



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PPGQ/UFPA

MARCELLY CHRISTIAN GALVÃO RODRIGUES MACHADO

**MATERIAIS DE INTERAÇÕES BIOCÁRVÕES/ LATOSSOLO:
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA**

Orientadora: Dra. Vanda Porpino Lemos/UFPA
Coorientadora: Dra. Milena Carvalho de Moraes/ MPEG

**Belém
2019**

MARCELLY CHRISTIAN GALVÃO RODRIGUES MACHADO

**MATERIAIS DE INTERAÇÕES BIOCÁRVÕES/ LATOSSOLO:
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química - PPGQ/UFPA, como parte dos requisitos básicos para obtenção de título de mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica
Linha de Pesquisa: Mineralogia Aplicada

Orientadora: Prof^aDra. Vanda Porpino Lemos/UFPA

Coorientadora: Prof^a Dra. Milena Carvalho de Moraes/ PCI-MPEG.

**Belém
2019**

MARCELLY CHRISTIAN GALVÃO RODRIGUES MACHADO

**MATERIAIS DE INTERAÇÕES BIOCÁRVÕES/ LATOSSOLO:
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA**

Data da qualificação: 17/04/2019

Banca examinadora

Prof^a. Dr^a. Vanda Porpino Lemos – UFPA (Orientadora/presidente)

Prof^a. Dr^a. Milena Carvalho de Moraes – PCI/MPEG(Coorientadora/Vice-presidente)

Prof^a.Dr^a.MartaHelena Tavares Pinheiro- UFPA (membro)

Prof.Dr. Robson da Silva Gurjão- UNAMA(membro)

DEDICATÓRIA

Ao Senhor meu Deus que me escolheu para esta jornada, pela renovação de minhas forças, por suas bênçãos e principalmente pela minha vida.

Ao meu pequeno Ângelo, o meu segundo coração que já é minha razão e motivação de vida, um presente e honra de Deus. Te amo filho.

Aos meus sobrinhos Gustavo, Matheus, Elías, Guilherme e Diogo.

A todos os meus familiares que sempre torceram por mim e me apoiaram, principalmente aos meus melhores amigos, minha irmã Marcela e meu esposo Carlos Vinicius.

Em memória do vovô Genésio, falecido em 18 de maio de 2018, exemplo de vida, religiosidade e longevidade aos 98 anos.

Em memória de meu cão Pandý, falecido com câncer em 25 de junho de 2018, agradeço pela dedicação a mim como prova de amore parceria que vivemos ao longo de 14 anos de vida. “Porque algumas lutas podem ser vencidas antes mesmo de serem iniciadas”.

Às minhas amigas Pxus que desde 2008 me apoiaram em cada nova etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À minha Orientadora Prof^a. Dr^a. Vanda Porpino Lemos – UFPA.

À minha Coorientadora Prof^a. Dr^a. Milena Carvalho de Moraes – PCI/MPEG.

À banca Prof^a.Dr^a. Marta Helena Tavares Pinheiro – UFPA Campus Belém e Prof.Dr. Robson da Silva Gurjão – UNAMA.

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

Ao Programa de pós-graduação de química – PPGQ.

À Valdiléia de Fátima Martins Rosada da secretaria do PPGQ.

Ao técnico Paulo do laboratório do MPEG.

Ao técnico Sr.Oscar do laboratório do MPEG.

Ao professor Bêrredo do MPEG.

Ao professor Hilton Túlio do laboratório de MEV do MPEG.

Ao técnico Rogério do laboratório de Caracterização de Materiais - IFPA.

À Kelly Oliveira do laboratório de Difração de Raios-X do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) - UFPA.

À Kelly Costa do laboratório de Infravermelho do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) - UFPA.

À Graziela Telles do laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) - UFPA.

À Franciléia, discente do PPGQ – química orgânica.

Ao Leandro e Yrvana do laboratório de análise térmica do Parque de Ciência e tecnologia (PCT) - UFPA.

“No Senhor, a quem estão escondidos todos os tesouros da sabedoria e da ciência.” (Colossenses 2:3)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Distribuição geográfica dos principais sítios arqueológicos identificados na Amazônia.....	19
Figura 2 - Resumo esquemático TPA e solos adjacentes, perfil e vista superior de distribuição de C.....	19
Figura 3 -Pontos de coleta segundo dados de GPS.	29
Figura 4 -Amostras de folhas de 4 tipos de vegetais.	30
Figura 5 -Preparação dos cadinhos.....	32
Figura 6 -Preparação dos biocarvões.....	33
Figura 7 -Fluxograma da formação da mistura (1ª Simulação).....	33
Figura 8 -Etapas de produção dos agregados (2ª Simulação).....	34
Figura 9 -Fragmentação dos materiais in natura para análise térmica.	35
Figura 10 -Fragmentação das misturas e colocação em tubos empedofs identificados	35
Figura 11 - Re-fragmentação de amostra para DRX.	35
Figura 12 -Equipamento DTG-60H.....	36
Figura 13 -Difratômetro tipo D8 Advance da Bruker	37
Figura 14 - Espectrômetro FT-IR, modelo VERTEX 70v.	37
Figura 15 –Espectrômetro Micro-Raman Jobin Yvon, modelo T64000.....	38
Figura 16 - Metalizador da marca Quorum, modelo Q150R GS.	39
Figura 17 - Microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 LMU.....	39
Figura 18 - Dados de análise térmica das folhas in natura de:[A] cacau; [B] canela.....	41
Figura 19 -Dados de análise térmica das folhas in natura de:[A] cajú; [B] ipê.....	42
Figura 20 -Padrão DRX da amostra de latossolo comparado com de referência do quartzo..	43
Figura 21 -DRX da amostra LS + CPY f. cacau, comparado com padrão DRX correspondente à hematita.. ..	46
Figura 22 -DRX da amostra Ls + Cpy de f.canela, comparado com os picos de 3 padrões. ..	46
Figura 23 -DRX da amostra LS + Cpy de f. caju.	47
Figura 24 – DRX da amostra LS + Cpy de f. ipê	48
Figura 25 –Espectros FTIR dos materiais de interação.....	49
Figura 26 – Espectros Raman dos materiais de interação LS/Cajú.	51
Figura 27 - Espectros Raman dos materiais de interação LS/ipê.	51
Figura 28 –Espectros Raman dos materiais de interação LS/Canela.	52
Figura 29 – Espectros Raman dos materiais de interação LS/Cacau.	52
Figura 30 – Dados micromorfológicos e de microanálises por EDS de materiais de interações termoquímica entre latossolo e biocarvões de:(a) caju,(b) cacau, (c) canela e (d) ipê.....	53

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Principais bandas de compostos orgânicos obtidas e suas atribuições químicas em análises FTIR.....	25
Tabela 2 - Pontos GPS da área de estudo.	29
Tabela 3 - Planejamento Fatorial do experimento.....	31
Tabela 4 - Valores de 2θ correspondentes aos picos reconhecidos nos materiais analisados, no presente estudo, a partir do soft X PERT SCORE.	45
Tabela 5 - Bandas identificadas no espectro FTIR do presente estudo em comparação com Pinheiro et al. (2017)	49
Tabela 6 - HPA's identificados nos espectros Raman.....	50
Tabela 7 - Estimativas de grau de aromaticidade Oc/C.....	54
Tabela 8 –Comparação de grau de aromaticidade determinado em materiais carbonosos com e sem carbono pirogênico.....	55

LISTA DE ABREVIACÕES

ABPC –Ácido Benzeno Poli Carboxílicos

BIOCHAR - Biocarvão

BC - Black Carbon ou Carvão Pirogênico

CPy – Carvão Pirogênico ou Black Carbon

CTC - Capacidade de Troca Cátioniônica

DRX - Difração de Raios-X

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

EDS - Detector de Energia Dispersiva

IFPA - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará

FTIR - Espectroscopia de Infravermelhos (IR) com transformadas de Fourier

HPA's - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

LS - Latossolo

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MPEG – Museu Paraense Emílio Goeld.

MO - Matéria Orgânica

TG - Termogravimetria

TPA – Terra Preta Arqueológica

UFPA - Universidade Federal do Pará

PPGF – Programa Pós-graduação em física

PPGQ - Programa Pós-graduação em química

RESUMO

O estudo realizado apresenta como objetivo geral a avaliação de propriedades química físico-química de materiais ricos em carbono pirogênico produzidos a partir de interações de biochars com latossolo. A importância chave deste estudo envolve: características indicadoras de solos com alta estabilidade da matéria orgânica, como em terra preta arqueológica (TPA), atribuída às propriedades estruturais de materiais cristalinos e amorfos de natureza inorgânica e orgânica associados à agregados orgânicos, considerados adsorventes naturais em solos. Os materiais de partida nas interações termoquímica foram: folhas de canela, cacau, caju e ipê e a de latossolo foi de uma amostra da região de Caxiuanã/PA. A caracterização dos materiais foi realizada com base em análises por métodos espectroanalíticos [ATD, DRX, FTIR, micro Raman e MEV/EDS]. Os resultados indicaram para as quatro amostras de interações biochars/latossolo: características de DRX equivalentes: às indicadas para grafites cristalinas (hexagonal e romboédrica) e turbostrática com desordem em rede; e às de óxido de grafite. Os dados de análise elementar por EDS permitiram calcular a razão atômica O/C e estimar o grau de aromaticidade dos materiais de interações que se enquadram entre os de alta aromaticidade. Os espectros micro-Raman nas 4 amostras de interações biochars/solo indicaram bandas D e G em regiões do espectro equivalentes às indicadas para os HPA's pireno e naftaleno amorfizado, com intensidades mais elevadas no espectro da amostra com biochar de caju. As seguintes conclusões obtidas foram: os materiais produzidos a partir de interações termoquímicas biochars/latossolo apresentam propriedades química e físico-química correspondentes às verificadas em agregados orgânicos, comuns em solos de alta estabilidade; a presença de HPA's nestes materiais deve ser considerada como característica negativa para o uso de biochars em solos, devido à possibilidade de contaminação dos solos e lençol freático.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão pirogênico, biochar, agregados organominerais, solos antrópicos e aromaticidade.

ABSTRACT

The present study aims to obtain materials from thermochemical interactions biochars-latosoil and to evaluate its chemical and physicochemical properties in relation to those indicated in high fertility soils. The key importance of this study involves: characteristics indicative of soil with high organic matter stability, as to those indicated for archeological black earth (ABE), due to the structural properties from crystalline and amorphous materials, associated to the organic aggregates, considered natural adsorbent in soils. The sources of biochar were leaves of cinnamon, cacao, cashew and ipê trees and to those for soil was latosol sample from the Caxiuanã region/ Brazil-Pará. The characterization of the materials was performed based on analysis by spectral analytical methods [XRD, FTIR, EDS and MICRO-RAMAN]. The results from XRD indicated specially characteristics of organic compounds, represented by hexagonal and rhombohedral graphites, turbostratic graphite and graphite oxide. Based elementary analysis were obtained atomic ratio O/C corresponding to carbonaceous materials with high aromaticity. Micro-Raman spectra shown bands D e G corresponding to HPA's pyrene and naphthalene. The following conclusions were obtained: the materials from thermochemical interactions biochars-soil presents chemical and physicochemical properties corresponding to the organic aggregates common in soil with high stability; the presence of HPAs into materials should be considered negative for to use biochars into soils, due to the possibility of contamination of the soil and groundwater.

KEY WORDS: Pyrogenic coal, biochar, organominerals aggregate, soil and aromaticity.

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1.OBJETIVO GERAL.....	15
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. JUSTIFICATIVA	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1.BIOCHAR	17
4.2.TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA - TPA.....	18
4.3.CARBONO PIROGÊNICO	20
4.4.MICROAGREGADOS	21
4.5.METODOS ESPECTROANÁLITICOS APLICADOS À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NO ESTADO SÓLIDO	23
4.5.1. Técnica de Análise Térmica.....	23
4.5.2. Espectroscopia por Difração de Raios X.....	24
4.5.3. Espectroscopia por Absorção Molecular com Transformada de FOURIER/ FTIR	24
4.5.4. Espectroscopia por Espalhamento Raman	25
4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura combinada à Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)	26
<i>4.5.5.1.Estimativa do grau de aromaticidade</i>	<i>27</i>
5. MATERIAIS DE PARTIDA	29
5.1.AMOSTRAS DE LATOSSOLO DE PARTIDA	29
5.2.MATERIAL DE PARTIDA NA PRODUÇÃO DE BIOCHAR.....	30
6. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES.....	31
6.1.PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO	31
6.2.MÉTODO DE SIMULAÇÃO DE FORMAÇÃO DE AGREGADOS	32
6.2.1. Primeira Simulação	32
<i>6.2.1.1.Preparação de cadinhos de porcelana usados na síntese termoquímica.....</i>	<i>32</i>
<i>6.2.1.2.Preparação dos biocarvões</i>	<i>33</i>
<i>6.2.1.3.Mistura homogênea de latossolo + biocarvão</i>	<i>33</i>
6.2.2. Segunda Simulação.....	34

6.3.MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	34
6.3.1. Preparo das amostras	34
6.3.2. Análise físico-químico por TG/DTA dos materiais de partida	36
6.3.3. Caracterização por DRX dos materiais de interação.....	36
6.3.4. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelhos materiais de interação	37
6.3.5. Espectroscopia de Espalhamento Raman dos materiais de interação.....	38
6.3.6. Caracterização química microestrutural por MEV/EDS	39
6.3.6.1. <i>Estimativa do grau de aromaticidade</i>	40
7. RESULTADOS	41
7.1. CURVAS TG/DTA DAS BIOMASSAS DE PARTIDA	41
7.2. DIFRATOGRAMAS DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES.....	43
7.3. ESPECTROS FTIR DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES	49
7.4. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES	50
7.5. CARACTERÍSTICAS MICROMORFOLÓGICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES	53
7.5.1. Dados de microscopia eletrônica de varredura/ MEV	53
7.5.2. Razão O _c /C por espectroscopia de dispersão de energia/ EDS.....	54
8. CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS	57

1. APRESENTAÇÃO

Os pesquisadores, proeminentes entre eles Johannes Lehmann, da Cornell University, começaram a explorar a possibilidade de aumentar a fertilidade do solo e armazenar carbono com carvão recém-produzido. Os materiais que eles usaram passaram a ser chamados de "biocarvão" ou carvão vegetal pirogênico ou biochar.

O Biochar, por si só, tem grande potencial como condicionante de substrato para produção de mudas mais vigorosas de carvoeiro, condição recomendável para recuperação de áreas degradadas. (LIMA & SILVA, 2011). Segundo o pesquisador da Embrapa, Novotny (2009), sobre evidências por Ressonância Magnética Nuclear – RMN em TPA's, constatou-se que dependendo da condição de pirólise do carbono, muda-se a composição química e cristalinidade do material.

De acordo com Steiner et al.(2008), Hagemann et al. (2017) e Hussain et al.(2016) o Carbono Pirogênico (CPy) pode aumentar a eficiência dos fertilizantes e aumentar a Capacidade de Troca Cátion-iônico(CTC). Vários fatores de produção como matéria-prima, temperatura de pirólise e tempo de residência de carbonização podem ser úteis para produzir biochar com porosidade variável (LIU et al., 2017).

Conforme Lianget al.(2006), os antrosóis da Amazônia brasileira (idades entre 600 e 8700 anos de idade) apresentam altos teores de Black Carbon (BC) derivada de biomassa apresentando maior potencial de capacidade de troca catiônica por unidade C orgânica do que solos adjacentes com baixos conteúdos de BC. Mesmo os fertilizantes químicos não podem manter o rendimento das colheitas em uma terceira estação de crescimento consecutiva, mas essas terras escuras mantiveram sua fertilidade por séculos. Uma cultura plantada em TPA pode produzir um rendimento até quatro vezes maior do que uma plantada no solo a partir de material parental similar (WAYNE, 2012).

Costa et al. (2009) afirma que apesar de haver diferenças em alguns dos atributos químicos e morfológicos entre os horizontes das TPA's e os solos adjacentes, não se observou distinção na mineralogia da fração argila e em alguns dos aspectos químicos entre os referidos solos, o que reforça a ideia de que se tratam de solos originados a partir da mesma matriz mineral, sendo as TPA's são produtos de ações antrópicas sobre solos pré-existentes.

Apesar de estudos afirmarem que o principal motivo da alta estabilidade em TPA é a recalcitrância química da matéria orgânica (MO) proveniente do CPy, é válido citar estudo de Lehmann & Joseph (2009) quanto ao papel de componentes bióticos na formação de TPA,

sendo essencial para fertilidade desse solo, mas atualmente não é possível extrair uma população microbiana especial, que pode ser usada para recriar a TPA.

No Brasil, instituições como a Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Universidade Federal do Pará - UFPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e Museu de Pesquisa Emílio Goeldi (MPEG), dentre outras, investem bastante para entender este solo essencialmente amazônico.

