Faculdade de Tecnologia Pentágono
Tecnólogo em Processos Químicos

Camila Padilha Batista
Cláudio Augusto Costa Menezes
Igor Marchetti Lima
Laís Medeiros da Silva

OBTENÇÃO DO ÁCIDO PIROLENHOSO PROVENIENTE DA COMBUSTÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO, SUA APLICAÇÃO COMO BIOESTIMULANTE E INFLUÊNCIA NO SOLO DE CULTIVO DO FEIJÃO CARIOCA (*Phaseolus vulgaris)*

Santo André - SP
2013

Camila Padilha Batista
Cláudio Augusto Costa Menezes
Igor Marchetti Lima
Laís Medeiros da Silva

OBTENÇÃO DO ÁCIDO PIROLENHOSO PROVENIENTE DA COMBUSTÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO, SUA APLICAÇÃO COMO BIOESTIMULANTE E INFLUÊNCIA NO SOLO DE CULTIVO DE FEIJÃO CARIOCA (*Phaseolus vulgaris)*

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao Curso de Tecnologia em Processos Químicos pela Faculdade Pentágono – Santo André, como requisito parcial para obtenção do grau de Tecnólogo em Processos Químicos.
Orientadora: Prof.Mestre Cleide da Silva Mariano.

Santo André - SP
2013

Camila Padilha Batista
Cláudio Augusto Costa Menezes
Igor Marchetti Lima
Laís Medeiros da Silva

EXTRAÇÃO DO ÁCIDO PIROLENHOSO PROVENIENTE DA COMBUSTÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO E SUA APLICAÇÃO COMO BIOESTIMULANTE

Esse trabalho foi julgado e apresentado para obtenção do grau de Tecnólogo em Processos Químicos no curso de Tecnologia em Processos Químicos da Faculdade de Tecnologia Pentágono.

Santo Andre – SP, ___ de dezembro de 2013

_____

Prof. Claudinei Martins

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Cleide Mariano
Orientadora

_____
Prof. Edson Reis

_____
Prof. Claudia Almeida Figueiredo

Aqueles que nos apoiaram nas dificuldades dessa etapa.

A nossa família.

Aos nossos amigos.

AGRADECIMENTOS

É muito difícil lembrar-se de todas as pessoas que ajudaram no desenvolvimento de um trabalho que durou 9 (nove) meses para ficar pronto. Sim, é uma gestação, e o produto final é nosso filho sem a menor sombra de dúvidas.

Porém, não podemos deixar de agradecer especialmente...

A *Deus,* Que está acima de todas as coisas, e que nos deu sabedoria para desenvolver esse trabalho e não nos matarmos durante todo esse tempo.

As *nossas famílias,* Que forneceram a coragem para concluirmos mais essa etapa de nossas vidas. E por ter muita paciência...

Aos *nossos amigos* de maneira geral, por levarem diversos “nãos” quando nos convidavam para sair porque tínhamos que fazer o TCC.

Aos *nossos gestores e nossas empresas*, por terem tanta paciência conosco e flexibilidade em relação a horário.

A Faculdade de Tecnologia Pentágono, agradecemos por toda a ajuda prestada durante a execução do TCC.

E a certas pessoas que participaram dessa trajetória conosco, Fátima Aparecida Marchetti, Antonio Medeiros da Silva, Roberto Clementino Furini, Dani Vieira Ramos, Matheus Mendes de Oliveira, Daniel Kazakevicius, Wanderlei Souza, Samara Garcia, Arakem Patusca, Roberval Silva, Claudia Figueiredo.

