cinzas do biocarvão, não

são degradados nas temperaturas de pirólise usadas para a produção do biocarvão, sendo apenas transformados em óxidos, hidróxidos e carbonatos que continuam fazendo parte do material (NOVAK et al., 2009). Concomitante a essas reações, ocorre a destruição gradativa de grupos funcionais ácidos durante a pirólise, que ocorrem em temperaturas mais baixas do que a dos grupos básicos (ZHOU et al., 2007), fazendo com que prevaleça a característica alcalina do biocarvão.

Dessa forma, quanto maior a T, maior o potencial do biocarvão para elevação no pH do solo, sendo este um dos mais importantes efeitos da adição do biocarvão no solo, principalmente, quando se trata de solos tropicais, onde a fração argila é composta principalmente por argilas do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio, que possuem em sua grande maioria cargas negativas do tipo dependentes de pH. Nesse sentido, a aplicação do biocarvão de sementes de açaí produzido, principalmente, em altas temperaturas pode aumentar o número de cargas negativas nesses solos, o que reduziria a lixiviação das bases, processo muito comum nesses solos.

Teores de CHNS/O

Os teores de hidrogênio (H) e oxigênio (O) no biocarvão de sementes de açaí apresentaram elevada variação em função das diferentes T e TR (CV>30%), sendo O, o que apresentou maior variabilidade nos dados (CV=51,1%) em comparação com os teores de nitrogênio (N), carbono (C) e enxofre (S) que tiveram uma pequena variação (CV<15%). Apesar disso, o modelo de regressão não linear múltipla foi adequado para explicar a variação nessas variáveis ($p<0,05$), com exceção do S, que não variou em função da T e/ou TR ($p>0,05$) (Figura 14).

O TR influenciou apenas os teores de H e O ($p<0,05$), apresentando relação inversa, ou seja, o aumento no TR resultou em diminuição nos teores de H e O (Figura 14C e D). Já a T influenciou os teores de N, C, H e O ($p<0,05$), sendo diretamente proporcional com os dois primeiros e inversamente com os dois últimos (Figura 14A, B, C e D). Da mesma forma como ocorreu nos resultados anteriores, os maiores valores absolutos no teste t foram observados nos parâmetros relacionado com a T, o que sugere que está variável teve maior influência nos teores desses elementos.

O efeito da T nos teores de C, H e O observados neste trabalho corrobora com os resultados de diversos autores que avaliaram a presença desses elementos em biocarvões

produzidos sob T distintas (AHMAD et al., 2014; CANTRELL et al., 2012; NOVAK et al., 2009; YUAN; XU; ZHANG, 2011). De acordo com esses autores, essa resposta típica se deve a perda gradativa de hidroxila (-OH) devido a desidratação e nas temperaturas mais altas, devido a degradação do núcleo estrutural do material liberando O e H ligados aos átomos de C no material original (NOVAK et al., 2009).