Teixeira et al.(2009) e Cunha et al. (2009) concordam que a possibilidade de entender os mecanismos de gênese e da estabilidade da TPA, além de replicar estas áreas, mantendo suas boas qualidades químicas (elevada fertilidade e elevados estoques de carbono), poderá aumentar o tempo de uso das terras e reduzir o desmatamento, o que representaria um modelo importante para o estudo de alternativas práticas de gestão do solo para o manejo sustentável nos trópicos úmidos. Porém, Lehmann et al.(2007) afirma que esses agregados de organo-argila ou carvão-solo formados em TPA são estruturalmente muito complexos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos de interações termoquímica de biocarvões com minerais comuns em solos e caracterizar os materiais produzidos em termos de suas propriedades químicas e físico-químicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Obter biocarvões das folhas de Cacau, Canela, Cajú e Ipê;
- ii. Investigar as principais reações ocorridas durante os processos de queima dos materiais de partida;
- iii. Avaliar as alterações dos agregados em relação às do latossolo de partida;
- iv. Estimar o grau de aromaticidade nas frações estáveis dos produtos de interações;
- v. Indicar os efeitos de interações entre biocarvões com latossolo, a partir de registros micromorfológicos, acompanhados de microanálise e outros registros indicadores de variações de cristalinidade, desordem cristalóquímica e grupos funcionais orgânicos.

3. JUSTIFICATIVA

O biochar é um dos produtos mais usados pela sua alta capacidade de adsorção. Segundo Costa et al. (2012) e Madariet al. (2009), esse material desempenha importante papel nos processos de sorção e desorção de micronutrientes (cálcio + magnésio, saturação por bases) no solo, exemplo disso são solo TPA, o qual a adsorção se dá tanto pela presença de partículas de argila, quanto de matéria orgânica.

De acordo com Hussain et al. (2016), o biochar melhora o pH do solo, CTC, porosidade, retenção de nutrientes e agregação de solo. Essas mudanças nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo contribuem para a redução da lixiviação de nutrientes e melhora da fertilidade do solo, aprimorando a produtividade das culturas em uma variedade de solos em condições ambientais, resultando em emissões reduzidas de gases de efeito estufa do fabrico de fertilizantes.

Biocarvões produzidos a partir de vegetais pirolizados interagem com minerais comuns em solos, formando agregados orgânicos, conforme tem sido identificado em solos de alta fertilidade como terra preta arqueológica (TPA), sendo estes agregados presentes nas TPAs, considerados o principal fator responsável pelo controle de nutrientes e estabilidade da matéria orgânica dos solos (BRODOWSKI et al., 2006; CHIA et al., 2011; MORAES et al., 2015).

O desenvolvimento de fertilizantes à base de biochar pode ser uma boa solução. Assim, a obtenção e caracterização de agregados, a partir de interações de biocarvões com minerais comuns em solos são de grande importância nas avaliações sobre os efeitos benéficos, que podem potencializar os índices de fertilidade dos solos.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. BIOCHAR

Os Biochar's são resíduos biológicos queimados sob baixas condições de oxigênio, resultando em um material rico em carbono poroso e de baixa densidade (Beesley et al., 2011).

O biochar pode persistir em solos em grandes escalas de tempo, porém mudanças nas propriedades de adsorção do referido material durante o envelhecimento no solo devem ser levadas em consideração ao planejar seu uso na agricultura e para fins de remediação do solo (ZHELEZOVA, 2017).

A interação de biochar com espécies de nitrogênio mineral e orgânico, especificamente com nitrato, foi recentemente sugerido como um mecanismo chave da promoção do crescimento de plantas (HAGEMANN et al, 2017). Além disso, a adição de biochars ajuda o solo a reter mais água, melhorando assim o balanço hídrico, resultando em melhor disponibilidade de nutrientes (HUSSAIN et al., 2016).

De acordo com Hussain et al. (2016) a prática de aplicação de biochar tem melhorado os solos em uma gama de serviços ecossistêmicos, como redução de erosão do solo, maior diversidade de espécies e saúde do ecossistema, além de estimular e influenciar fortemente a composição e a abundância da comunidade microbiana do solo, podendo, portanto, ser usado na recuperação de terras degradadas, ajudar a modular o ciclo de nutrientes e consumo de CO₂, resultando em emissões reduzidas de gases de efeito estufa do fabrico de fertilizantes.

O aquecimento da matéria orgânica do solo resulta em um aumento considerável da aromaticidade do material remanescente, em detrimento dos grupos carboxílicos e estruturas alifáticas (ALMENDROS et al., 1992). A oxidação destes materiais produziria compostos húmicos carboxilados altamente aromáticos (HAUMAIER; ZECH, 1995).

O desenvolvimento de fertilizantes à base de biochar pode ser uma boa solução, mas podem ser tóxicos em sua produção devido à presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA's) que representam uma família de mais de 100 compostos orgânicos aromáticos com diferentes graus de hidrofobicidade, motivo pela qual são altamente absorvidos pelo organismo por todas as vias de exposição (inalação, exposição oral e dérmica). São produzidas através da pirólise de ligninas e celulose em matérias-primas de biochar (CARUSO & ALABURDA, 2008; CHEN et al. 2015; POPPI, 2000)

De acordo com o grau de hidrofobicidade dos HPA's presentes nos solos torna-se possível prever a ocorrência de contaminação do lençol freático e também nos seres vivos (POPPI, 2000).

A disponibilidade da fonte de matéria-prima, as condições e temperatura de pirólise, tipo de solo alvo e as circunstâncias influenciam fortemente os potenciais benéficos da aplicação de biochar e devem ser consideradas ao selecionar um biochar para um determinado tipo de solo em locais variáveis (HUSSAIN et al., 2016). Até mesmo o tamanho de partícula do biochar afeta o armazenamento de água do solo através da alteração do espaço dos poros entre as partículas (interporos) e pela adição de poros que são parte do biochar (intraporos) (LIU et al., 2017).

4.2. TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA - TPA

Historicamente, sua formação se deu ao longo do tempo, onde as aldeias carbonizavam uma mistura de cerâmicas, restos vegetais, ossos de animais e outros resíduos orgânicos incorporados ao solo para formação de TPA, segundo pesquisadores da Embrapa. Essa denominação se deu porque se pensava que os índios transformaram esse solo intencionalmente para cultivo (Glaser, 2012).

Conforme Costa et al. (1999), a TPA exibe uma assinatura geoquímica P-Mg-Ca-Sr-Ba-Cl-Mn-Zn-Cu, como anormalmente baixa, relacionada à atividade antropogênicos. Mg-P representa uma contribuição a partir de alimentos descartados de origem animal. Mn-Zn-Cu é de outros alimentos e implementos feitos de materiais (palmeiras, árvores, frutas, etc.) - estes assim também se relacionam com o alto teor de matéria orgânica; Ca-Sr-Ba-Cl correlaciona-se com acumulações de cascas e alimentos para animais. P_2O_5 -MgO, alimento de origem animal; Mn-Cu-Zn, alimento (matéria vegetal) e implementa para uso diário; CaO-Sr-Ba, conchas (por comida).

A distribuição geográfica de sítios arqueológicos e as TPA's na região amazônica coincidentes, Brasileira e não brasileira (Perú, Venezuela e Colômbia), levam a uma visualização de registros de cultivo (Agricultura e Horticultura) da antiga ocupação humana. Na Figura 1 há uma distribuição de pontos pretos correspondente a um quintal de cada cultivo familiar, antigamente e atualmente.



Figura 1: Distribuição geográfica dos principais sítios arqueológicos identificados na Amazônia.
Fonte Adaptada: Costa et al. (2009) e TV BRASIL EBC (2016).

Os sítios de Terras Pretas em sua maioria ocorrem sobre latossolos (oxisols) e argissolos (ultisols), que são profundos e muito profundos, bem drenados, de textura variando de média a muito argilosa e arenosa/média a argilosa/muito argilosa, de baixa reserva de nutrientes essenciais às plantas e situados fora do alcance das enchentes periódicas dos cursos d'água, na denominada “terra firme”, na Região Amazônica (Silvia et al, 1970; Kern,1997; Rodrigues et al, 1991 e 2002).

As variações dimensionais são atribuídas ao tempo de ocupação ou densidade populacional do homem pré-histórico. Esses grupos tinham sua subsistência baseada no cultivo de grãos e raízes,complementado com caça, pesca e coleta, o que assegurava uma permanência mais prolongada no local (Simões, 1972; Simões, 1982).

Vários pontos de sítios arqueológicos já foram analisados, como Manaus, Tocantins, Altamira, Bragança e Ilha de Terra na região de Caxiuana, onde segue aproximadamente o mesmo perfil quanto a teores de carvão pirogênico, mostrada na figura 2.

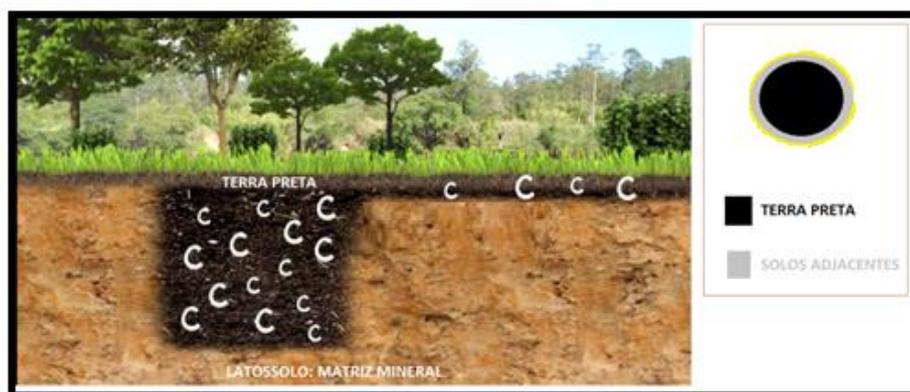


Figura 2: Resumo esquemático TPA e solos adjacentes, perfil e vista superior de distribuição de C.
Fonte Adaptada: TV NOVA AMAZÔNIA

A coloração escura deve-se principalmente à presença de material orgânico decomposto, em parte na forma de carvão residual de fogueiras domésticas e da queima da vegetação para uso agrícola do solo (Kernet *al.*, 2010).

A alta fertilidade dos solos TPA, além de estabilidade de seus nutrientes, levou ao desenvolvimento de vários produtos químicos de diferentes tipos e pesquisa geoquímica incluindo a definição de padrões de assentamento pré-histórico, estudo de gênese de solos antrópicos, estudo de fertilidade do solo, determinação e comportamento da matéria orgânica e a ciclagem de nutrientes em solos tropicais (MORAES, 2014).

A matéria orgânica de TPA é mais estável e mais rica em compostos organometálicos na Amazônia que os Latossolos (PABST, 1992). Em solos TPA, a fração silte contribui com elevada concentração de carbono pirogênico (GLASER *et al.*, 2000), mas não é claro como CPy muito antigo interage na superfície com a matéria mineral dos solos (CHIA *et al.*, 2011).

De acordo com Glaser e Birk (2012), as mais prováveis fontes de nutrientes em TPA, podem ser: Biomassa de plantas, ossos de mamíferos, espinhas de peixe, cinzas, biochar e excrementos humanos. Um dos mecanismos mais discutidos na estabilização do carbono das TPA's é pelo uso do fogo, que promoveu a conversão de parte de biomassa orgânica em formas recalcitrantes (LIANG *et al.*, 2006).

4.3. CARBONO PIROGÊNICO

A gênese do CPy em matéria orgânica (MO) altamente estável tem sido atribuída a transformação química e bioquímica dos resíduos carbonizados resultantes da queima da biomassa natural ou induzida. A oxidação parcial das unidades periféricas aromáticas de resíduos de CPy transforma-se em ácidos das unidades periféricas aromáticas de resíduos de CPye aos substituintes ácidos (carboxil) (GLASER *et al.*, 2001; KRAMER; KUJAWINSKI; HATCHER., 2004; MASIELLO, 2004; NOVOTNY *et al.*, 2006).

Cope e Chaloner (1980) consideram que a combustão de materiais derivados de plantas levava à formação de duas amplas categorias, o carvão e o carbono pirogênico, sendo que o carvão seria formado a temperaturas superiores a 600°C e o carbono pirogênico a temperaturas inferiores a 600°C.

A característica comum que define a biomassa alterada pelo fogo é a presença de estruturas condensadas (fundidas) de anel aromático (PRESTON; SCHMIDT, 2006). A temperatura de queima influencia diretamente na proporção oxigênio carbono, pois acima de 350°C e abaixo de 600°C ocorre a produção de carbono condensado e com maior aromaticidade. Convencionalmente, o carbono alifático total aumenta em materiais formados

a baixa temperatura de queima, já em temperaturas de queimas maiores obtêm-se razões Oc/C menores (LIANG et al., 2006).

Em queimadas naturais, parte da fração do ácido fúlvico pode ser transformada em ácidos húmicos, por sua vez parte da fração de ácido húmico pode ser transformada em humina. Entradas adicionais de materiais de lignina alcalina-solúveis, herdadas da combustão incompleta da biomassa, em adição a compostos neoformados através da condensação de aminoaçucres, contribuem para insolubilidade dos ácidos húmicos formados a partir dos ácidos fúlvicos (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004).

Assim, o carbono pirogênico é definido como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), que em ambiente fortemente oxidante podem ser oxidados em ácidos benzenopolicarboxílicos, representados de forma abreviada como ABPC (GLASER, 1998; BRODOWSKI et al., 2005a). Logo, todo CPy é caracterizado por grupamentos de anéis aromáticos fundidos, porém variando em tamanho e presença de outros elementos (N,O) e grupos funcionais (PRESTON, SCHMIDT, 2006).

A oxidação parcial das unidades aromáticas periféricas produz grupos carboxílicos diretamente ligados a estruturas aromáticas recalcitrantes (BIRD et al., 1999, GLASER et al., 2001; MASIELLO, 2004; NOVOTNY et al., 2009; SCHMIDT et al., 1999). A simples repetição de ligações C-C com orbital híbrido sp^2 produz hexágonos planares de átomos de carbono, como o benzeno, antraceno, ovaleno, etc. (BÉGUIN e FRACKOWIAK, 2010).

A matéria prima mineral normalmente se decompõe rapidamente em condições climáticas tropicais, mas o carbono pirogênico é resistente e aumenta o nutriente ao longo prazo (ARAÚJO et al., 2015). Estudos experimentais recentes demonstram que a decomposição do CPy é baixa, mesmo em biomassa microbiana, pois os microorganismos presentes no solo preferem degradar outras formas de carbono (KUZIAKOV; BOGOMOLOVA; CLASER, 2014).

4.4. MICROAGREGADOS

O CPy tem influência na estabilidade de compostos da matéria orgânica dos solos na formação de microagregados (MORAES, 2014). A estrutura do carbono pirogênico pode ser protegida da oxidação, em solos tropicais e temperados, por exemplo, quando existem associações organominerais envolvidas (GLASER et al., 2000; BRODOWSKI et al., 2005a; BRODOWSKI et al., 2006).

Supõe-se que a formação de interações minerais com CPy ocorre ao longo de múltiplos estágios. Primeiro, os aluminossilicatos e água (enriquecida em minerais

dissolvidos e compostos orgânicos) preenchem os poros de CPy e reagem com as superfícies que têm concentrações de grupos funcionais ácidos e básicos, radicais, defeitos e matéria mineral. Estas partículas minerais em nanoescala irão reagir quimicamente e eletroquimicamente com as superfícies de CPy para formar compostos organominerais complexos (JOSEPH et al., 2010; CHIA et al., 2011).

Há uma considerável porosidade em nanoescala na interface entre a região da base de carbono e as fases minerais diferentes. Também é aparente que TiO_x e as nanopartículas de SiO_x são possivelmente ligadas às regiões na base de carbono, na argila e na fase enriquecida com ferro. Isto indica, que as reações redox desempenham um papel importante na formação destes agregados organominerais (CHIA et al., 2011). Os óxidos de Fe e Al e a caulinita são excelentes absorventes para substâncias húmicas, matéria natural e matéria orgânica dissolvida (DICK et al., 2000, 2005; KAISER; ZECH, 2000).

Tecido vegetal morto e microrganismos podem ser adsorvidos nas superfícies do CPy e de argilas (AMONETTE, JOSEPH, 2009). Grupos funcionais superficiais do CPy ou da matéria orgânica do solo adsorvida podem reagir com argilas cauliníticas, que são comuns em solos altamente intemperizados, através da formação de pontes de hidrogênio e interações dipolo nas camadas de silicato (CHIA et al., 2011).

Mason (1963) atribuiu o processo de formação de agregados à quelação dos íons metálicos pelas moléculas orgânicas complexas, dada a capacidade considerável do húmus de adsorver uma variedade de cátions existentes em solução e de retê-los em uma combinação estável. Os microagregados formados via matéria orgânica e interações minerais são considerados os repositórios da maioria dos reservatórios de carbono estáveis nos solos (CHIA et al., 2011).

Dada a sua natureza porosa e de alta afinidade com a matéria orgânica natural pode-se supor que CPy seqüestra a matéria orgânica do solo (não pirogênica) dentro de sua rede de poros, protegendo-a da degradação tanto por enzimas produzidas pela atividade microbiana quanto por oxidantes abióticos (ZIMMERMAN; GAO; AHN, 2001).