Especialmente à Cleide Mariano por toda a orientação fornecida e por nos dar a luz sobre os problemas que estavam tão obscuros. Muito obrigado mesmo, de coração!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

Com a carbonização da lenha, uma fonte de biomassa no Brasil, é possível a obtenção do extrato pirolenhoso, cuja purificação gera o ácido pirolenhoso. Essa substância é uma mistura de diferentes compostos, dentre os quais prevalece o ácido acético (comprovado por cromatografia). Quando ele é aplicado no solo para cultivo do feijão (*Phaseolus vulgaris)*, em uma determinada diluição, consegue realizar o tamponamento do solo, pelo ácido acético, estabilizando o pH e ajudando na absorção do elemento fósforo, indispensável para o crescimento das plantas. Esse nutriente é dependente da acidez do solo, portanto com a aplicação do ácido pirolenhoso há uma maior liberação de ânions dihidrogenofosfato e monohidrogenofosfato (formas pelas quais o elemento fósforo é absorvido pelas plantas) no meio. O fungo *Micorrizeos arbusculares,* presente em solos tropicais, promove a absorção de água e nutrientes entre o solo e plantas, quando ele está em pH estável, consegue absorver maiores quantidade dos ânions fosfatos (quantificamente comprovado por espectrometria de fluorescência de raio-X), o que promove o desenvolvimento da planta.

Palavras chaves: ácido pirolenhoso; micorrizeos arbusculares; absorção de nutrientes;

Lista de Ilustrações

Figura 1: Oferta Interna de Energia - 2001 16
Figura 2: Fontes de Biomassa 17
Figura 3: Oferta Interna de Energia – 2003 18
Figura 4: Lenha 19
Figura 5: Carvão Vegetal 19
Figura 6: Forno tipo alvenaria 20
Figura 7: Forno de encosta 21
Figura 8: Perspectiva do forno de combustão 33
Figura 9: Vista frontal e lateral do forno com as devidas proporções 34
Figura 10: Sistema de resfriamento 35
Figura 11: Coletor 35
Figura 12: Termômetro 36
Figura 13: Balança 37
Figura 14: Proveta 37
Figura 15: Sistema Extração 38
Figura 16: Pesagem 38
Figura 17: Lata de alumínio com álcool etílico 39
Figura 18: Madeira de eucalipto após a sua queima, carvão 39
Figura 19: Estequiometria da combustão 40
Figura 20: Sistema de filtração a vácuo 41
Figura 21: Filtração do EP 42
Figura 22: Papel de filtro seco em estufa após filtração 42
Figura 23: Sistema destilação simples em funcionamento 43
Figura 24: Feijão Carioca 47

Figura 25: Local de plantio 48

Figura 26: Amostra após o plantio.....48

Figura 27: Seringas para quantificação de amostra e água 49

Figura 28: Esquema de coleta do EP 51

Figura 29: Forno, condensador e coletor de EP 52

Figura 30: Relação entre quantidade de massa e temperatura da extração 53

Figura 31: Valor aferido pH do AP destilado 56

Figura 32: Perfil Cromatográfico do AP 58

Figura 33: pH solo amostra sem AP.....59

Figura 34: pH amostra 7,5 mL de AP 60

Figura 35: Especificações das medidas utilizadas: (1tamanho; 2parte seca; 3raiz)..61

Figura 36: Processo de transformação do ATP em ADP 67

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Estimativa de faturamento por mercado potencial de carvão vegetal 22

Tabela 2 - Principais componentes da queima de Biomassa 23

Tabela 3 - Valores característicos padronizados do EP 44

Tabela 4 - Temperatura e Peso do EP por tempo 52

Tabela 5 - Tabela que relaciona peso com volume para densidade 54

Tabela 6 - Principais analitos detectados 59

Tabela 7 - Tamanho da raiz (*Phaseolus vulgaris*) 61

Tabela 8 - Tamanho da parte seca (*Phaseolus vulgaris*) 62

Tabela 9 - Tamanho da planta (*Phaseolus vulgaris*) 63

Tabela 10 - Resultados quali-quantitativos das amostras sem AP 64

Tabela 11 - Resultados quali-quantitativos das amostras com AP em 2.5mL 64

Tabela 12 - Resultados quali-quantitativos das amostras com AP em 5mL 65

Tabela 13 - Resultados quali-quantitativos das amostras com AP em 7,5mL 65

Tabela 14 - Resultados quali-quantitativos das amostras com AP em 10mL 66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