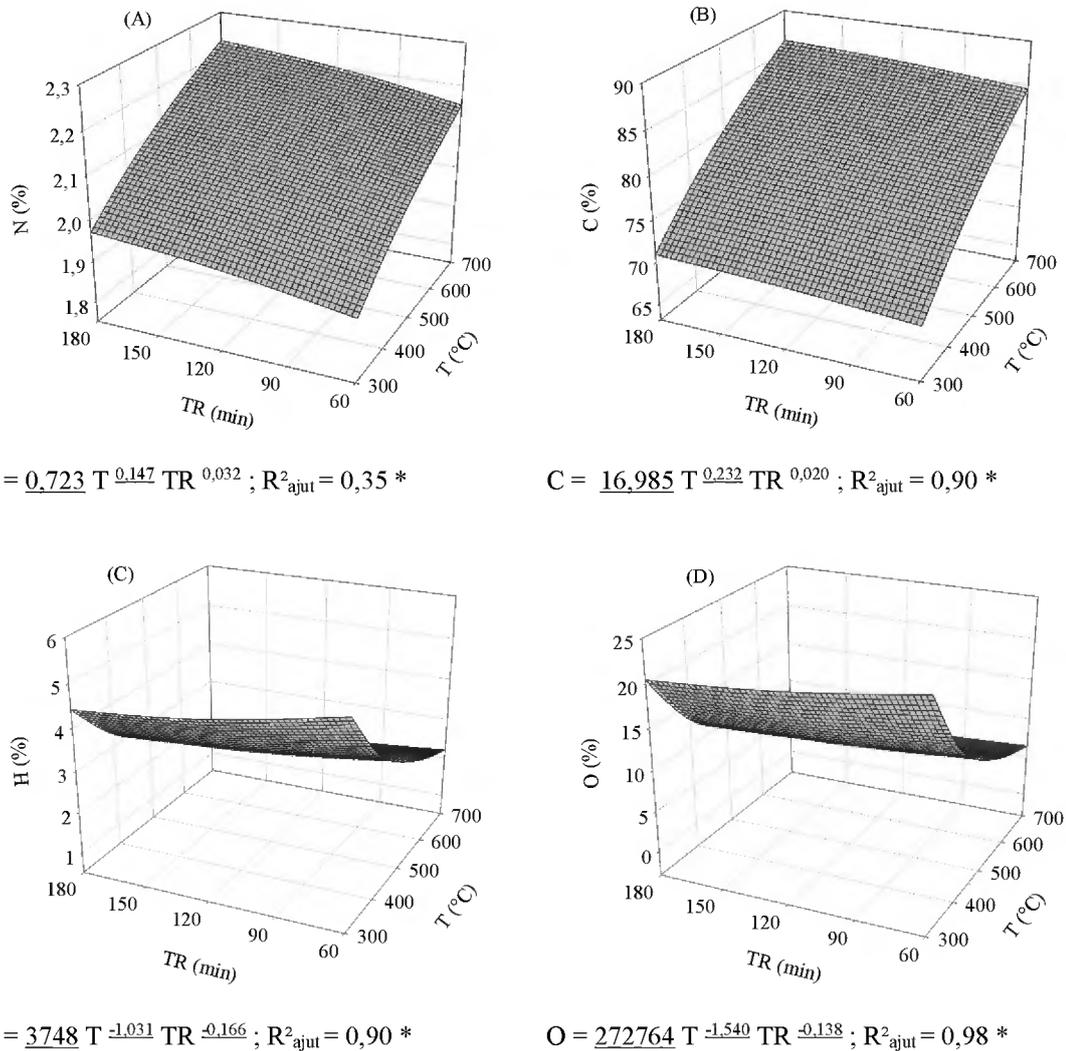


Figura 14: Efeito da temperatura e tempo de residência nas porcentagens de nitrogênio (A), carbono (B), hidrogênio (H) e oxigênio (O) do biocarvão produzido a partir de sementes de açaí. Os parâmetros da regressão múltipla sublinhados foram significativos pelo teste t a 5% de significância. * Análise de variância da regressão significativa pelo teste F a 5% de significância.

O teor de N reduziu com o aumento da temperatura. Yuan, Xu e Zhang (2011) também relatou comportamento semelhante. De acordo com Novak et al. (2009), essa perda está

relacionada à emissão de amônia (NH_4) e outros compostos voláteis contendo N no biocarvão, durante a pirólise. Entretanto, Cantrell et al. (2012) alertam para a presença de N recalcitrante presente em compostos heterocíclicos do material original. Considerando essa hipótese, é possível que, ao menos no primeiro momento, esse N pôde se manter na estrutura do material enquanto que a massa total do biocarvão reduzisse em função das perdas de O e H, fazendo com que a proporção de N tivesse um ligeiro aumento de 1,9 para 2,2%, em média (Figura 14A).

A figura 15 mostra o efeito inversamente proporcional da T e TR nas razões elementares H/C e O/C do biocarvão de sementes de açaí, onde pode ser observado predominância do efeito da T sobre os TR pela maior inclinação da curva no eixo dessa variável.