Como a análise de alta resolução espacial não foi realizada sobre materiais, ainda há considerável incerteza quanto aos mecanismos de interação entre CPy e matéria mineral (LEHMANN, SOLOMON, 2010).

4.5 METODOS ESPECTROANÁLITICOS APLICADOS À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NO ESTADO SÓLIDO

4.5.1. Técnica de Análise Térmica

Convencionalmente a análise térmica tem sido empregada como ferramenta de pesquisa e desenvolvimento, nos campos do controle de materiais, qualidade e de processo (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). A mesma abrange áreas como alimentícia, catálise, cerâmica, polímeros, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, dentre outras (BROWN, 1988).

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que envolvem a medição de mudanças nas propriedades físicas ou químicas de substâncias ou materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade; de voláteis; de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, dentre outros (BROWN, 1988).

Dentre as 5 técnicas de termoanálises mais utilizadas atualmente estão a termogravimetria (TG)/termogravimetria derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

Segundo Cienfuegos e Vaitsman (2000), a termogravimetria confere ao analista a possibilidade de proceder determinações quantitativas utilizando reações térmicas que são acompanhadas de variações de massa. Já a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual define a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência, sendo medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Um aparelho de TG/DTA é um dos únicos aparelhos de análise térmica capaz de realizar análise por TG e ao mesmo tempo de DTA. O mesmo apresenta como peças principais: uma balança de precisão, cadinhos feitos de material inerte, forno, termopares e um sistema de passagem de gás (comumente chamado de purga). A amostra em questão é inserida em um cadinho até uma massa aceitável (entre 50-75% do volume do cadinho) e levada ao forno em um suporte ligado à balança. A temperatura é programada para variar no tempo segundo critérios pré-definidos, enquanto a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo e gera outra curva de transformação de fases de cada perda de massa existente.

4.5.2. Espectroscopia por Difração de Raios X

Segundo Brandão et al. (2012), os raios X podem ser produzidos quando um átomo excitado (ou um íon) relaxa, isto é, o elétron realiza um salto quântico para uma orbital de menor energia, sendo essa diferença energética emitida sob forma de radiação denominados característicos, pois o comprimento de onda é específico e, portanto característico do átomo que o emitiu.

O método de difração baseia-se na interação de ondas na frequência de raios X com os planos de repetição sistemática do retículo cristalino das substâncias sólidas cristalinas (BARBOSA et al., 2010). De acordo com Teixeira et al. (2009), a identificação de um material desconhecido é feita comparando-se o padrão da amostra com padrões disponíveis em banco de dados.

O instrumento onde as amostras são analisadas é denominado difratômetro de raios-X (DRX) e nele são gerados os difratogramas, que consistem de registros da intensidade de raios difratados *versus* o dobro do ângulo de difração - 2θ (BRANDÃO et al., 2012). As vantagens da técnica de DRX é que o difratogramas apresentam um grande número de picos, o que facilita a identificação, principalmente no caso de misturas, onde pode haver superposição de alguns picos, mas nunca de todos (SANTOS, 1989).

A principal técnica qualitativa usada na DRX é denominada método do pó, no qual a amostra é pulverizada menor que $38\ \mu\text{m}$ (preferencialmente com tamanhos de partículas entre $5\ \mu\text{m}$ e $20\ \mu\text{m}$) (BRANDÃO et al., 2012).

4.5.3. Espectroscopia por Absorção Molecular com Transformada de FOURIER/ FTIR

Conforme Harris (2005), a espectroscopia no IV é um tipo de espectroscopia de absorção, que usa a região do IV-próximo do espectro eletromagnético da luz visível. A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, está situada entre 4000 e $400\ \text{cm}^{-1}$. A região do infravermelho (IV) estende-se dos 3×10^{11} Hz até aproximadamente os 4×10^{14} Hz e é subdividida em três regiões: o IV- próximo (i.e., próximo da luz visível: $780 - 2500\ \text{nm}$), o IV- intermédio ($2500 - 50000\ \text{nm}$) e o IV- longínquo ($50000\ \text{nm} - 1\ \text{mm}$).

Skoog (1998) afirma que as ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de

energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro.

De acordo com Ingle (1988), a espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. Assim, é possível supor alguns grupamentos funcionais através de alguns intervalos de bandas em gráfico FTIR (Tabela 1)

Tabela 1 - Principais bandas de compostos orgânicos obtidas e suas atribuições químicas em análises FTIR.

BANDAS (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
3700 – 3420	O-H Estiramento
3600 – 3200	O-H Alcoóis
3077-3030	Estiramento de C-H de aromáticos
2960 – 2850	O-H Metil e grupos metilenos
1600 – 1500	C=C Aromáticos
1500 – 1400	C=C Aromáticos
1050 - 950	Estiramento de C–O de estruturas polissacarídicas e estiramento de Si–O (impurezas do tipo silicato)
910 - 670	Deformação no plano e fora do plano de C–H

Região de absorção de núcleos aromáticos também aparece no intervalo 900–650 cm⁻¹. Bandas fortes nesta região indicam a presença da vibração angular fora do plano de C–H de aromáticos. A confirmação do anel aromático é feita na região de 1600–1500 cm⁻¹, através da banda de absorção da ligação C=C do anel, de acordo com Reev (1994).

4.5.4. Espectroscopia por Espalhamento Raman

Conforme Harris (2005), o Raman é uma técnica relacionada com a luz espalhada pelas moléculas quando estas executam rotações ou vibrações. Ao incidir luz monocromática sobre o sistema molecular, uma parte da luz passa sem ser afetada e uma pequena parte (0.1%) da luz é espalhada em todas as direções.

A diferença entre o Raman e o Infravermelho, segundo Ingle (1988), a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e espalhamento Raman serem uma técnica de espectroscopia vibracional. Conforme Skoog (1998), a diferença entre elas reside na natureza do fenômeno físico envolvido, absorção ou espalhamento.

Segundo Padilha et al. (2017), a técnica analítica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Com recursos de microfocalização, as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. De acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização dos materiais carbonosos se faz necessária, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural.

Ainda conforme Padilha et al. (2017), os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem seus picos característicos de 1ª ordem na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho. Para os materiais grafíticos, essa região é referente às bandas D e G, onde a banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é atribuída às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias e as banda D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600-1630 cm^{-1}), devido aos modos de respiração dos átomos sp^2 nos anéis.

4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura combinada à Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial de 1 kV a 30 kV, no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional. Esses feixes são de pequeno diâmetro (5 nm) para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID *et al.*, 2007).

Segundo Brandão *et al.* (2012), contudo, os materiais dielétricos, como a maioria dos minerais e substâncias cerâmicas, precisam ser transformados em condutores (o que é possível fazer artificialmente) para dissipação da carga elétrica e do calor introduzido pela exposição ao feixe de elétrons. Assim, películas delgadas condutoras devem ser depositadas na superfície dessas amostras a fim de que o processo seja executado. Essas películas podem ser de dois tipos:

- 1) Metálicas (Au, Au-Pd, Al), a chamada metalização, que geralmente favorece muito as imagens do microscópio eletrônico de varredura;
- 2) Película de carbono com efeito inverso, com em relação a imagens e microanálise.

Segundo Maliska (2011), o microscópio eletrônico de varredura tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons.

Informações morfológicas e composicionais são obtidas pelo uso desses detectores, que podem ser: 1) detectores de elétrons secundários; 2) detectores de elétrons retroespalhados; 3) detectores de espectros de energia dispersiva (TEIXEIRA *et al.*, 2009).

1) Nos detectores de elétrons secundários os elétrons secundários - revela detalhes morfológicos da amostra.

2) Nos detectores de elétrons retroespalhados, o retroespalhamento de elétrons - revela variações na composição química da amostra se apresentam como variações de tonalidade na imagem.

3) Nos detectores de espectros de energia dispersiva - permite identificar os elementos químicos presentes na amostra, gerando análises químicas qualitativas ou semiquantitativas.

As análises de MEV permitem observar as formas e dimensões dos grãos de carbono pirogênico, investigar as características superficiais e o mapeamento elementar por EDS é usado para registrar a composição elementar bi-dimensional da superfície de uma sessão da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007), permitindo calcular a razão O/C preponderante na diferenciação entre a faixa correspondente ao carbono pirogênico (MORAES, 2014).

4.5.5.1. Estimativa do grau de aromaticidade

Sabe-se que a exata composição química e estrutural é dependente da combinação da matéria-prima e das condições de pirólise (VERHEIJEN *et al.*, 2009). Em áreas selecionadas de relictos das biomassas de origem dos biocarvões e nos materiais produzidos por interações dos biocarvões com solo geralmente são efetuadas microanálise elementar para oxigênio, carbono e metais, a fim de fazer uma estimativa do grau de aromaticidade na fração estável dos materiais de interações, sendo esta estimativa efetuada a partir de cálculos, da razão

atômica a partir de dados de EDS, usando equação indicada por Brodowski et al. (2005) e calculando preliminarmente os valores médios das concentrações dos elementos obtidos por EDS e depois substituir na equação:

Grau de aromaticidade define-se como o oxigênio ligado a carbono dividido pelo valor médio da concentração de carbono obtido a partir de análises em varreduras de áreas realizadas para cada amostra, ou seja, $G = O_c/C$, sendo O_c , definido pela equação abaixo:

$$O_c = O [\%] - Na [\%]*0,5 + Mg [\%]*1 + Al [\%]*1,5 + Si [\%]*2 + K [\%]*0,5 + Ca [\%]*1 + Fe [\%]*1,176 + P [\%]*2,5$$

Na equação, os diferentes fatores multiplicadores das concentrações dos elementos indicam a capacidade que cada elemento apresenta na ligação com oxigênio, em outras palavras, a sua valência comum dentro dos principais óxidos da crosta terrestre. No caso do ferro o fator de 1,176 está indicando a razão comum entre o Fe^{2+} (3,3%) e Fe^{3+} (1,8%) (Brodowski et al., 2005). Os fatores são deduzidos a partir das proporções em que os cátions mais freqüentes se ligam nos elementos oxigênio e silício presentes em maior quantidade na crosta da terra (SCHEFFER; SCHACHTSCHABEL, 1992).

5. MATERIAIS DE PARTIDA

5.1. AMOSTRAS DE LATOSSOLOS DE PARTIDA

As amostras dos latossolos de partida foram escolhidas, devido serem solos adjacentes a sítios arqueológicos, como Ilha de Terra –Caxiuanã (coletadas por Gurjão, 2011) e Jabuti- Bragança (coletadas por Sena, 2015), por se tratar da mesma matriz mineral de TPA's e ambos no estado do Pará, cujos ambientes encontram-se principalmente nos cursos d'água.

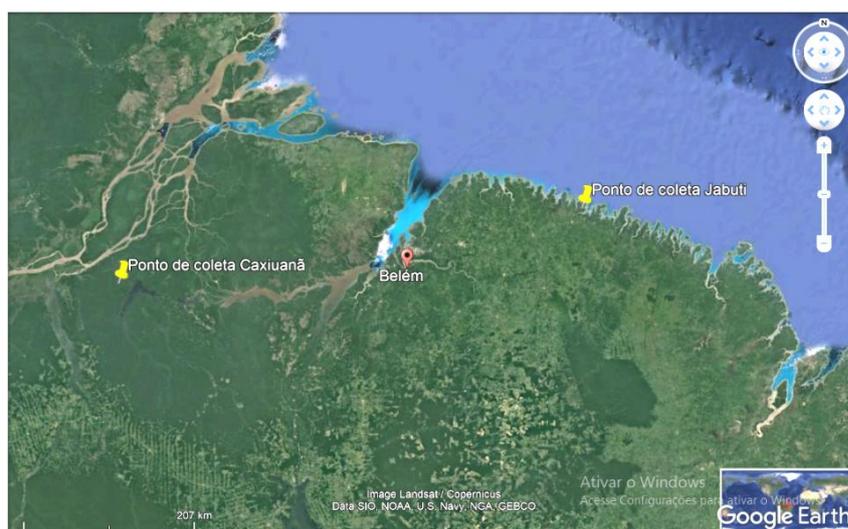


Figura 3: Pontos de coleta segundo dados de GPS.

Fonte: Google Earth

A localização dos pontos de coleta estão expressos na tabela 2.

Tabela 2: Pontos GPS da área de estudo.

Área de coleta do Latossolo	Pontos de GPS
Jabuti	0°55'14,6''S / 046°40'13,1''W
Caxiuanã	1°42'30''S / 51°31'35''W

Segundo da Costa et al. (1999), a geologia e pedologia no entorno de Caxiuanã consiste principalmente de rochas sedimentares cretáceas (Alter do Chão Formação maciço da bacia amazônica), com caulinita, gohetita, anatásio e hematita como minerais principais presentes em sua estrutura. Estudos de Moraes et al. (2015) mostrou que o carbono pirogênico - CPy em TPA de Caxiuanã foi acumulado preferencialmente nos horizontes A1 e A2 devido à queima de madeira para cozimento de alimentos, festas e outras atividades realizadas pelos antigos habitantes da Ilha de Terra. As relações O/C obtidas indicam que as temperaturas de disparo da fonte de biomassa do CPy das partículas estão mais próximas de 600°C (em vez de 350 °C), temperatura esta, consistente com evidências de alterações antropogênicas.

Segundo Sena (2015), Jabuti situa-se em área de planície da península Bragantina, que se encontra sobreposta a rochas sedimentares da Formação Pirabas do grupo Barreiras, de textura predominante arenoso, com menor teor de argila do que a TPA de Jabuti e seus minerais constituintes indicaram majoritariamente quartzo, além de caulinita, mica e anatásio como minerais acessórios na constituição desta área. Atualmente, a paisagem local conta com áreas de inundação, onde predominam manguezais.

5.2. MATERIAL DE PARTIDA NA PRODUÇÃO DE BIOCHAR

Amostras de folhas de 4 tipos de vegetais comuns na Amazônia de usos tradicionais na área medicinal (Canela), ornamental (ipê) e matéria-prima alimentícia (cacau e caju).



Figura 4: Amostras de folhas de 4 tipos de vegetais.

As coletas do Cacau (*Theobromacacao*), Canela (*Cinnamomumverum*) e Caju (*Anacardiumoccidentale*) foram feitas em um quintal de residência do condomínio jardim Itororó, situado aos arredores da fazenda da EMBRAPA, e as folhas de ipê amarelo (*Handroanthusalbus*) do Município de Castanhal.

6. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES

6.1. PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

Usou-se um planejamento estatístico para identificação do número de experimentos a serem realizados com 3 variáveis do processo, temperatura, folhas ou biocarvões e temperatura.

Tabela 3: Planejamento Fatorial do experimento.

PRIMEIRA SIMULAÇÃO			
Ensaio / Amostra	Latossolo (LS)	Biocarvões	Temperaturas
1	Jabuti	-	T400
2	Jabuti	-	T500
3	Jabuti	-	T600
4	Jabuti	Ipê	T400
5	Jabuti	Ipê	T500
6	Jabuti	Ipê	T600
7	Jabuti	Cacau	T400
8	Jabuti	Cacau	T500
9	Jabuti	Cacau	T600
10	Jabuti	Canela	T400
11	Jabuti	Canela	T500
12	Jabuti	Canela	T600
13	Jabuti	Cajú	T400
14	Jabuti	Cajú	T500
15	Jabuti	Cajú	T600
SEGUNDA SIMULAÇÃO			
Ensaio / Amostra	Latossolo (LS)	Folhas	Temperaturas
16	Caxiuanã	Cacau	~T350
17	Caxiuanã	Canela	~ T350
18	Caxiuanã	Cajú	~ T350
19	Caxiuanã	Ipê	~ T350

Assim têm-se: 2 latossolos (Jabuti e Caxiuanã), 4 biocarvões ou folhas (ipê, cacau, caju, canela) e 4 temperaturas (T400, T500, T600 e T350), correspondendo a 19 experimentos, sendo cada um tipo de ensaio realizado em triplicata, ou seja, no total de 57 ensaios.

No planejamento estatístico dos experimentos, enumerados na tabela 3 foram efetuadas duas simulações, sendo a primeira usando latossolo do sitio Jabuti (experimentos 1 a 15), e a segunda, usando latossolo do sitio ilha de terra da região de Caxiuanã.

6.2. MÉTODO DE SIMULAÇÃO DE FORMAÇÃO DE AGREGADOS

6.2.1. Primeira Simulação

A primeira simulação foi realizada com latossolo proveniente do sítio Jabuti. O método ocorreu no Laboratório Multiusuários do Museu Paraense Emílio Goeldi, objetivando a realização da síntese em forno tipo mufla com auxílio da professora Dra. Milena Carvalho de Moraes.

6.2.1.2. Preparação de cadinhos de porcelana usados na síntese termoquímica

Separou-se os cadinhos de porcelana com capacidade de 50 ml e identificou-se cada cadinho após lavados com sabão neutro. A capacidade da mufla da marca Etil Ltda, tipo LEA tinha capacidade de 14 cadinhos.