2.1 Meio Ambiente 15

2.2 Biomassa 16
2.2.1 Fontes de Biomassa 17
2.2.2 Biomassa no Brasil 17
2.2.3 Lenha 18

2.3 Carvoarias 20
2.3.1 Visibilidade no mercado nacional 21
2.3.2 Resíduos da Queima 23

2.4 Extrato Pirolenhoso 24
2.4.1 Processo de obtenção 25
2.4.2 Aplicações 26
2.4.3 Efeito do EP purificado sobre as plantas 26

2.5 Relação dos fungos micorrízicos arbusculare com a raiz do Phaseolus vulgaris 27
2.5.1 Influência do AP no solo, mecanismo de liberação de fosfatos e ação do fungo na absorção 28

3 PARTE EXPERIMENTAL 33

3.1 Equipamentos 33
3.1.1 Forno 33
3.1.2 Tubo condensador 34
3.1.3 Coletor de extrato 35

3.2 Materiais e Acessórios 36
3.2.1 Termômetro 36
3.2.2 Balança 36
3.2.3 Proveta 37

3.3 Procedimento 38
3.3.1 Obtenção do EP 38
3.3.2 Estequiometria da combustão 40
3.3.3 Destilação do EP 41
3.3.3.1 Características do EP 43

3.3.3.2 Índice de acidez 44
3.3.4 Análise cromatográfica do AP 45
3.3.5 Análise do Solo – pH 45

3.4 Aplicação do AP no Feijão 46
3.4.1 Espécie 46
3.4.2 Metodologia e ambiente de cultivo.....47
3.4.3 Análise por espectrometria de fluorescência de raio-X das folhas das amostras visando à quantidade de metais.....49

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 51

4.1 Obtenção do EP.....51
4.1.1 Volume x temperatura de extração.....52
4.1.2 pH do EP 53
4.1.3 Densidade.....54
4.4.4 Balanço de massas.....54

4.5 Destilação do EP 55
4.5.1 pH do AP 56
4.5.2 Densidade.....56
4.5.3 Índice de Acidez 57
4.5.4 Aspectos físicos.....57

4.6 Análise cromatográfica.....58

4.7 Análise do solo – pH.....59

4.8 Resultados do plantio.....60
4.8.1 Análise do crescimento das amostras.....60
4.8.1.1 Tamanho da raiz.....61
4.8.1.2 Parte seca.....62
4.8.1.3 Tamanho da planta 62
4.8.2 Análise por espectrometria de fluorescência de raio-X das folhas das amostras visando à quantidade de metais.....63
4.8.3 Interferência da quantidade de Fósforo nas amostras. 66

5 CONCLUSÕES.....69

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....71

1 INTRODUÇÃO

A sociedade encontra-se em uma época de desenvolvimento sustentável, na qual há a preocupação de manter para as gerações futuras todas as formas de recursos da Terra em condições de igualdade à atual geração.

Em curto prazo é mais lucrativo explorar intensamente um determinado recurso, mas em longo prazo, uma exploração que não respeita os limites de regeneração das espécies gerará perdas da biodiversidade e carências sociais e econômicas às atividades de exploração e extração de recursos.

Baseando-se neste princípio, é necessária a busca de métodos e técnicas de reutilização e redução de matéria não renovável, assim como formas de diminuir a poluição causada pelo seu uso.

O primeiro passo consiste na substituição de fontes não renováveis para obtenção de energia, que atualmente representam cerca de 80% do consumo global, segundo a Agência Internacional de Energia (AIE). A preocupação do ser humano com o meio ambiente está presente em todos os setores, sendo o energético um dos mais requisitados.

Uma alternativa proposta para a substituição desses recursos, visando o custo reduzido e a acessibilidade, é a utilização da Biomassa, que pode ser utilizada para geração de energia limpa, com menor quantidade de resíduos e que podem ser aproveitados, diminuindo o impacto no meio-ambiente.

Esse produto natural utiliza diferentes materiais disponíveis no meio ambiente para geração de energia. Nesse processo, a carbonização do material gera, como resíduo a fumaça, que com o tratamento adequado, pode ser aproveitada.

O processo em questão consiste na condensação da fumaça, o que gera o extrato pirolenhoso, um líquido de cor escura e que contêm em sua composição

alcatrão, óleos vegetais e o ácido pirolenhoso. Esse ácido é obtido quando o extrato pirolenhoso é devidamente tratado, e ele é muito utilizado na agricultura devido ao fato de poder auxiliar no crescimento e desenvolvimento de uma planta.