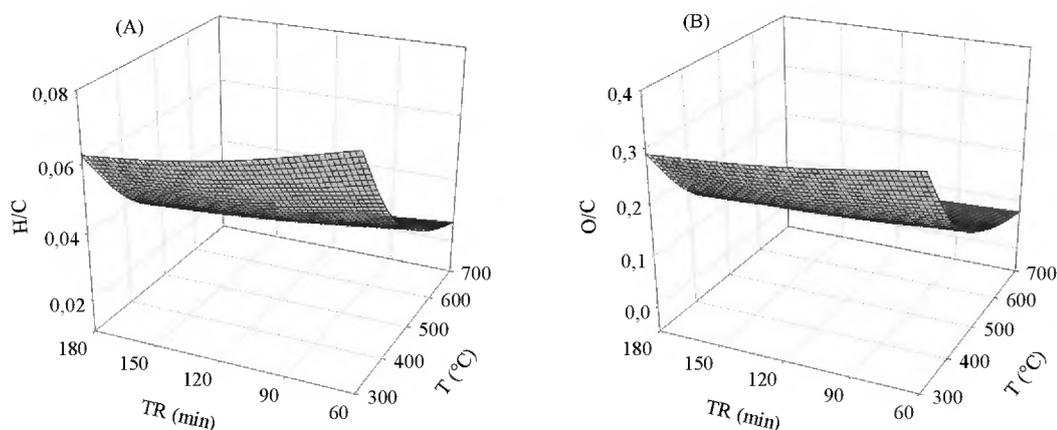


Figura 15: Efeito da temperatura e tempo de residência nas razões H/C e O/C do biocarvão de sementes de açaí.

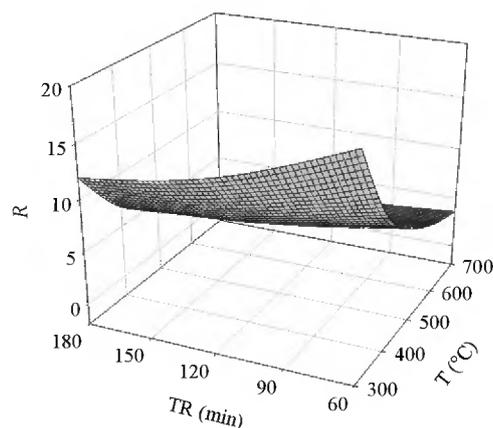
A redução nessas razões elementares pelo aumento da T indica desidratação e desoxigenação do material (AHMAD et al., 2014), os quais são atribuídos a perda de grupos funcionais com superfície polar e o desenvolvimento da estrutura aromática com o aumento na temperatura de carbonização (CANTRELL et al., 2012), resultando em uma estrutura aromática altamente desenvolvida (arranjo turbostrático), caracterizada pelas relações O/C e H/C bastante reduzidas como observado, principalmente, no biocarvão de sementes de açaí produzido nas T de 600 e 700 °C. Isso porque as porções alifáticas e ricas em oxigênio da lignina, hemicelulose e celulose são quase completamente volatizadas até 500 °C (SIEBENEICHLER, 2011)..

Embora essa condição seja desejável considerando o potencial do biocarvão para sequestro de carbono no solo, devido a sua elevada recalcitrância, a redução na relação O/C e H/C indica menor capacidade de interação com o solo, limitando seu potencial na retenção de

nutrientes. Além disso, a perda de grupos funcionais polares sugere que o aumento na T pode conduzir o biocarvão a apresentar caráter hidrofóbico, comprometendo assim, o potencial de uso para o aumento na capacidade de retenção de água no solo (CANTRELL et al., 2012; NOVAK et al., 2009). Nesse sentido, o biocarvão de sementes de açaí produzido sob baixas T (300 e 400 °C), por apresentar maior relação O/C e H/C, pode ser uma alternativa de uso para melhorar da qualidade do solo. Além disso, em baixas T, o biocarvão têm um caráter orgânico mais diversificado, incluindo estruturas do tipo alifático e celulose, que podem servir como substratos utilizados por bactérias e fungos nos processos de renovação de nutrientes e na formação de agregados do solo (NOVAK et al., 2009).