Figura 5: Preparação dos cadinhos.

As temperaturas ocorreram em 600, 400 e 300 graus de acordo com que ditava cada ensaio, durante 3h contados a partir da estabilização do forno que levava de 30 a 60 minutos. Desligou-se a mufla até que a temperatura decrescesse aproximadamente 100°C, transferiram-se os cadinhos para um dessecador por 1h e 30 minutos com auxílio de um tenaz, depois pesou-se e anotou-se os pesos de cada cadinho.

6.2.1.2. Preparação dos Biocarvões

As folhas foram previamente secas em estufa a 60°C por 3h, completados isso foram queimadas ao meio ambiente com ar natural até a carbonização total.



Figura 6: Preparação dos biocarvões.

Após esfriar, fragmentou-se o biocarvão em gral de Ágata com auxílio de pistilo até a pulverização completa, posteriormente foram separadas porções de 0,6g para a mistura.

6.2.1.3. Mistura homogênea de latossolo + biocarvão

Pesou-se em um frasco 10 g do material de partida e em outro frasco 0,6g de carvão ativado ou biocarvão; misturou-se os materiais e colocou-se no forno por 4h, nas temperaturas de acordo com cada ensaio.

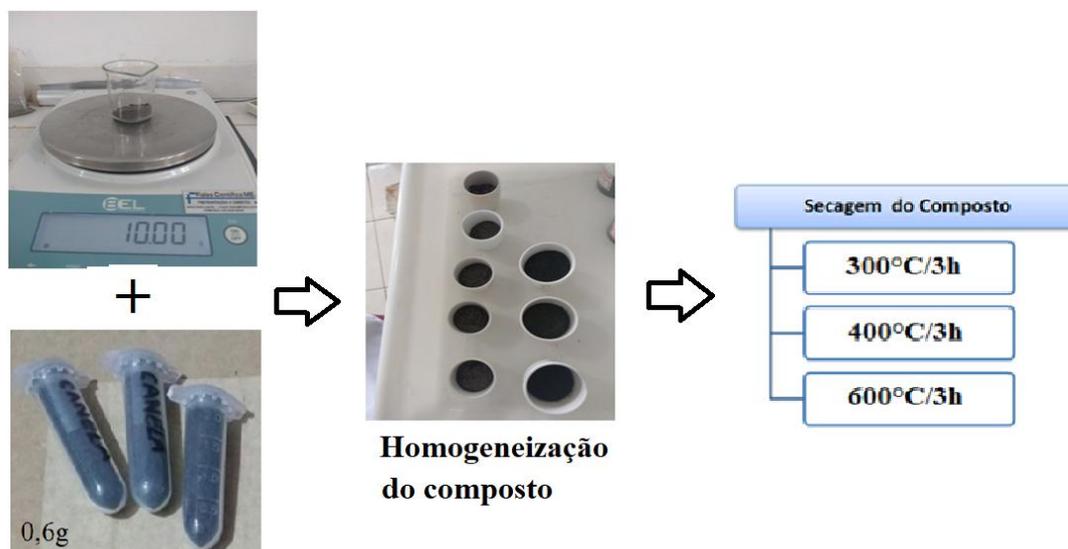


Figura 7: Fluxograma da formação da mistura (1ª Simulação).

Após desligar a mulfla, decrescida a temperatura a 100°C, transferiu os cadinhos para um dessecador por 2h com auxílio de um tenaz, depois pesou o cadinho com os materiais, anotando-se as massas. As triplicatas foram misturadas para obtenção de um material mais homogêneo e representativo para posteriores caracterizações, obtendo as massas aproximadas a 37g. Assim obteve-se um total de 15 amostras.

6.2.2. Segunda Simulação

A segunda simulação ocorreu com latossolo da região de Caxiuanã e foi necessário devido na primeira não terem sido obtidas interações nos materiais planejados.

A metodologia foi realizada de acordo com as condições previstas nas queimadas de pequenas roças de agricultores rurais, que geralmente queimam suas roças no final da colheita, quando as folhas dos vegetais estão bem secas pelo sol, geralmente nos municípios do Pará.

Assim, o procedimento prosseguiu com a secagem das folhas ao ar, depois amassadas com as mãos em quantidade suficiente para preencher uma panela antiaderente (Figura 8).



Figura 8: Etapas de produção dos agregados (2ª Simulação).

Em seguida foi dado o início da pirólise das folhas e ao mesmo tempo uma amostra de fração grosseira de latossolo do horizonte A1 contida em 1/2 colher de sopa [cerca de 6,255g] foi adicionada em toda extensão da bandeja contendo as folhas que estavam sendo pirolizadas.

6.3. MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

No presente estudo foram selecionados os seguintes materiais (amostras) para ensaios produzidos por interações biocarvões/latossolo, correspondentes aos números 16 a 19 (Tabela 3), sendo esta seleção efetuada com base em dados obtidos em análises preliminares por DRX que indicaram ocorrências de Cpy em agregado com latossolo do sitio Ilha de Terra/ Caxiuanã e resultados negativos para Cpy nas investigações realizadas em latossolo do sitio Jabuti, em razão do teor de argila menor, da lixiviação de minerais pela área de inundação e manguezais, com características de bastante intemperismo, dentre outros fatores que podem impedir a interação com o biocarvão.

6.3.1. Preparo das amostras

As folhas e os latossolos foram fragmentadas em graal e pistilo de porcelana e separados 5mg para análises térmicas.



Figura 9. Fragmentação dos materiais in natura para análise térmica.

Como preparo de amostra para as análises de Infravermelho, Raman, DRX e MEV/EDS, foram fragmentadas todas as misturas em gral de Ágata com pistilo e colocadas em tubos empedofs de 2g devidamente identificados.

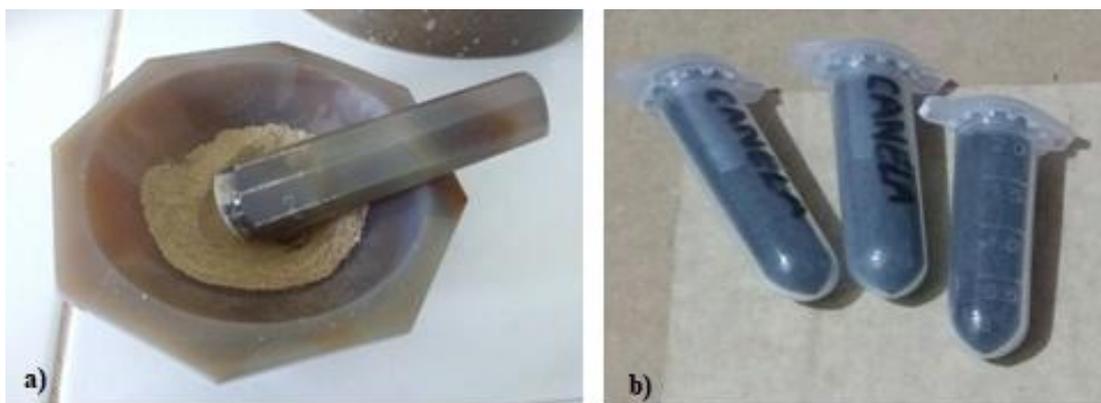


Figura 10. Fragmentação das misturas e colocação em tubos empedofs identificados.

Para análise por DRX foi necessária a repetição da etapa de pulverização com posterior preparação em forma de pastilhas para análise, como mostra na figura 11.



Figura 11: Re-fragmentação de amostra para DRX.

Todas as amostras fragmentadas foram armazenadas em tubos de empedofs com capacidade de 2g e levados para os referidos laboratórios.

6.3.2. Análise físico-química por TG/DTA dos materiais de partida

Esta técnica foi aplicada nas folhas secas ao ar das biomassas de partida, a fim de avaliar as principais transformações termoquímicas dos componentes originais dos vegetais utilizados na obtenção dos biocarvões, especialmente entre os intervalos de temperatura 50° a 120°C, 120 a 450°C e 450°, onde podem ser verificadas perdas de massa devido degradação de celulose e hemicelulose, formando um resíduo carbonáceo, próximo de 450°C, que é lentamente decomposto acima de 1000°C (Oliveira et al., 2017).

Para análises térmicas, todas as amostras, incluindo o latossolo e biocarvão in natura, foram submetidas a um equipamento DTG-60H(Figura 12), do laboratório de análise térmica do Parque de Ciência e tecnologia (PCT).



Figura 12: Equipamento DTG-60H.

As técnicas utilizadas foram Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial, de maneira simultânea. Os parâmetros instrumentais foram: atmosfera de Ar sintético, até 700°C, com razão de aquecimento de 20°C e velocidade de 50°C/min. Os resultados foram salvos em jpeg e plotados em programa Origin pro8.

6.3.3. Caracterização mineralógica por DRX dos materiais de interação

O equipamento utilizado foi difratômetro tipo D8 Advance da Bruker (Figura 13) com geometria Bragg-Brentano e detector Lynx Eye, do laboratório de DRX, do programa de pós-graduação em física (PPGF) - UFPA, utilizando tubo e radiação de Cu ($K\alpha_1=1,540598$

Å), nas condições de 40 kV e 40 mA, com faixa angular (2θ) entre $5-75^\circ$ e filtro $K\beta$ de Níquel, com fenda divergente de 0,6mm e fenda Soller de $2,5^\circ$.



Figura 13: Difratorômetro tipo D8 Advance da Bruker.

Para aquisição dos difratogramas utilizou-se o programa PanAnalytical, indicados para compostos orgânicos (LIMA et al., 2015), com base nas comparações dos padrões DRX das amostras com os dos padrões de referência ICDD do banco de dados e análise de gráfico.

6.3.4. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelhos materiais de interação

Neste trabalho, espectros FTIR foram obtidos, a fim de investigar: vibrações típicas de grupos funcionais componentes orgânicos presentes, conforme indicações dadas por Oliveira et al. (2017), principalmente a presença de grupos funcionais aromáticos, principal componente de CPy. Estudos realizados por Roth, Brodowski-Gustaffson (2012) afirmam que espectros FTIR podem ser utilizados para distinguir Cpy em diferentes graus de aromaticidade.



Figura 14: Espectrômetro FT-IR, modelo VERTEX 70v.

O Espectrômetro FT-IR utilizado foi o modelo VERTEX 70v do laboratório de pós-graduação em física (PPGF) - UFPA (Figura 14), com espectros ATR, na região médio, com número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Os resultados obtidos foram salvos e plotados em programa OriginPro8.

6.3.5. Espectroscopia de Espalhamento Raman dos materiais de interação

Espectros Raman dos materiais resultantes de suas interações foram obtidos a fim de caracterizar os materiais carbonáceos fornecendo as informações sobre grau de desordem da rede cristalina, com ocorrências esperadas de grafites, óxido de grafite e HPA's, que como todos materiais carbonosos podem ser identificados, a partir de bandas D e G, representadas nos intervalos 1324-1346 cm^{-1} e 1490- 1691 cm^{-1} , respectivamente (Mehl et al., 2015; Jezini et al., 2015).

A presença de HPA's é esperada devido os biocarvões serem considerados fontes potenciais, que podem permanecer estáveis quando lançados nos solos, devido à interações com microorganismos ou instáveis, devido processo de mineralização dos solos, envolvendo interações com minerais dos solos (CARUSO & ALABURDA, 2008; CHEN et al. 2015; POPPI, 2000), podem ainda sofrer decomposição parcial e os seus relictos identificados em espectros Raman, conforme demonstrado em estudo de Chanyshv et al (2017), o qual as ocorrências de HPA's foram investigadas com base em dados experimentais envolvendo decomposição de amostras de padrões iCDD referentes ao pireno, naftaleno e a antraceno, sob as mesmas condições de temperatura e pressão.

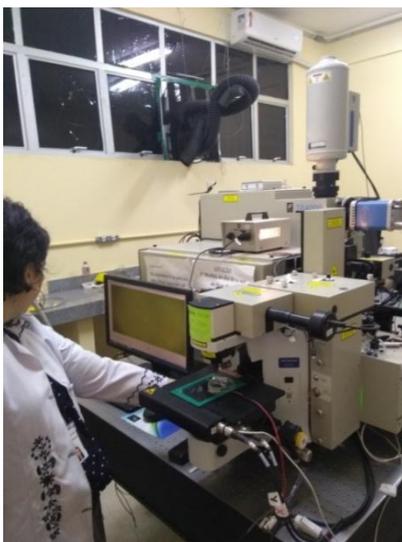


Figura 15: Espectrômetro Micro-Raman Jobin Yvon, modelo T64000.

O Espectrômetro Micro Raman utilizado foi o modelo Micro-Raman Jobin Yvon, modelo T64000 do laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões do Programa de

Pós-Graduação em Física (PPGF) - UFPA (Figura 15). As amostras foram analisadas na forma de pó fino, usando microscopia óptica, intensidade de 300 mW, com duração de 100 segundos, com 4 scans e a exclusão da linha de base entre 100 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} utilizando o software OriginPro 8.

6.3.6. Caracterização química microestrutural por MEV/EDS

Sendo o material deste trabalho não ser do tipo condutor, primeiramente foram colocadas em Stubs para metalização a Ouro com a utilização do metalizador da marca Quorum, modelo Q 150R GS (Figura 16), à vácuo em fita transparente, por 120 segundos do laboratório de Microscopia do IFPA.



Figura 16: Metalizador da marca Quorum, modelo Q 150R GS.

Após a metalização, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 LMU da TESCAN acoplado ao EDS, modelo AZTEC Energy X-Act, marca Oxford, com resolução de 129 eV(Figura 17), para captura de imagens.



Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 LMU .

Os resultados das análises por imagens e gráficos foram salvos em jpeg. Nos materiais aqui investigados, vamos procurar apontar os aspectos morfológicos após interações

termoquímica do produto da 2ª tentativa e também buscar observações de interações de partículas de Cpy com minerais de latossolo, demonstrado nos estudos realizados por Chia et al., 2011 e Moraes et al., 2014.

Para aquisição dos gráficos em EDS utilizou-se o programa Excel da Microsoft Office, para comparação e média dos elementos identificados em cada ponto e na determinação de razões atômicas O/C para estimar o grau de aromaticidade dos compostos orgânicos presentes nos materiais pirolizados.

6.3.6.1. Estimativa do grau de aromaticidade

Foram efetuadas microanálise elementar para O, C, Na, K, Ca, Mg, Fe, P, a fim de fazer uma estimativa do grau de aromaticidade na fração estável dos materiais de interações, o que pode explicar seu alto nível de recalcitrância, sendo esta estimativa efetuada a partir de cálculos, da razão atômica a partir de dados de EDS, usando equação indicada por Brodowski et al. (2005) e calculando preliminarmente os valores médios das concentrações dos elementos obtidos por EDS.

8. RESULTADOS

7.1. CURVAS TG/DTA DAS BIOMASSAS DE PARTIDA

Com base nos dados obtidos a partir de técnicas de análises térmicas (Figuras 18 e 19) é possível observar as variações das formas das curvas DTA, TGA e DTGA de acordo com intervalos de temperatura compreendidos entre $T > 50^{\circ}\text{C}$ a $T < 600^{\circ}\text{C}$, e assim indicar eventos endotérmicos em $T > 28^{\circ}\text{C}$ e $T < 100^{\circ}\text{C}$ corresponde à perda de água de unidade; em $T > 100^{\circ}\text{C}$ e $T < 300^{\circ}\text{C}$ são esperadas ocorrer perdas de água de cristalização de componentes comuns em biomassas. Em $T > 300^{\circ}\text{C}$ são esperadas ocorrer o início de eventos exotérmicos correspondente a reações de decomposição de ligninas, celulose e outros componentes dos vegetais in natura.