No decorrer desse trabalho será desenvolvido um processo para obtenção e purificação do extrato pirolenhoso a partir de fumaça obtida pela queima de madeira de eucalipto para posterior obtenção do ácido pirolenhoso. Serão realizadas análises para averiguação das propriedades dos produtos obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Meio Ambiente

A Constituição Federal refere-se ao meio ambiente em seu Capítulo VI:

> *Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações*. [1]

A partir desta definição observa-se que o meio em que vivemos é de nossa inteira responsabilidade para a garantia da qualidade de vida. É necessário se preocupar com a “saúde do meio”, já que nosso conforto está ligado às condições do meio ambiente. Há tempos já são levantadas questões sobre os danos ambientais agravados pelo homem, e o primeiro tópico que vem à mente é o Efeito Estufa.

Gases como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), ozônio (O_3) e vapor d’água impedem que a energia do sol absorvida pelo planeta volte para o espaço, possibilitando assim a vida humana na Terra. Dos principais gases de efeito estufa (GEE) o mais abundante é o CO_2, gás emitido por inúmeras atividades humanas como o uso de combustíveis fósseis. O aumento extremo desses gases é uma preocupação que tem levado a comunidade internacional a criar e estabelecer soluções para este fenômeno. [2, 3, 4]

Há praticas para diminuir a emissão de gases na atmosfera, desde a redução e conscientização do uso de fontes de energia limitadas, como os combustíveis oriundos do craqueamento do petróleo até ações mais simples que concedem um destino aos resíduos da utilização de combustíveis convencionais. [3]

No Brasil existe o processo de queima de lenha para produção de carvão vegetal, conhecida como carvoaria, que emite uma quantidade de GEE na atmosfera que prejudica principalmente a região em que se instala. O produto dessa prática é utilizado na produção de ferro gusa, por exemplo. [5, 6]

2.2 Biomassa

Biomassa é uma fonte de energia renovável que tem origem em resíduos sólidos - animais, vegetais, industriais e florestais. Sob exploração adequada, os resíduos produzidos no mundo são as principais fontes para geração de energia e ainda auxiliam na redução de problemas ambientais.

Com avanço tecnológico, o uso do petróleo e do gás natural se tornou predominante, consequentemente a biomassa começou a perder espaço como fonte energética e sua utilização passou a atuar em regiões agrícolas e residências particulares.

Atualmente o cenário vem tomando formas diferentes e é observada a necessidade de uma revolução conceitual na qual a utilização de biomassa deixa de ser considerada uma fonte de energia primitiva.

A maioria dos países possui interesses em fontes alternativas de energia para reduzir a dependência energética proveniente dos derivados do petróleo. A figura 1 mostra a oferta interna de energia no mundo e apresenta o destaque do petróleo e do gás natural. [7]