Índice de hidrofobicidade (R)

O modelo potencial múltiplo foi adequado para explicar a variação no índice de hidrofobicidade (R) ($p < 0,05$), sendo que 78 % dos dados puderam ser explicados por este modelo. Tanto o TR quanto a T tiveram influência inversa no valor de R, sendo que a T se destacou para prever o valor de R (Figura 16).



$$R = \underline{5901794} T \underline{-1,933} TR \underline{-0,4004} ; R^2_{\text{ajut}} = 0,78 *$$

Figura 16: Efeito da temperatura e tempo de residência no índice de hidrofocidade (R) do biocarvão de sementes de açaí. Os parâmetros da regressão múltipla sublinhados foram significativos pelo teste t a 5% de significância.

* Análise de variância da regressão significativa pelo teste F a 5% de significância

Os maiores valores de R foram encontrados no biocarvão de sementes de açaí produzido nas T mais baixas e menores TR, sendo observadas reduções nesse índice com o aumento na T e TR. Esse resultado indica presença e ação de substâncias hidrofóbicas nos biocarvões

produzidos sob T e TR mais baixas, as quais reduziram a sortividade da água em relação ao etanol, resultando em aumento no valor de R.

De acordo com Vogelmann (2014), o etanol é um líquido com baixa tensão superficial e viscosidade, capaz de penetrar mais fácil no espaço poroso apresentando, portanto, maior predisposição de molhamento da superfície dos materiais quando comparado a outros líquidos como por exemplo, a água. Dessa forma, sortividade (s) do material ao álcool reflete a capacidade máxima de infiltração suportada pelo espaço poroso e por isso, quanto maior a razão $S_{\text{álcool}}/S_{\text{água}}$, maior é o potencial ou índice hidrofóbico (R) do material de estudo.

O comportamento observado de R vai de encontro com o que foi discutido anteriormente quando se tratou das razões elementares (O/C e H/C), já que se esperava aumento no caráter hidrofóbico com a perda de grupos funcionais polares no biocarvão, principalmente, com a elevação da T. Esse resultado sugere forte presença de compostos hidrofóbicos no material original, os quais podem ter sido perdidos à medida que se aumentou a temperatura. Essa hipótese pode ser sustentada pela presença de compostos apolares na composição das sementes de açaí. De acordo com (ROGEZ, 2000), a semente é cercada por feixes de fibras recobertas por uma fina cutícula oleosa. Além disso, o autor destaca os altos teores de fibras insolúveis que podem variar de 63 a 81% (54% de hemicelulose e celulose, 8% de lignina), e um endosperma onde estão concentrados a maior parte dos lipídeos da semente. Dessa forma, o aumento na T pode ter resultado em perdas nos grupamentos polares e apolares, reduzindo assim, o potencial hidrofóbico do biocarvão de sementes de açaí.

Nesse sentido, a explicação para o aumento no R, apesar das possíveis perdas nos grupos polares com o aumento na T, pode estar relacionada com o aumento no volume e no tamanho dos poros do biocarvão. De acordo com Cantrell et al. (2012) e Novak et al. (2009), a redução nos grupos funcionais polares com o aumento na temperatura pode ser compensada pelo aumento no volume e tamanho de poros do biocarvão, e conseqüentemente, na área superficial, resultando em aumento no potencial do biocarvão para aumentar a capacidade de armazenamento de água no solo.

A figura 17, na qual são apresentados os resultados do teste de penetração da gota de água em função do tempo, confirma o caráter extremamente hidrofóbico (EH) nos biocarvões produzidos nas T mais baixas de 300 e 400 °C, independentemente do TR. O biocarvão produzido a 500 °C por 1 h também apresentou o mesmo caráter. Entretanto, quando o TR aumentou para 2 h, o grau de repelência a água caráter reduziu para levemente hidrofóbico, e no TR de 3 h, o biocarvão já apresentou caráter hidrofílico.