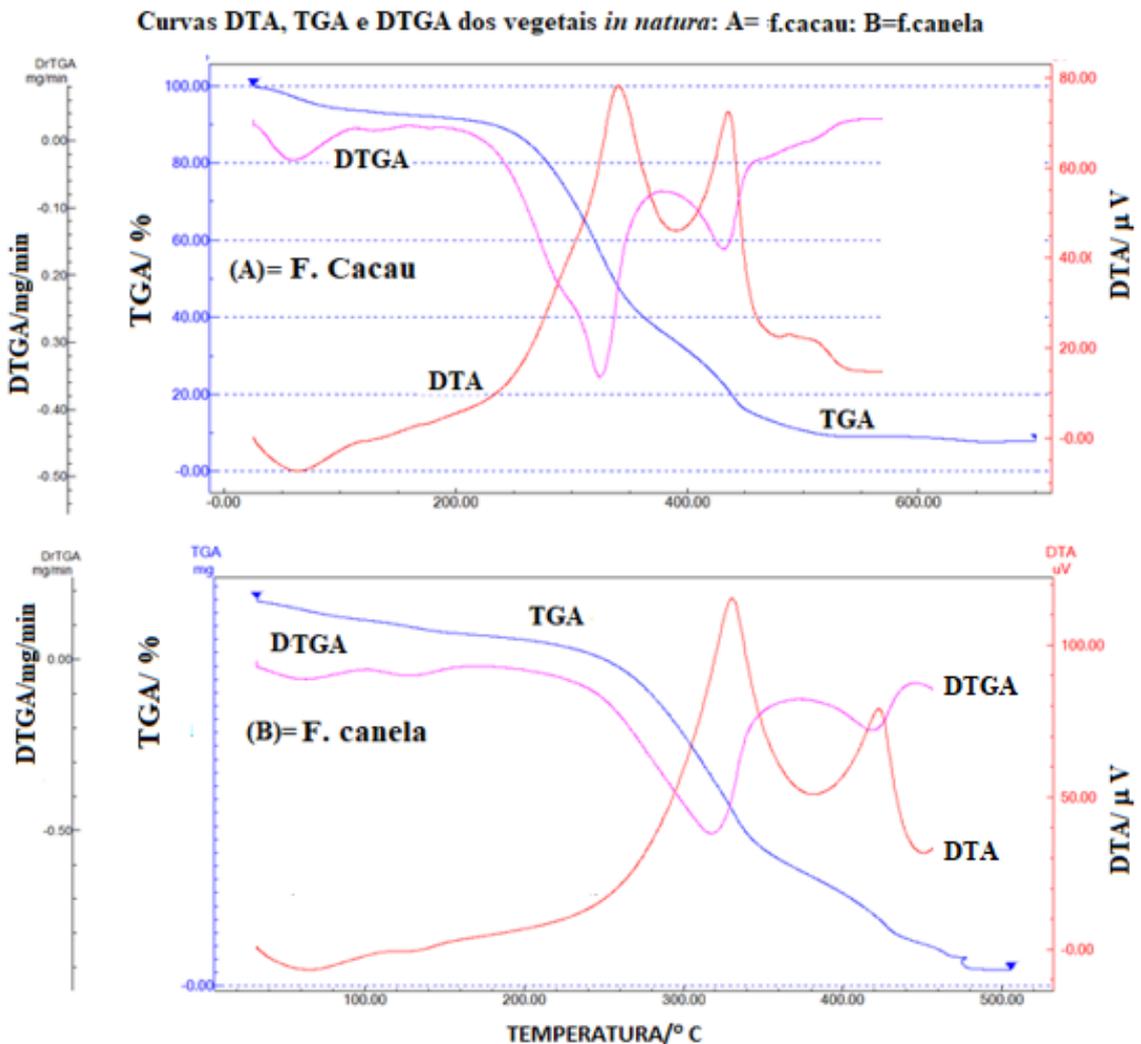


Figura 18 - Dados de análise térmica das folhas in natura de:[A] cacau;[B] canela.

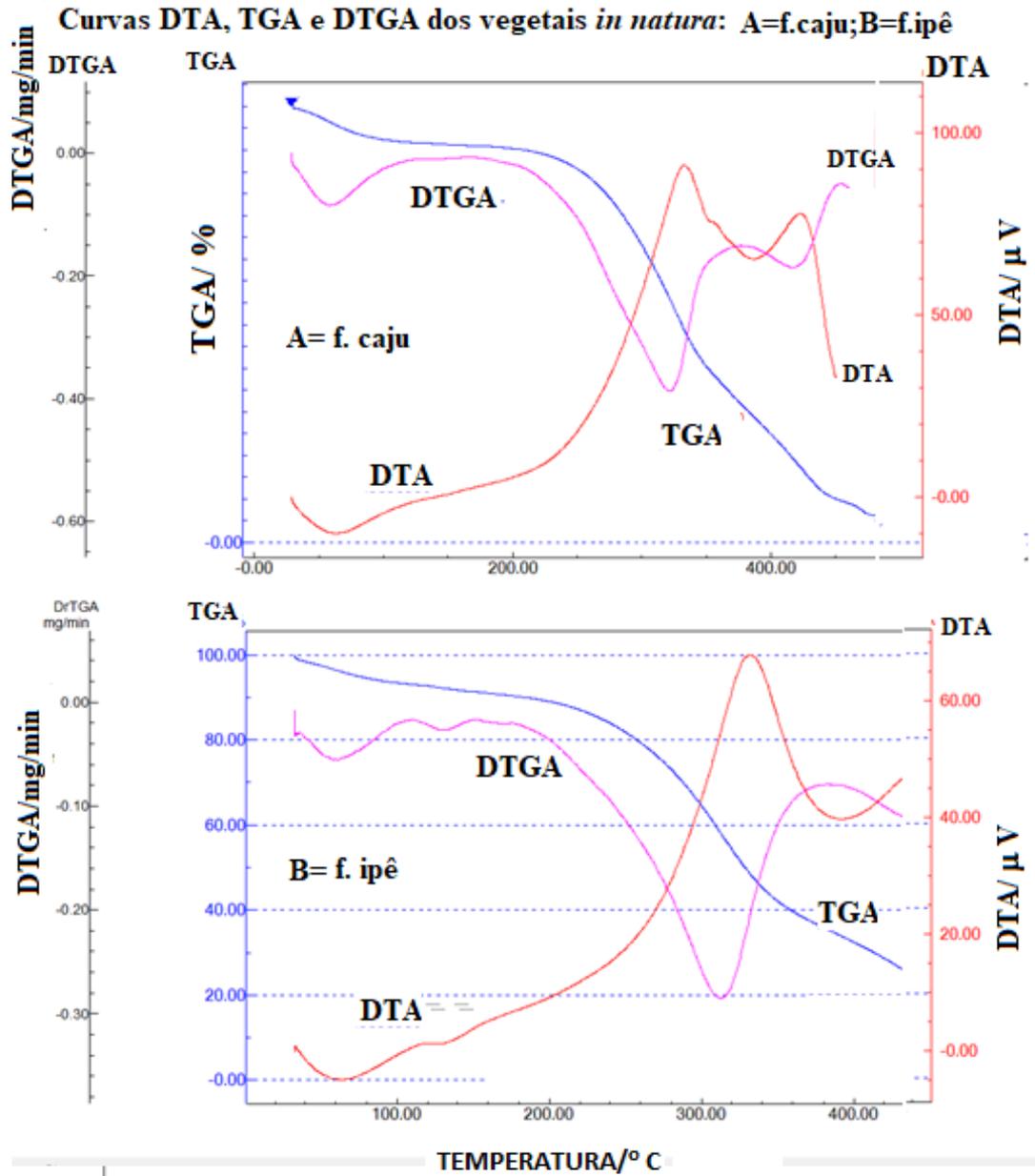


Figura 19 - Dados de análise térmica das folhas *in natura* de:[A] caju;[B] ipê.

Com base nos dados obtidos a partir de técnicas de análises térmicas (Figuras 20) é possível observar as variações das formas das curvas DTA, TGA e DTGA de acordo com intervalos de temperatura compreendidos entre $T > 50^{\circ}\text{C}$ a $T < 600^{\circ}\text{C}$, e assim indicar eventos endotérmicos em $T > 28^{\circ}\text{C}$ e $T < 100^{\circ}\text{C}$ corresponde à perda de água de unidade; em $T > 300^{\circ}\text{C}$ e $T < 350^{\circ}\text{C}$ são esperadas ocorrer perdas de componentes orgânicos. Em $500^{\circ}\text{C} > T > 400^{\circ}\text{C}$ são esperadas ocorrer o início de eventos exotérmicos correspondente à perda de decomposição da caulinita e à temperaturas de 573°C reações de recristalização do quartzo α a quartzo β .

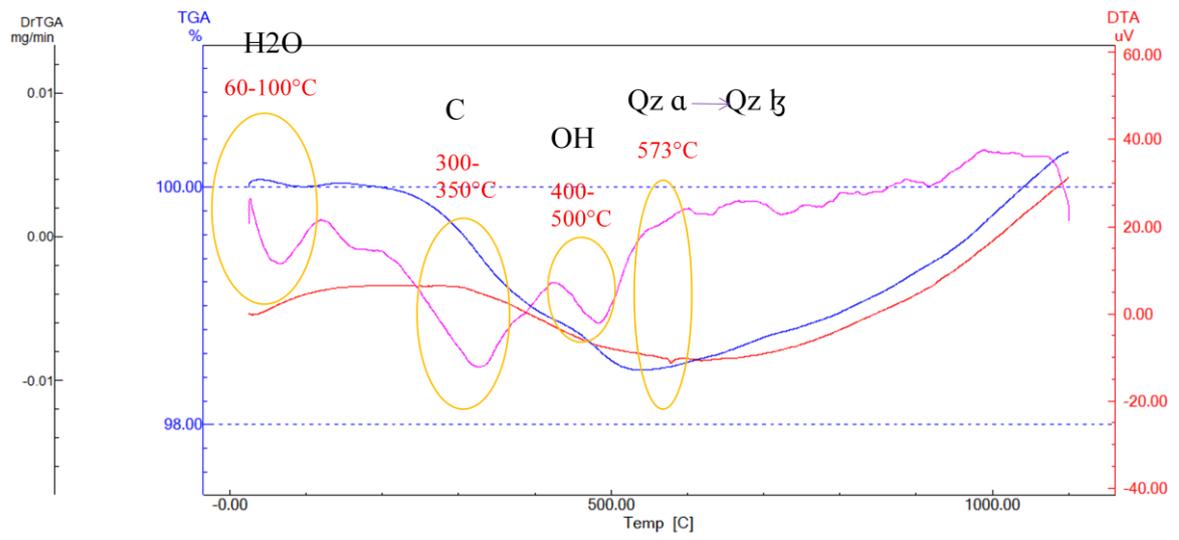


Figura 20 - Curvas Térmicas do latossolo Caxiuanã

7.2. DIFRATOGRAMAS DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES

A figura 21 mostra o padrão DRX referentes à amostra de latossolo de partida, comparado com o padrão de quartzo com código indicado pela base de dados do software X Pert High Score Pan Analytical.

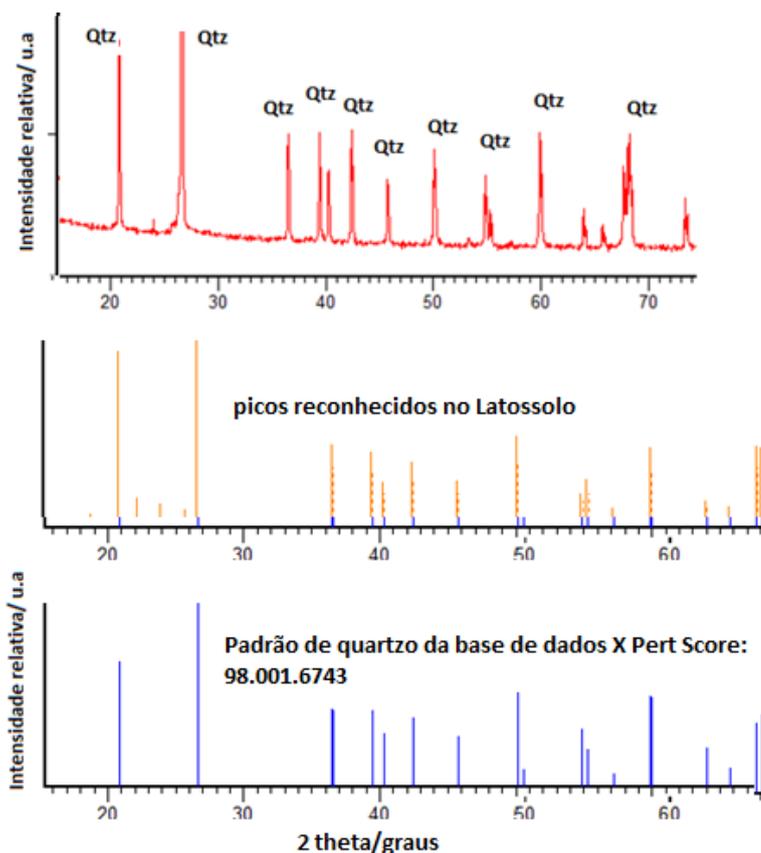


Figura 21 - Padrão DRX da amostra de latossolo comparado com o de referência do quartzo.

Nas figuras 22 a 25 são ilustrados os padrões DRX para os materiais de interações enumeradas entre 16 a 19 (ver tabela 3), onde são esperadas identificações das fases cristalinas nos agregados orgânicos formados nas interações de cada tipo de biocarvão com o latossolo Caxiuanã. Assim, foram identificados:

(i) Picos característicos de grafites cristalinas (hexagonal e romboédrica) e grafite turbostrática (originada das desordens das fases cristalinas hexagonal e romboédrica), conforme estudos realizados sobre DRX de grafite natural submetida a tratamentos mecânicos e térmicos por Casagrande et al., (2002); Mehl et al., (2014);Vieira et al., (2017),que indicam as seguintes posições 2θ para as fases de compostos orgânicos também identificadas neste estudo:

- a. *Grafite hexagonal*: caracterizado por seus picos mais intensos na ordem em $2\theta=26^\circ$, reflexão (002); 43° , reflexão (100); $44,5^\circ$, reflexão (101) e indicador da organização cristalina da fase hexagonal;
- b. *Grafite romboédrica*: caracterizado pelos picos indicadores da organização cristalina romboédrica em $2\theta=42^\circ$, reflexão (100), $2\theta=47^\circ$, reflexão (101);
- c. *Grafite turbostrática*: produzida pela desordem da fase cristalina hexagonal (002), $2\theta=28-30^\circ$ e $42-48^\circ$, indicado pelo alargamento dos picos e desdobramento em pequenos ombros ou decréscimos nas intensidades dos picos (Casagrande et al., 2002; Vieira et al., 2017; Chanyshv et al., 2017; Mehl et al., 2014);

(ii) Em todos materiais de interações termoquímicas foi reconhecido pelo software xpert score um pico de baixa intensidade em $2\theta=11,3^\circ$ correspondente a *óxido de grafite*, conforme demonstrado em estudo experimental de Vieira et al., (2017).

(iii) Na identificação de compostos inorgânicos foram selecionados pelo software 3 padrões de referência que apresentam seus picos de intensidades mais elevadas em posições 2θ muito próximos entre si e também com os picos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sendo indicado na figura 21 apenas os picos reconhecidos da amostra e do padrão 00.005.0586, referente a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

(iiii) Os outros compostos inorgânicos apontados nesta amostra foram selecionados, a partir da base de dados XRD PHILIPS com números de fichas registradas por ordem alfabética da composição química e nomes de minerais sendo assim identificados:

- a. Silicato de K- Ca-Mg- Fe-Al em 2θ próximo de 12° [indicado por padrão DRX da base de dados XRD Philips ficha F-32 F-3], que deve ter sido produzido pela interação termoquímica de materiais muito reativos, como metacaulinita e óxidos metálicos dos biocarvões.
- b. CuO indicado pelo padrão XRD Philips ficha F-19-8-12.
- c. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$ indicado pelo padrão XRD Philips ficha 16-8-12.

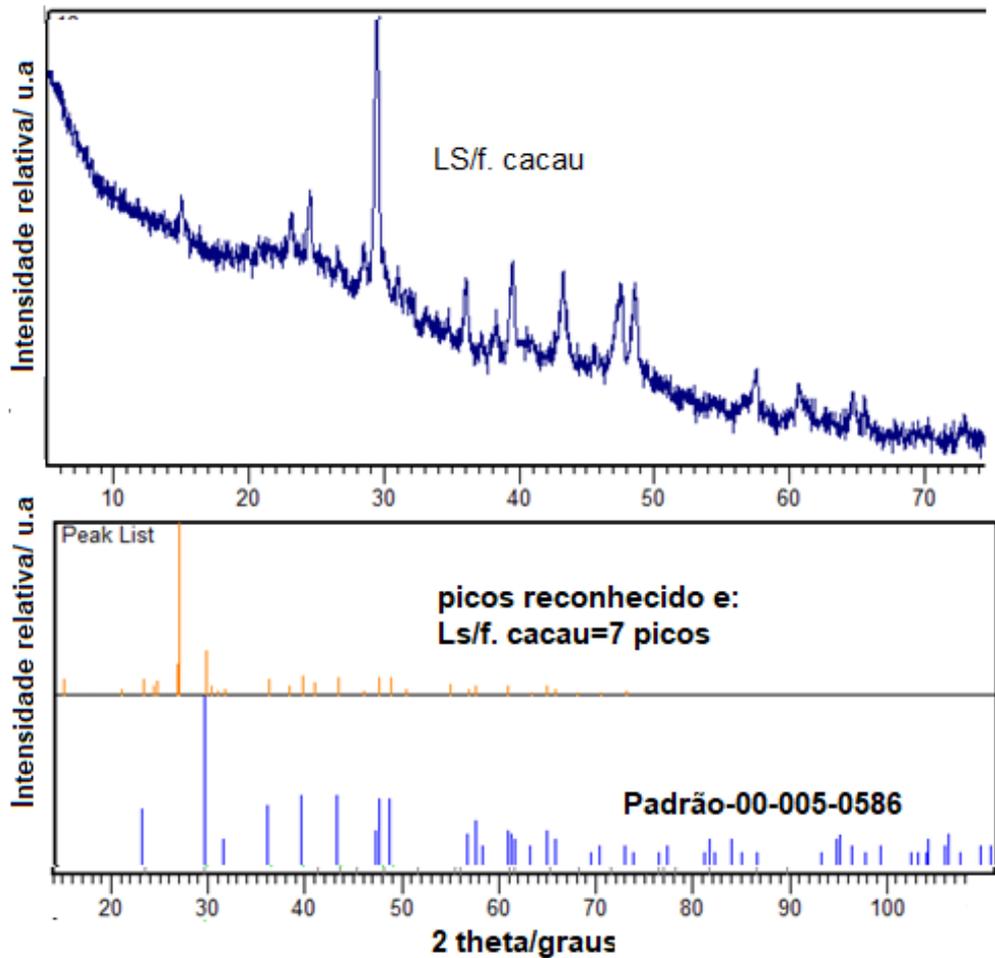


Figura 22 - DRX da amostra LS + CPY f. cacau, comparado compadrão DRX correspondente à hematita.

No padrão DRX do agregado de biocarvão f. canela/ latossolo (Figura 23), o padrão DRX se diferencia dos padrões DRX observados para os das outras amostras, devido ao não alargamento dos picos, não se destacando o pico de grafite turbostrática, mas indicando os picos das fases hexagonal e romboédrica de grafite e a presença de silicato de Fe-Ca-Mg-K-Al em 2θ próximo de 12° .

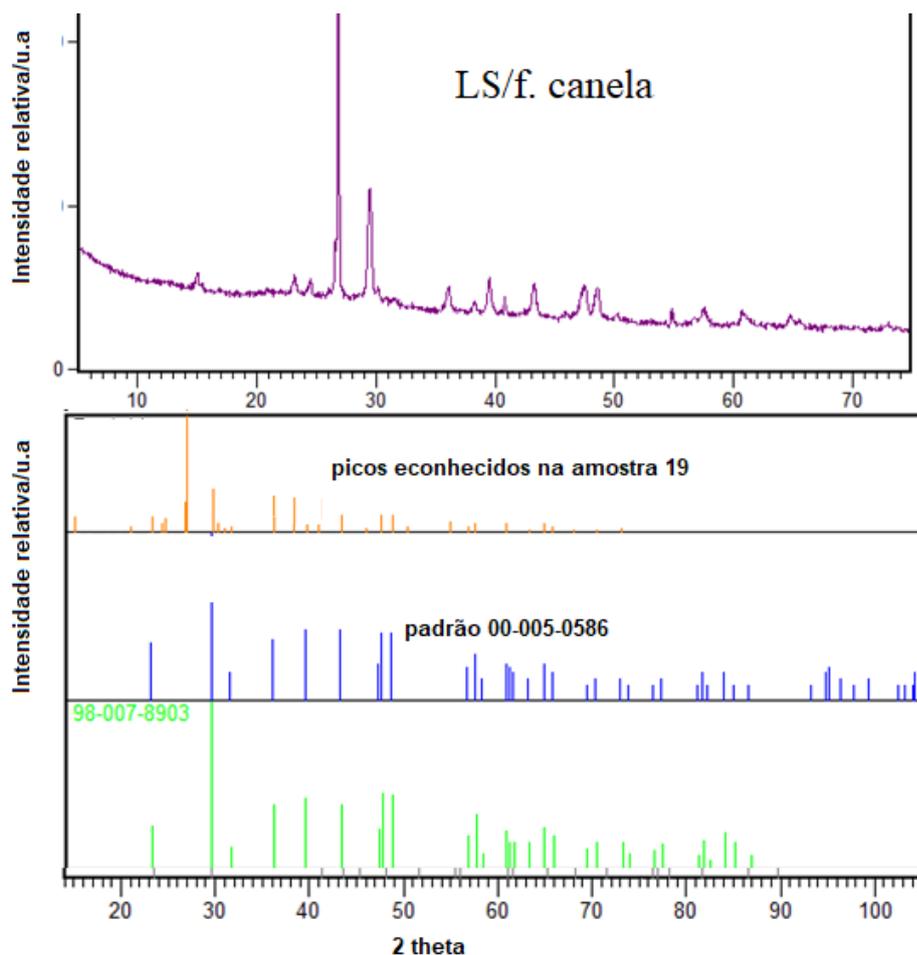


Figura 23 -DRX da amostra Ls + Cpy de f.canela, comparado com os picos de 3 padrões.

Nas amostras 18 e 19 (Figuras 24 e 25) foram reconhecidos maiores números de picos DRX (Tabela 4), sendo identificadas as 3 fases de grafites [hexagonal, romboédrica e turbostrática] em posições 2θ próximas já indicadas por Casagrande et al., [2012] e Vieira et al. [2017], silicato de K-Fe, Ca-Mg- Al, α Fe₂O₃, óxidos de Ca-Mg, CuO, e K₂O.

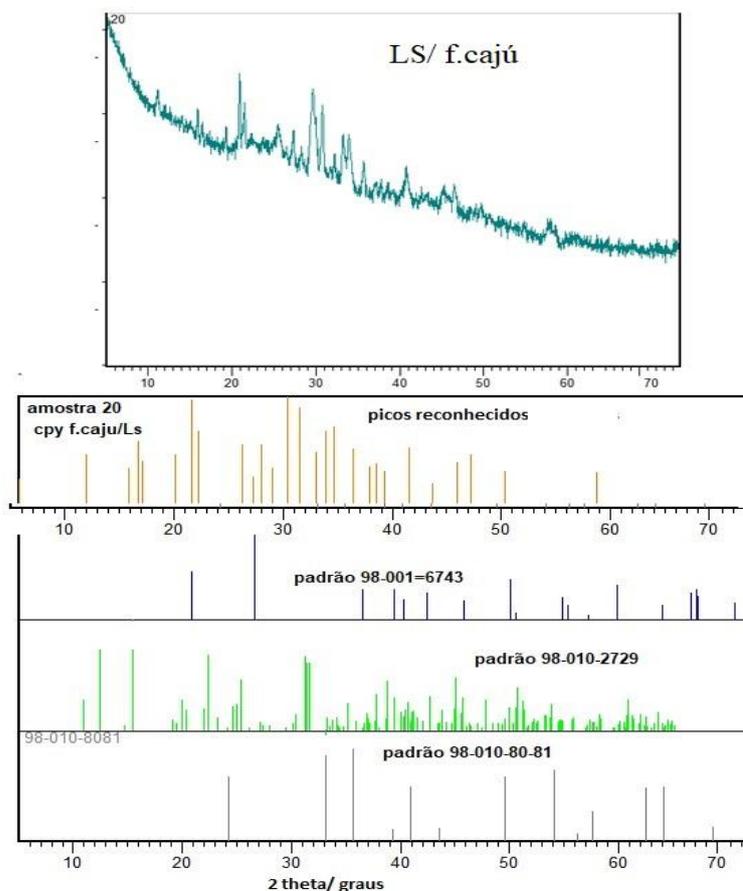


Figura 24 - DRX da amostra LS + Cpy de f. cajú.

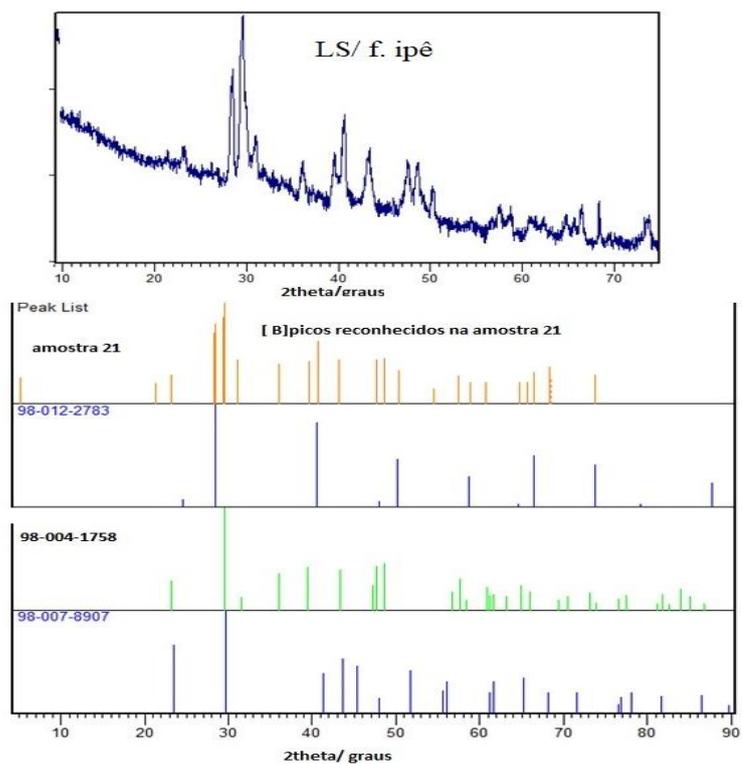


Figura 25 - DRX da amostra Ls + Cpy de f. ipê.

Tabela 4: Valores de 2θ correspondentes aos picos reconhecidos nos materiais analisados, no presente estudo, a partir do soft X PERT SCORE.

Latossolo	Ls/Cpy/cacau	Ls/Cpy/canela	Ls/Cpy/caju	Ls/Cpy/ipê
12,5	11,3	11,2	11,6	11,0
20,97			19,3	
22,5			21,8	
23,25	23,3	23,1		23,4
27,5	26,28	26,36	26,5	26,6
28,5		26,3 - 29,5*	26,28 - 29,5*	26,6 - 2-29,5*
29,76				
36,16		36,16	37,16	36,1
	42	42	42	42
	47	47	47	47
48,5	47- 48,6*	47- 48,8*	47- 49,8*	47- 48,9*
			55,4	55,4

- Valores de 2θ próximo a 26 graus corresponde ao pico indicador da organização cristalina do grafite hexagonal, reflexão (002);
- Valores de $2\theta = 42$ e 47 correspondem as reflexões (001) e (101), indicadoras da organização cristalina do grafite romboédrica;
- Valores de 2θ em intervalos* correspondem aos picos com alargamentos do grafite turbostrática.

7.3. ESPECTROS FTIR DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES

Dentre os intervalos de bandas de absorção FTIR verificadas entre as misturas (Figura 25) se destacam nas bandas 3000 e 1000, justamente nas bandas correspondentes a presença de anéis aromáticos, tanto pelo estiramento CH ou C=C ou indicativo de deformação fora do plano da ligação CH de anéis aromáticos que representa os alquenos RCH-CHR, como compostos relacionados a processos de degradação de paredes celulares.

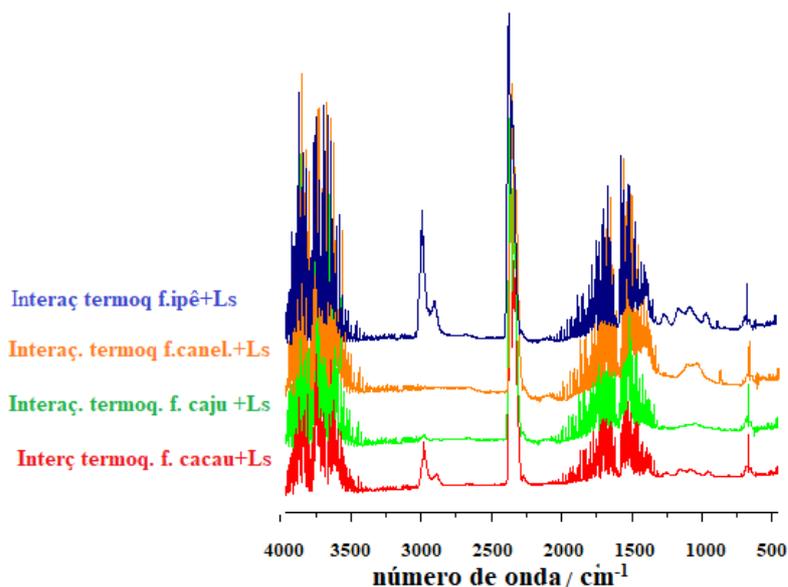


Figura 25. Espectros FTIR dos materiais de interação.

Tomando como base a presença de anéis aromáticos nas misturas, observa-se em todos, os picos em 1000cm^{-1} . Já o pico em 3000 cm^{-1} aparece nos materiais de interação LS+Cpy de f.Ipê e f.Cacau e são quase imperceptíveis na interação de LS+Cpy de f.Canela e f.Cajú. Os demais picos referentes ao latossolo estão demonstrados na tabela 5, segundo Pinheiro et al. (2017).

Tabela 5– Bandas identificadas no espectro FTIR do presente estudo em comparação com Pinheiro et al. (2017).

Amostras	Vibrações/ cm^{-1}	Correspondente à	Referencias
Solo caulínico	3620	OH na Caulinita	Pinheiro et al., 2017
	3700-300	H ₂ O adsorvida na caulinita	Presente estudo
	913	Al-O da Caulinita	
	520	Al- O- Si	
Todas as interações	1000	OH em ácidos orgânicos fenóis, etc.	Presente estudo
f. cacau e f.ipê	3000		

7.4. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES

As figuras 26, 27, 28 e 29 representam os espectros das amostras de interação entre latossolo e biocarvões. Todas as interações apresentam banda D próxima a 1350 cm^{-1} e a banda G, próxima a 1580 cm^{-1} que representam picos de carbono pirogênico. Quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta, devido à falta de cristalinidade (Padilha et al, 2017), assim nota-se maior organização cristalográfica do carbono grafítico a interação de LS/Cajú.

Considerando-se que os materiais de interações são constituídos principalmente de carbono pirogênico formado por estruturas grafíticas, minerais originais do latossolo e HPA's formados durante interação termoquímica biomassa/latossolo, já confirmadas pela DRX e FTIR feitas por este estudo, então a investigação sobre a natureza dos materiais carbonosos teve como suporte informações básicas sobre a caracterização por espectroscopia Raman de HPAS.

Conforme bandas ilustradas na tabela 6, no presente estudo, o pireno foi identificado em todas as amostras de interação termoquímica. Já o naftaleno amorfizado, com exceção da interação LS/CPY f.cacau, também foi identificado nas interações. É válido ressaltar que esses dois tipos de HPA's estão incluídos nas 16 variedades consideradas carcinogênicas (Chanyshv et al., 2017).

Tabela 6 –HPA's identificados nos espectros Raman.

HPA	Banda	Comprimento de onda identificado no estudo	Padrão de Chanyshv et al. (2017).
Pireno	D	$1334-1343\text{ cm}^{-1}$	00-024-1852
	G	$1577-1584\text{ cm}^{-1}$	
Naftaleno amorfizado	D	$2664-2683\text{ cm}^{-1}$	00-024-1855
	G	$2910-2930\text{ cm}^{-1}$	

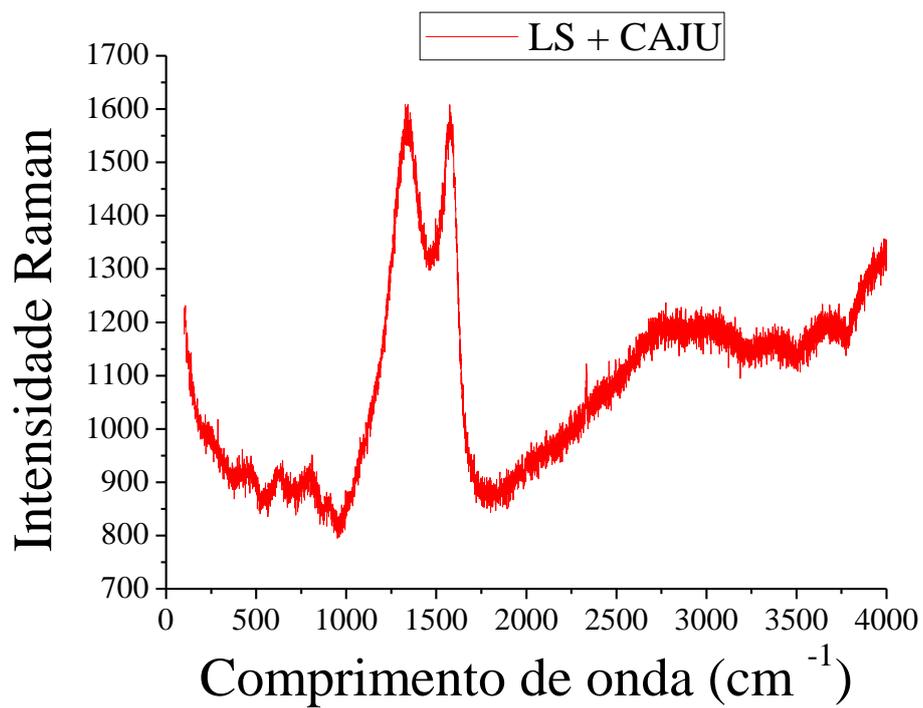


Figura 26. Espectros Raman dos materiais de interação LS/Cajú.