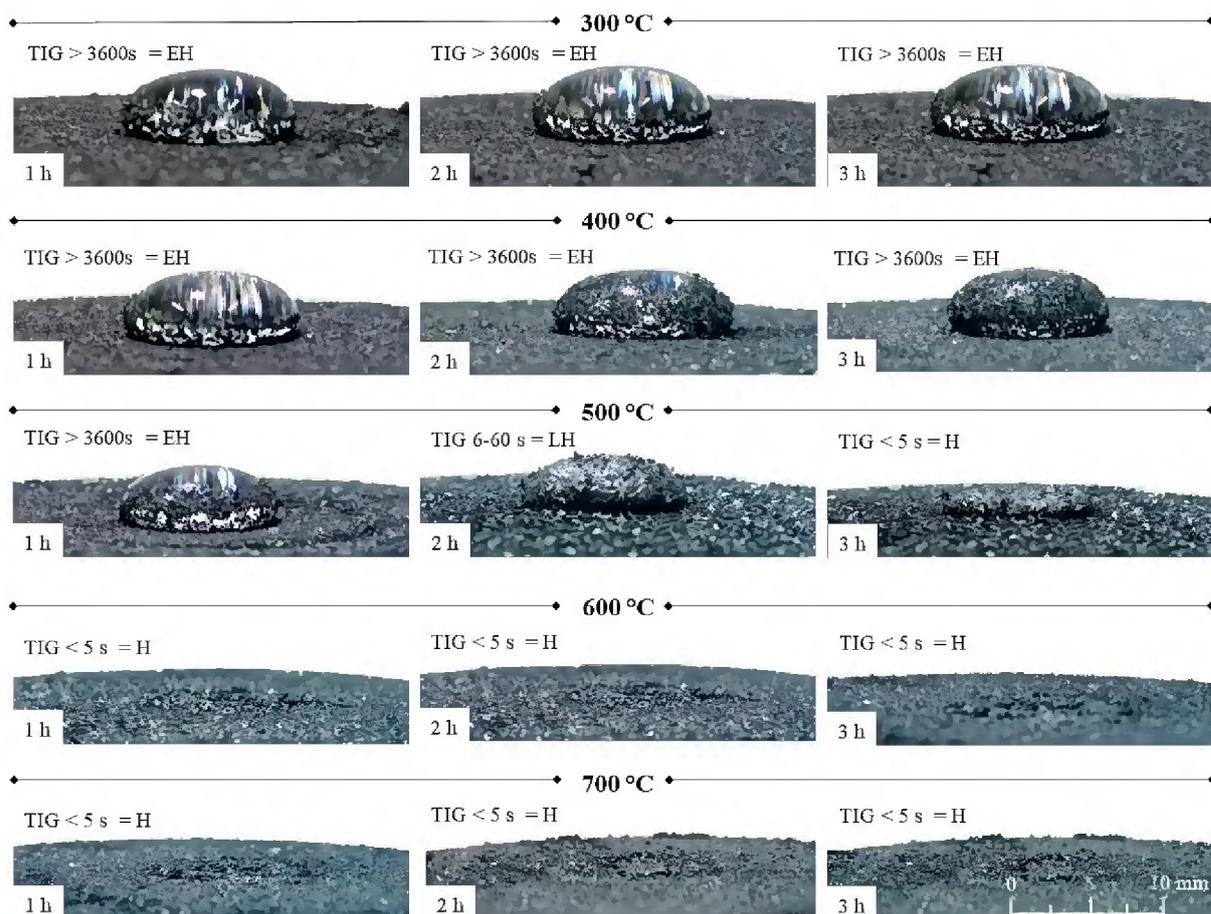


Figura 17: Resultado do teste do tempo de penetração da gota de água na superfície do biocarvão produzido em forno artesanal semelhante ao de Shamim et al. (2015). EH: Caráter extremamente hidrofóbico; FH: Caráter fortemente hidrofóbico; LH: Caráter levemente hidrofóbico; H: Caráter hidrofílico.

Os biocarvões de resíduos de açaí produzidos nas T de 600 e 700 °C apresentaram caráter hidrofílico, independentemente do TR. Esse resultado corrobora com a explicação dada anteriormente a respeito do efeito compensatório das perdas dos grupos funcionais oxigenados pelo aumento na porosidade e consequente aumento na superfície específica do biocarvão.

Claoston et al. (2014) avaliaram o efeito da temperatura de pirolise na área superficial e na porosidade do biocarvão produzido a partir de cachos vazios de frutos de palma de óleo e casca de arroz e observaram que o aumento na temperatura de 350° para 650° C, resultou em uma variação na área superficial de 32,70 para 261,72 m² g⁻¹ e de 11,76 para 28,20 m² g⁻¹, respectivamente. Segundo esses autores, isso ocorre devido as perdas mais intensas dos materiais voláteis e destruição das paredes que delimitam os poros em temperaturas entre 500 e 650° C, resultando na ampliação deste e, consequentemente, formação de poros maiores no

biocarvão, o que resulta em maior potencial para aumentar a capacidade de armazenamento de água no solo.

De forma geral, as características do biocarvão que indicam maior potencial para o sequestro de carbono no solo, bem como para o aumento no pH e retenção de água no mesmo, sugerem que o biocarvão deve ser produzido em T acima de 600 °C. No entanto, sob essas condições o material pode apresentar baixo potencial para a retenção de nutriente no solo devido à perda de grupos funcionais com carga residual negativa. Neste caso, T mais baixas devem ser indicadas.

Como dito anteriormente, a escolha da T e TR para a produção do biocarvão irá depender do objetivo da incorporação do material no solo. No caso desse trabalho, que objetivou o uso desse material para a melhora nas propriedades dos solos amazônicos, a T de 500 °C e TR de 3 h pode ser considerada a melhor condição para produção de biocarvão de resíduos de açaí, pois embora não expresse todo o potencial de cada característica avaliada, incorpora um conjunto de características benéficas a esses solos, sem apresentar limitações de uso.

3.4 Conclusão

Foi constatado maior influência da temperatura em relação ao tempo de residência, sendo observado maiores valores de pH, maior recalcitrância e maior potencial para retenção de água quando este foi produzido nas maiores temperaturas (600 e 700 °C).

Nas temperaturas mais baixas (300 e 400 °C) foi observado maior rendimento, entretanto, foi constatado caráter extremamente hidrofóbico nos biocarvões produzidos sob essas condições.

Considerando as características favoráveis do biocarvão produzidos em baixas e altas temperaturas, o valor intermediário de temperatura (500 °C) e maior tempo residência (3 h) em mufla é tido como condição ideal para produção de biocarvão de sementes de açaí.

REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112:1986 **Carvão vegetal - Análise imediata**. Rio de Janeiro: ABNT, 1986. 5 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-14853: **Madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7989: **Pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido**. Rio de Janeiro: ABNT 1998.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- BENITES, V. M. et al. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, v. 127, n. 1–2, p. 104–113, 2005.
- BISDOM, E. B. A.; DEKKER, L. W.; SCHOUTE, JF Th. Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationships with organic material and soil structure. In: **Soil Structure/Soil Biota Interrelationships**. 1993. p. 105-118.
- BLAKE, G. R.; HARTGE, K. H. Particle Density 1. **Methods of soil analysis: Part 1—Physical and mineralogical methods**, n. methodsofsoilan1, p. 377-382, 1986.
- CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource technology**, v. 107, p. 419-428, 2012.
- CLAOSTON, N. et al. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 4, p. 331-339, 2014.
- CRAVO, M. S.; VIÉGAS, I. J. M.; BRASIL, E. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado do Pará**. EMBRAPA Amazônia Oriental, Belém, PA (Brasil), 2007.
- GRAY, M. et al. Water uptake in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 196-205, 2014.
- HALLETT, P. D.; YOUNG, I. M. Changes to water repellence of soil aggregates caused by substrate-induced microbial activity. **European Journal of Soil Science**, v. 50, n. 1, p. 35-40, 1999.
- KEILUWEIT, M. et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental science & technology**, v. 44, n. 4, p. 1247-1253, 2010.
- KING, P. M. Comparison of methods for measuring severity of water repellency of sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement. **Australian Journal of Soil Research**, v. 21, p. 2356-2364, 1981.