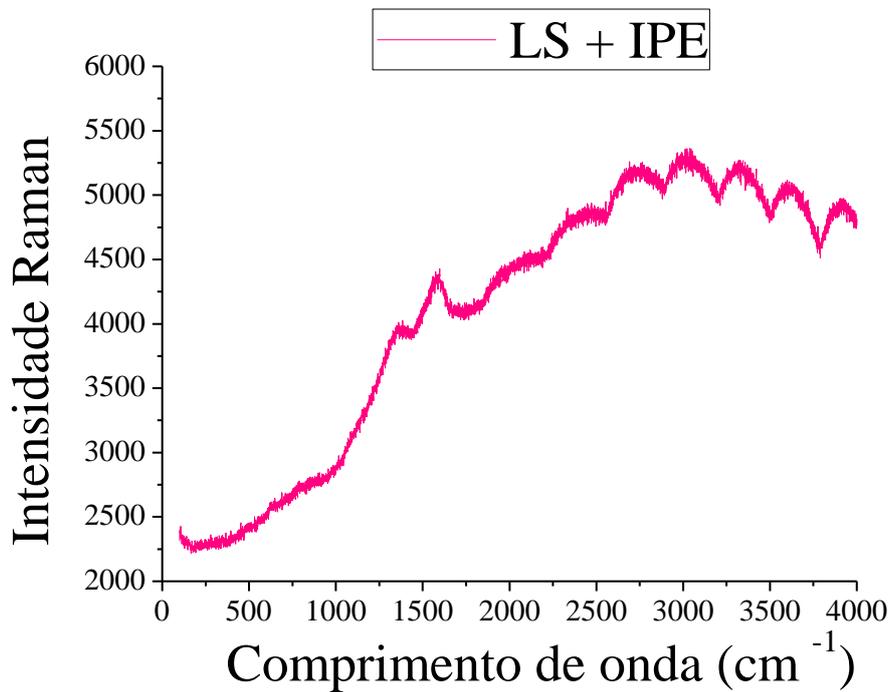


Figura 27. Espectros Raman dos materiais de interação LS/Ipê.

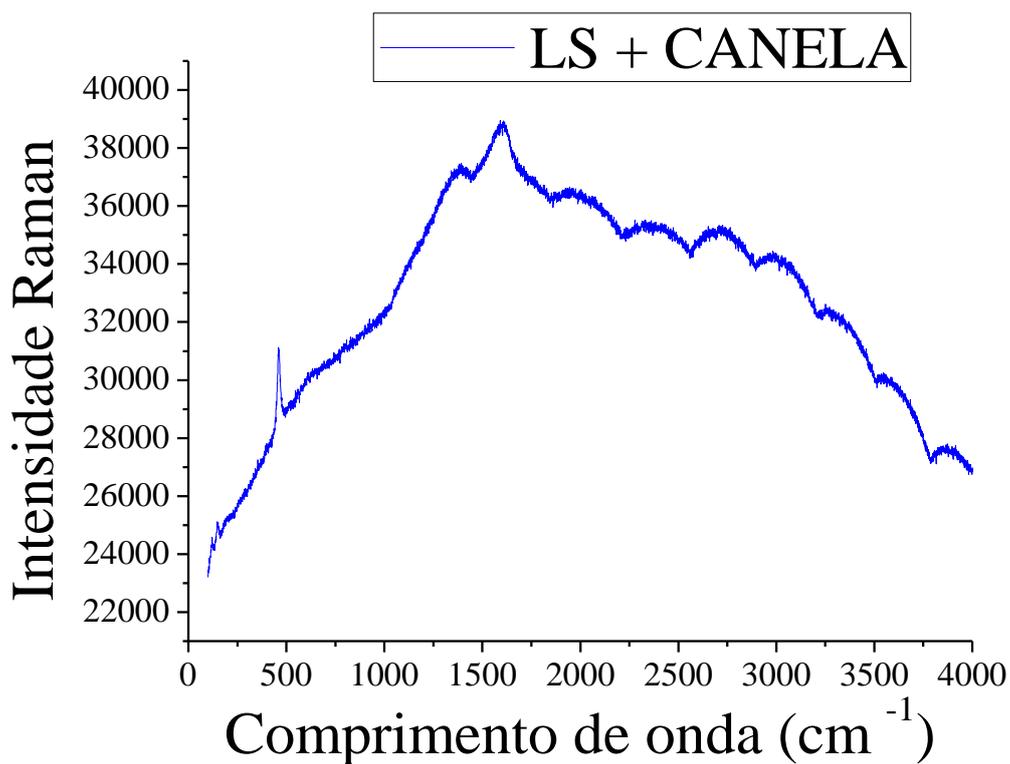


Figura 28. Espectros Raman dos materiais de interação LS/Canela.

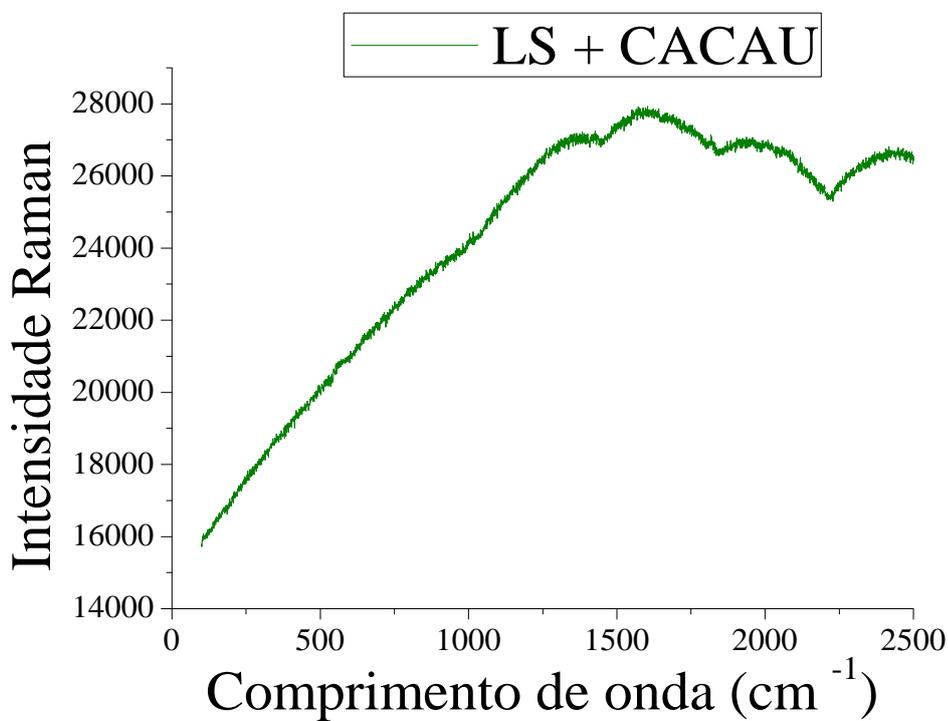


Figura 29. Espectros Raman dos materiais de interação LS/Cacau.

8.5. CARACTERÍSTICAS MICROMORFOLÓGICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS DE INTERAÇÕES

8.5.1. Dados de microscopia eletrônica de varredura/ MEV

No presente estudo as informações de microinterações podem ser obtidas a partir de observações detalhadas nas micrografias ilustradas na Figura 30.

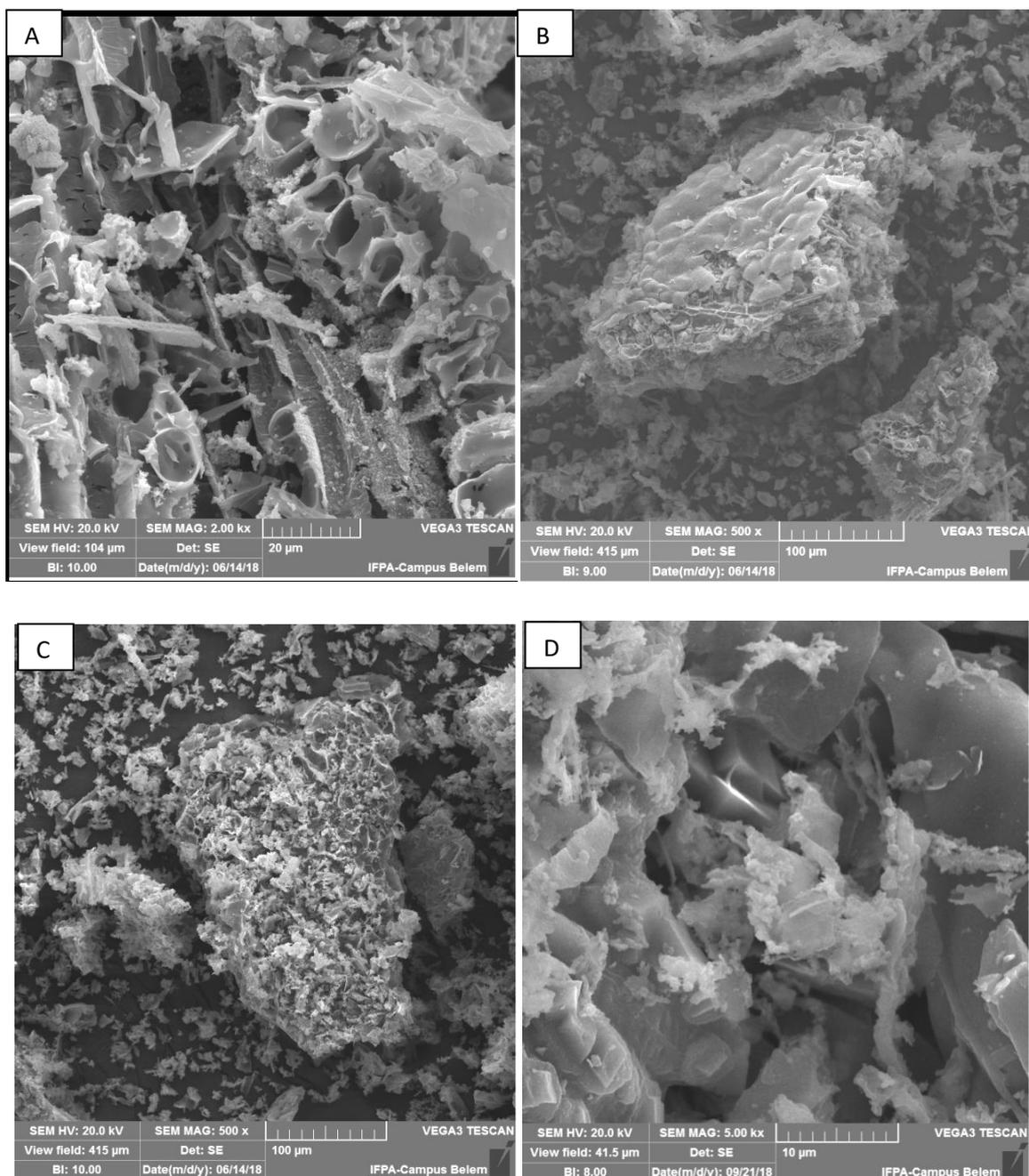


Figura 30: Dados micromorfológicos e de microanálises por EDS de materiais de interações termoquímica entre latossolo e biocarvões de: (A) cajá, (B) cacau, (C) canela e (D) ipê.

As características micromorfológicas de CPy provenientes de vegetais manteve-se relictos morfológicos de seus principais componentes comuns em vegetais, como de lignina e outros componentes provenientes de pirólise de vegetais ricos em lignina e celulose, conforme estudos de Brodowski et al. (2005) e Chia et al. (2011).

Segundo Brodowski et al. (2005a), as partículas de Cpy ocorrem de forma discreta quando estão ligadas a fase mineral, podendo ser observadas sob 3 configurações vista na figura 23: partículas livres de CPy com minerais incorporados e/ou associados (C); bandas de BC em minerais na (B) e (D); e bandas de minerais em CPy (A).

Nos materiais de interação termoquímica, a micro morfológica indica aspecto de alta microporosidade, apresentando semelhança com as observações feitas por Chia et al. (2011), em micro agregados orgânicos em TPA, onde foram verificados nestes agregados enriquecimento em ferro, cálcio, alumínio, potássio e silício.

8.5.2. Razão O_c/C por espectroscopia de dispersão de energia/ EDS

A estimativas de grau de aromaticidade O_c/C foram obtidas a partir das concentrações elementares de carbono, oxigênio e de metais obtidas por EDS das imagens ilustradas na figura 30, aplicando-se na fórmula de Brodowski, cujo os resultados estão ilustrados na tabela 7.

Tabela 7: Estimativas de grau de aromaticidade O_c/C.

Media dos elementos	LS (CAXIUANÃ)	LS + Cajú	LS + Cacau	LS + Canela	LS + Ipê
C	49,67	73	44,46	58,76	72,03
O	39,97	18,17	30,18	25,95	20,94
K	1,5	5,81	2,00	4,27	2,85
Ca	0	0,66	6,15	7,97	0,77
Mg	0	0,60	4,02	1,13	1,72
Na	0	0,32	0,08	0,86	0,08
Al	0,5	0	0	0	0,13
Si	1	0	0	0	0,6
Fe	2,5	0	0	0	0,07
O_c/c	0,68	0,19	0,43	0,24	0,22

Os dados de O_c/C, obtidos para os materiais resultantes de interações termoquímicas de biocarvões provenientes de folhas de cacau, caju, canela e ipê com latossolo Caxiuanã, indicados na tabela 7 estão compreendidos entre os valores, obtidos em área de

TPA, com ocorrência comprovada de CPy no sitio arqueológico Ilha de Terra, conforme ilustrado por Moraes et al. (2015), onde foram apontados para o horizonte A1, valores médios de Oc/C no intervalo entre 0,06 a 0,37 e no horizonte A2, Oc/C no intervalo entre 0,32 a 0,44.

Em relação aos resultados deste estudo foi constatado valores próximos de O/C estimados em outros estudos (Tabela 8), obtidos também a partir de EDS.

Tabela 8 - Comparação de grau de aromaticidade determinado em materiais carbonosos com e sem carbono pirogênico.

O/C	Tipos de materiais	Referencias
0,082-0,107;0,023-0,132	Hor,A e B /TPA	Moraes et al., 2015
0,11	Interações biochar/solo	Rombolá et al. 2015.
0,33-0,51	Ácidos húmicos	Baranciková et al., 1997.
0,08	Nist-srm2975	Hammes et al., 2007.
0,34	lignina	Hammes et al., 2007.
0,3	Mat. Indicadores proteína	Hammes t al., 2007.
0,1-0.5	Mat.ind.lipídios	Hammes et al., 2007.
0,4-0,6; 0,2-0,4	Char; charcoal	Brodowski et al., 2005.
0,41-0,5	Ac. Húmicos;	Brodowski et al., 2005

9. CONCLUSÕES

No estudo realizado sobre a simulação e caracterização de materiais de interações termoquímicas de biocarvões provenientes, de folhas de cacau, caju, canela, ipê e solos, procedimento popular comum para fins de fertilização de solos foram obtidas as seguintes conclusões:

I. As análises de DRX realizadas para as amostras dos agregados puderam comprovar interações e a formação e presença de reflexões tanto para grafite hexagonal, como romboédrica, assim como para carbono pirogênico, conhecida como estrutura turbostrática;

II. Os materiais produzidos a partir de interações termoquímicas biochars/latossolo apresentam propriedades química e físico-química, indicadoras de solos ricos em materiais carbonáceos, como agregados orgânicos, comuns em solos de alta estabilidade;

III. Os materiais de interações apresentam razões atômicas O/C correspondentes à solos orgânicos de alta aromaticidade;

IV. A interação biochars f.canela/latossolo e biochars f.ipê/latossolo indicaram maiores estabilidades;

V. A presença de HPAS, como pireno e naftaleno nos materiais de interações biochars/ latossolo deve ser considerada como característica negativa para o uso de biochars em solos, devido à possibilidade de contaminação dos solos e lençol freático.

Assim, os materiais produzidos neste trabalho seria uma ótima solução para enriquecimento do solo, devido sua modificação estrutural levando a uma estabilidade do agregado organo-mineral formado, podendo assim ser uma boa solução para retenção de micronutrientes e substituições de fertilizantes e adubos, além da captação de CO₂ e uso sustentável do solo.