- KOIDE, R. T. et al. Biochar amendment of soil improves resilience to climate change. **Global Change Biology Bioenergy**, p. 1–8, 2014.
- LABEGALINI, A. **Obtenção de Biochar a partir da pirólise rápida de torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte**. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2013.
- LEEDS-HARRISON, P. B.; YOUNGS, E. G.; UDDIN, B. A device for determining the sorptivity of soil aggregates. **European Journal of Soil Science**, v. 45, n. 3, p. 269-272, 1994.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management : An Introduction**. Science And Technology, v. 1, p. 1–12, 2009.
- MAIA, C. M. B. F. et al. **Efeito da temperatura final de carbonização nas propriedades físico-químicas do biocarvão da fibra do coco**. Embrapa Florestas-Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 2013.
- MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in Biochar Research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**, p. 53–58, 2011.
- MAŠEK, O. et al. Microwave and slow pyrolysis biochar - Comparison of physical and functional properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 41–48, 2013.
- NGUYEN, B. T. et al. Turnover of Soil Carbon following Addition of Switchgrass-Derived Biochar to Four Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, n. 2, p. 531, 2014.
- NOVAK, J. M. et al. Characterization of Designer Biochar Produced At Different Temperatures and Their Effects on a Loamy Sand. **Annals of Environmental Science**, v. 3, n. 843, p. 195–206, 2009.
- OBIA, A. et al. In situ effects of biochar on aggregation, water retention and porosity in light-textured tropical soils. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 35–44, 2016.
- OLIVEIRA, A. C. et al. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, 2013.
- ROGEZ, H. Açai: preparo, composição e melhoramento da conservação. 2000.
- RÓZ, A. L. et al. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 19, n. 8, 2015.
- SHAMIM, M. I. A. et al. Production of biochar for soil application: A comparative study of three kiln models. **Pedosphere**, v. 25, n. 5, p. 696-702, 2015.
- SIEBENEICHLER, E. A. **Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (Eucalyptus cloeziana)**. 2011. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

- TILLMAN, R. et al. Water repellency and its measurement by using intrinsic sorptivity. **Australian Journal of Soil Research**, v. 27, n. 4, p. 637, 1989.
- TOWNSEND, C. R. et al. **Características químico-bromatológica do caroço de açaí**. Porto Velho: EMBRAPA-CPAF Rondônia, 5p, 2001.
- VOGELMANN, E. S. et al. Soil moisture influences sorptivity and water repellency of topsoil aggregates in native grasslands. **Geoderma**, v. 305, p. 374-381, 2017.
- VOGELMANN, E. S. **Relações da matéria orgânica com a hidrofobicidade do solo**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.
- WHITE, I.; SULLY, M. J. Macroscopic and microscopic capillary length and time scales from field infiltration. **Water Resources Research**, v. 23, n. 8, p. 1514-1522, 1987.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.
- YUAN, J.; XU, R.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 3488-3497, 2011.
- ZHANG, A. et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. **Agriculture, ecosystems & environment**, v. 139, n. 4, p. 469-475, 2010.
- ZHOU, J. et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. **Carbon**, v. 45, n. 4, p. 785-796, 2007.

CONCLUSÕES GERAIS

De forma geral, o biocarvão produzido a partir de resíduos do processamento de açaí apresentou potencial para uso como condicionante dos solos amazônicos. No entanto, o controle das condições de pirólise, principalmente relacionado à temperatura, tem papel fundamental nas características que o biocarvão de resíduos de açaí irá apresentar. Sob baixas temperaturas (300 e 400 °C), o biocarvão apresenta maior rendimento, no entanto, caráter extremamente hidrofóbico. Já quando produzido sob temperatura mais elevadas (600 e 700 °C), o material possui maiores valores de pH, maior recalcitrância e maior potencial para retenção de água.

Considerando as características favoráveis do biocarvão produzidos em baixas e altas temperaturas, o valor intermediário de temperatura (500 °C) e maior tempo residência (3 h) em mufla é tido como condição ideal para produção de biocarvão de sementes de açaí, pois embora não expresse todo o potencial de cada característica avaliada, incorpora um conjunto de características benéficas a esses solos, sem apresentar limitações de uso.