REFERÊNCIAS

- AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Physical properties of biochar. Biochar for environmental management. **Science and Technology**. (ed. By J. Lehmann and S. Joseph), Earthscan, London. p.33-53, 2009.
- BARANCIKOVÁ, G.; SENESI, N.; BRUNETTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. **Geoderma**, v.78, p.251-266, 1997.
- BARBOSA, M. I. M.; BERTOLINO, L. C.; PORPHIRIO, N. H. Caracterização Mineralógica de minérios – Parte I. In: SAMPAIO, J. A. et al. **Tratamento de minério**. 5ª edição. Ed. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 2010. P. 57, 93 e 99.
- BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems**. Taylor & Francis Group: New York, p.532, 2010.
- BIRD, M. I., et al. Stability of Elemental carbon in a savanna soil. **Global Biogeochem. Cycles**, **13**, p. 923-932,1999.
- BRANDÃO, P.R.G. et al. Caracterização mineralógica e tecnológica. In: VALDÃO, G.E.S. e ARAÚJO, A.C (ed). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: UFMG, 2012. p. 27 – 31, 36 e 38.
- BRODOWSKI, S.; JOHN, B.; FLESSA, H.; AMELUNG, W. Aggregate occluded Black carbon in soil. **European Journal Soil Science**. V.57, p. 539-546, 2006.
- BRODOWSKI, S.; AMELUNG, W.; HAUMAIER, L.; ABETZ, C.; ZECH, W. Morphological and chemical properties of Black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. **Geoderma** **128**, p. 116-129, 2005 a.
- BRODOWSKI, S.; RODIONOV, A.; HAUMAIER, L.; GLASER, B.; AMELUNG, W. Revised Black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids. **Organic Geochemistry**, **36**, p. 1299-1310, 2005b.
- CASAGRANDE C.; MIRANDA A.; VIEIRA F.; PEREZ C. Mudanças das fases cristalográficas de grafite natural cristalino em relação à ação mecânica e tratamento térmico. **XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa – ENTMME**, 2002, p. 50-56.
- CHANY SHEV, A. D.; LITASOV, K. D.; SHATSKIY, A. F.; SHARYGIN, I. S.; HIGO Y., OHTANI, E. Transition from melting to carbonization of naphthalene, anthracene, pyrene and coronene at high pressure. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, V.270 (2017), p. 29–39.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p.523-544.
- CHIA, C.; MUNROE, P.; JOSEPH, S.; LIN, Y.; LEHMANN, J.; MULLER, D.; XIN, H.; NEVES, E. Analytical electron microscopy of Black carbon and microaggregated mineral matter in Amazonian dark Earth. **Journal of Microscopy** **245**, p. 129-139, 2011.

Disponível em: https://pdfs.semanticscholar.org/a944/e106a8b3f52cf496e254b0c39122c7655017.pdf?_ga=2.157523122.901301759.1536841455-284237340.1536841455. Acessado em 13/09/2018.

CUNHA, J.F.; MADARE B.E.; CANELAS L.P.; RIBEIRO L.P.; BENTES V.M.; SANTOS G.A. Soil Organic Matter and Fertility of Anthropogenic Dark Earths (Terra Preta de Índio) In The Brazilian Amazon Basin. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**. Vol. 33. p.85-93. 2009.

COPE, M. J.; CHALONER, W.G. Fossil charcoal as evidence of past atmospheric composition. **Nature** **283**, p. 647-647, 1980.

COSTA, M.L. da; KERN, D.C.; LEMOS V.P.; GUIMARÃES J.T.F.; da SILVA A.K.T. Mineralogia e geoquímica de perfis de solo com Terra Preta Arqueológica de Bom Jesus do Tocantins, sudeste da Amazônia. **ACTA AMAZÔNIA**. Vol. 42(4): p. 477 – 490. 2012.

COSTA, M.L. da; KERN, D.C.; SUGUIU K.; BEHLING, H. **O Ambiente Amazônico - Paisagens Amazônicas sob a Ocupação do Homem Pré- Histórico: Uma Visão Geológica**. In As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Amazônia Ocidental Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manaus/AM, 2009. Disponível em: <file:///C:/Users/SPM/Downloads/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Margaret%20Souza.pdf>. Acessado em 13/09/2018.

COSTA, M.L. da; KÄMPF, N.; LIMA H.N.; SCHAEFER C.E.G.R.; de SOUZA K.W. **Características Químicas e Mineralógicas e a Distribuição de Fontes de Fósforo em Terras Pretas de Índio da Amazônia Ocidental**. In As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Amazônia Ocidental Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manaus/AM, 2009. Disponível em: http://www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap_16_Hedinaldo.pdf. Acessado em 13/09/2018.

COSTA, M. L. da; KERN D. C. Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**. Vol. 66. p. 369–385. 1999.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Ed. Edipucrs, Porto Alegre, p.11-60, 2007.

DICK, D.P.; GOMES, J.; BAYER, C.; BODMANN, B. Adsorção de ácidos húmicos em latossolo roxo natural e tratado com oxalato de amônio. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, V.24, p. 285-294, 2000.

DICK, D.P.; GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brasília Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma** **124**, p. 319-33, 2005.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento - Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas-

SP, 2010. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/882598>. Acessado em 13/09/2018.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solo**, 2ª ed., CNPS: Rio de Janeiro, 1997. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual+de+Metodos_000fzvhotqk02wx5ok0q43a0ram31wtr.pdf. Acessado em 13/09/2018.

FRANKLIN, R. E. The structure of graphitic carbons. **Acta Cryst**, V.4, p.253-261, 1951.

FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A - 209**, p. 196-218, 1951.

GLASER, B.; BIRK, J.J. State of the scientific knowledge on properties and Genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V.82, p. 39-51, 2012.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGERNBERGER, G.; ZECH, W. The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, V.88, p. 37-41, 2001.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGERNBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, V.31, p. 669-678, 2000.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGERNBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. **Organic Geochemistry**, V.29, p. 811-819, 1998.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; ALMENDROS, G.; KNICKER, H. The effect of fire on soil organic matter – A review. **Environment International**, V.30, p. 855-870, 2004.

HAUMAIER, L.; ZECH, W. Black Carbon possible source of highly aromatic components of soil humic acids. **Organic Geochemistry**, V.23, p. 191-196, 1995.

HAGEMANN N.; KAMMANN C. I.; SCHMIDT H. P.; KAPPLER A.; S. BEHRENS. Nitrate capture and slow release in biochar amended compost and soil. **Plos One**. V.2 (2). p.1-16. 2017.

HAMMES, K., et al. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. **Global Biogeochem. Cycles**, V.21, GB3016, doi:10.1029/2006GB002914. 2007.

HAMMES, K.; SMERNIK, R.J.; SKJEMSTAD, J. O.; HERZOG, A.; VOGT, U. F.; SCHMIDT, M. W.I. Synthesis and characterization of laboratory-charred Grass straw and chestnut Wood as reference materials for Black carbon quantification. **Organic Geochemistry**, V.37, in press, p. 1629-1633, 2006.

HARRIS, D.C., **Análise Química Quantitativa**, 6ªed., LTC, Rio de Janeiro, 2005.

HUSSAIN, M.; FAROOQ, M.; NAWAZ, A.; SADI, A. M. A.; SOLAIMAN, Z. M.; ALGHAMDI, S. S.; AMMARA, U.; OK, Y. S.; SIDDIQUE, K. H. M. Biochar for crop production: potential benefits and risks. **Journal Soils Sediments**, V.17. p. 1-32. 2016.

Ingle, J. D. & Crouch, S. R. **Spectrochemical analysis**. Prentice-Hall Inc, New Jersey, 1988.

JEZINI, V. S. **Dissertação: Síntese e caracterização de óxido de ferro e do compósito óxido de ferro/óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores**. Universidade Federal do Amazonas - Instituto de Ciências Exatas Programa de Pós – Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, MANAUS – AM, 2015.

JOSEPH, S.D.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LIN, Y.; Munroe, P.; CHIA, C. H.; Hook, J.; van Zwieten, L.; KIMBER, S.; Cowie, A.; Singh, B.P.; Lehmann, J.; Foidl, N.; Smernik, R.J.; Amonette J.E. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian J. Soil Ver.** **48**, p. 501-515, 2010.

KAISER, K.; ZECH, W. Sorption of dissolved organic nitrogen by acid subsoil horizons and individual mineral phases. **European Journal of Soil Science**, V.51 (3), p. 403-411, 2000.

KERN, D.C.; KÄMPF, N.; WOODS, W.; DENEVAN, W.M.; COSTA, M.L. da; FRAZÃO, F.J.L.; SOMBROEK, WIN. **As terras Pretas de Índio da Amazonas – Evolução do conhecimento e As terras Pretas de Índio**. Editora da Universidade de Manaus — EDUA, 2010, p.72-81.

KRAMER, R.W.; KUJAWINSKI, E.B.; HATCHER., P.G. Identification of Black carbon derived structures in a volcanic ash humic acid by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Environmental Science and Technology**, V.38, p. 3387-3395, 2004.

KUZIYAKOV, Y.; BOGOMOLOVA, I.; CLASER, B. Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ¹⁴C analysis. **Soil Biology & Biochemistry** **70**, p. 229-236, 2014.

LEHMANN, J.; SOLOMON, D. **Organic carbon chemistry in soils observed by synchrotron-based spectroscopy**. **Synchrotron-based Techniques in soils and sediment**. (Ed. By B. Singh and M. Gräfe), p.289-312, Elsevier, Amsterdam, 2010.

LEHMANN, J. AND JOSEPH, S.: **Biochar for environmental management: An introduction**, in Biochar for environmental management science and sechnology, edited by J. Lehmann and S. Joseph, Earthscan, UK., 2009. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781134489534/chapters/10.4324/9780203762264-8>. Acessado em 13/09/2018.

LEHMANN, J.; SOLOMON D.; THIES J.; SCHAFFER T.; LIANG B.; KINYANGI J.; NEVES E.; PETERSON J.; LUIZAO F.; SKJEMSTAD J. Molecular signature and sources of biochemical recalcitrance of organic C in Amazonian Dark Earths. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**. V.71. p. 2285–2298. 2007.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J. O.; THIES, J.; LUIZÃO, F. J.; PETERSEN, J.; NEVES, E. G. Black

carbon increases cation Exchange capacity in soils. **Soil Science Society of America Journal**, V.70, p. 1719-1730, 2006.

LIMA H.C.; SILVA L.G. Carvão pirogênico como condicionante para substrato de mudas de *Tachigali vulgaris*. **Ciência Florestal, Santa Maria**. V. 21, Nº 4, p. 811-821, out.-dez., 2011.

LIMA, L. R.; SANTOSA, D. B.; SANTOSA, M. V.; BARUDA, H. S.; HENRIQUEC, M. A.; PASQUINIC, D.; PECORAROA, E.; RIBEIRO, S. J. L. Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana. **Quim. Nova**. V. 38, Nº. 9. P. 1140-1147, 2015.

LIU, Z.; DUGAN, B.; MASIELLO, C. A.; GONNERMANN, H. M. Biochar particle size, shape, and porosity act together to influence soil water properties. **Plos One**, V.12 (6). p.1-19. 2017.

LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., TRAVA-AIROLDI, V. J, CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia RAMAN. INPE e Print: sid.inpe.br/yolanda/2004/12.08.13.44, V.1, 2004-12-09.

MADARI, B. E.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN NETO, L.; BENITES, V. M.; CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; COELHO, M. R.; SANTOS, G. A. **Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, p. 172-188. 2009.

MALISKA, A. M. **Apostila do Laboratório de Caracterização microestrutural e análise de Imagens (UFSC) sobre microscopia eletrônica de varredura**. Departamento de engenharia mecânica – EMC. Laboratório de materiais – LABMAT, Universidade federal de Santa Catarina – UFSC. Santa Catarina, 2011. p. 4 e 5.

MASIELLO, C.A. New directions in Black carbon organic geochemistry. **Marine Chemistry** **92**, 201-213, 2004. Disponível em: http://projects.itn.pt/UCQR_QAA/Masiello_2004.pdf. Acessado em 13/09/2018.

MASON B. The carbonaceous chondrites. **Space Science Reviews**, V.1, Ed.4, p. 621-646, 1963. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00212446>. Acessado em 13/09/2018.

MEHL, H., MATOS, C. F., NEIVA, E. G. C., DOMINGUES, S. H., ZARBIN, A. J. G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química nova**, V.37, Nº10, 2014.

MORAES, M. C.; LEMOS, V. P.; MORAES, D. S.; LAMARÃO, C. N. Characterization and Distribution of Pyrogenic Carbon Fraction of Archaeological Black Earth from Caxiuanã. **Journal Brazilian Chemical Society**, V. 26, Nº. 8, p.1664-1673, 2015.

MORAES, M.C. de. **Tese: Métodos analíticos aplicados ao estudo de carbono pirogênico em Terra Preta Amazônica da Região de Caxiuanã**. Programa de pós-graduação em química – UFPA. Belém, 2014.

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M.H.B.; AZEVEDO, E.R. de; BONAGAMBA, T.J. Characterisation of Black carbon-rich samples by ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance. **Naturwissenschaften**, **V.93**: p. 447-450, 2006.

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B. E. Lessons from the Terra Preta de Indios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal Brazilian Chemical Society**, **V.20**, p. 1003-1010, 2009.

OLIVEIRA, G. F. de; de ANDRADE, R. C.; TRINDADE, M. A. G.; ANDRADE, H. M. C.; DE CARVALHO, C. T. Thermogravimetric and spectroscopic study (tg-dta/ft-ir) of activated carbon from the renewable biomass source babaçu, **Química Nova**, **V. 40**, N^o3, p.284-292, 2017.

PABST, E. Critérios de distinção entre Terra Preta e Latossolo na região de Belterra e os seus significados para a discussão pedogenética. **Boletim Museu Paraense Emílio Goeld. Série Antropologia**, **V.7 (1)**, p. 5-19, 1992.

PADILHA, F. J.; SILVA, M. S; GUIMARÃES, R. S; CEDANO, J. C. C; OLIVEIRA, D. M; DAMACENO, J. B. D; ACHETE, C. A.; FALCÃO, N. P. S. Uso da Espectroscopia Raman e FT-IR na Caracterização do Biocarvão em Latossolo Amarelo da Amazônia Central. **Revista Virtual de Química**, **V.9 (5)**, 2017,. Data de publicação na Web: 14 de setembro de 2017. Disponível em: <http://rvq.s bq.org.br>, acessado em 08/04/19.

PASTOR – VILLEGAS, J.; PASTOR-VALLE, J. F.; RODRÍGUEZ, J. M. M.; GARCIA, M. G. Study of commercial Wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents, **Journal Analytical Applied Pyrolysis**, N^o76, p. 103-108, 2006.

PINHEIRO, C. R. A.; LEMOS, V. P.; DANTAS FILHO, H. A.; DANTAS, K. G. F.; PINHEIRO, M. H. T. Afinidade e Espontaneidade de Interações Fenol e Mn (II) em Sistemas Aquosos Simples e Binários em Sítios Adsorventes de Caulinitas. **Revista virtual de química**, 2017.

PRESTON, C.M.; SCHMIDT, M.W. I. Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. **Biogeosciences** **3**, p. 397-420, 2006.

REEV, R. N., **Environmental analysis**, John Wiley & Sons, Chichester, 1994.

ROMBOLÁ, A. G.; MEREDITH, W.; SNAPE, C. E.; BARONTI, S.; GENESIO, L. Fate of Soil Organic Carbon and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Vineyard Soil Treated with Biochar. **Environ. Sci. Technol.** 2015, p. 49, DOI: 11037–110442015.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia de argilas**. V. 1. 2^a Ed. São Paulo: Edgard, 1989. p. 1, 10, 76, 216, 222, 223, 228 e 248.

SCHEFFER; SCHACHTSCHABEL. **Lehrbuch der Bodenkunde**. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1992.

SCHMIDT, M. V.; SKJEMSTAD, J. O.; GEHRT, E.; KÖGEL-KNABNER, I. Charred organic carbon in German chernozemic soils. **European journal of soil science** **50**, p. 351-365, junho, 1999.

SENA, L. F. de. **Tese: Indicadores de Estabilidade da Matéria Orgânica em TPA's nos sítios arqueológicos Jabuti e Jacarequara.** Programa de pós graduação em geologia e geoquímica, Instituto de Geociências – UFPA. Belém – 2015.

SKOOG, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., **Princípios de análise instrumental**, 5ª ed., Bookman, Porto Alegre, 1998.

STEINER, C.; GLASER, B.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; BLUM, W. E.H.; ZECH, W. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, V. 171, p. 893–899. 2008.

TEIXEIRA, H. G. MARTINS, G.C.; MACEDO R.S.; NEVES Jr., A.F.; MOREIRA A.; BENITE, V.M.; STEINER, C. **As Propriedades Físicas e Hídricas dos Horizontes Antrópicos das Terras Pretas de Índio na Amazônia Central.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Amazônia Ocidental Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manaus/AM 2009. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/684574/as-propriedades-fisicas-e-hidricas-dos-horizontes-antronicos-das-terras-pretas-de-indio-na-amazonia-central>. Acessado em 13/09/2018.

ZIMMERMAN, A.R.; GAO, B.; AHN, M. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. **Soil Biology & Biochemistry** 43, p. 1169-1179, 2001.

WAYNE, EMILY. **Conquistadors, cannibals and climate change A brief history of biochar.** Member of IUCN, International Union for Conservation of Nature. Oxford University June 2012. Disponível em: <http://www.pronatura.org/wpcontent/uploads/2013/02/History-of-biochar.pdf>. Acessado em 13/09/2018.

VERHEIJEN, F. G. A. et al. Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. Luxembourg: EUR 24099 EN, **Office for the Official Publications of Ci. Fl.**, v. 28, n. 2, abr. - jun., 2018 Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. 887 the European Communities, 2009. p. 149.

VIEIRA, M. A., FRASSON, C. M.; COSTA, T. L. G.; CIPRIANO, D. F. SCHETTINO JR., M. A.; CUNHA, A. G.; FREITAS, J. C. C. Estudo através de RMN de ¹³C no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafíticos. **Química Nova**, V. 40, N^o10, p.1164-1171, 2017.