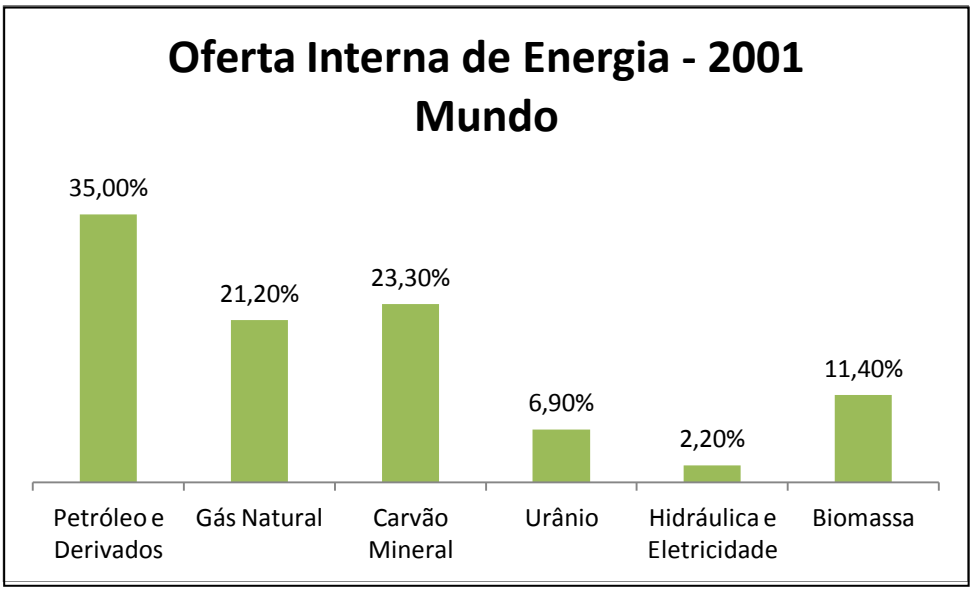

Figura 1: Oferta Interna de Energia - 2001 Mundo. Fonte: Adaptado [8]

2.2.1 Fontes de Biomassa

A biomassa pode ser obtida de vegetais não-lenhosos, de vegetais lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos, nos quais encontram-se os resíduos agrícolas, urbanos e industriais. Assim como também se pode obter biomassa dos biofluidos, como os óleos vegetais (por exemplo, mamona e soja) segundo a figura 2 [9]. As fontes mais conhecidas para obtenção de biomassa são óleo vegetal, cana-de-açúcar e lenha.

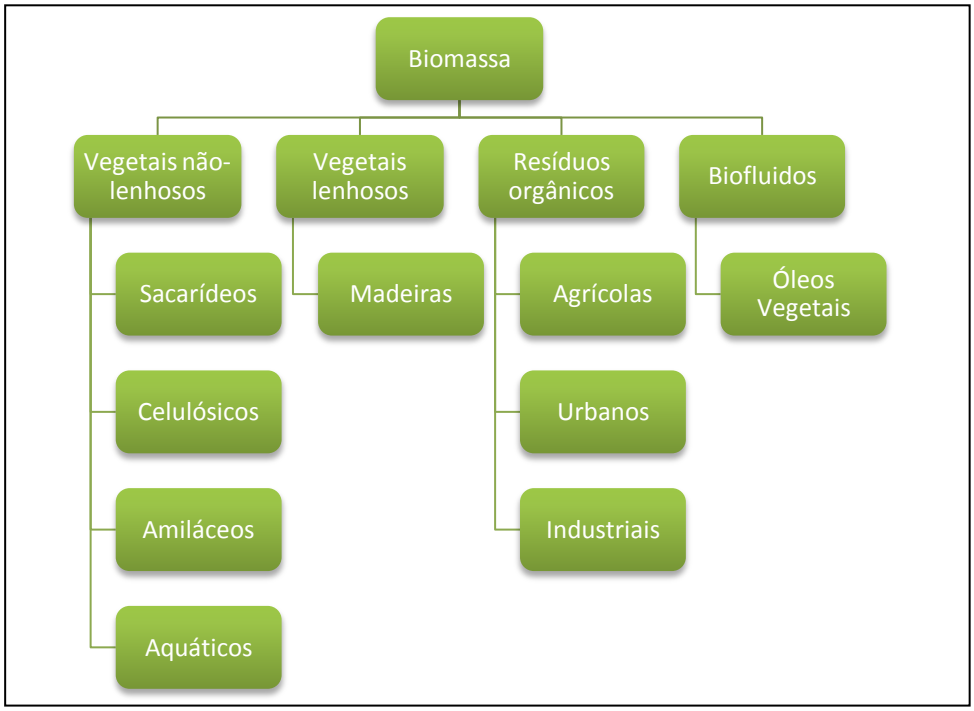

Figura 2: Fontes de Biomassa. Fonte: Adaptado [9]

2.2.2 Biomassa no Brasil

O Brasil possui condições naturais e geográficas favoráveis para a produção de biomassa, pelo seu clima tropical e quantidade de terra agricultável [7]. Dentre as principais fontes de biomassa, estão essencialmente as de cultivos agrícolas.

Na utilização de energia renovável, o Brasil dispara na frente da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) e da média mundial,

utilizando biomassa como 29,6% da oferta interna de energia , como apresentado na figura 3 [10].

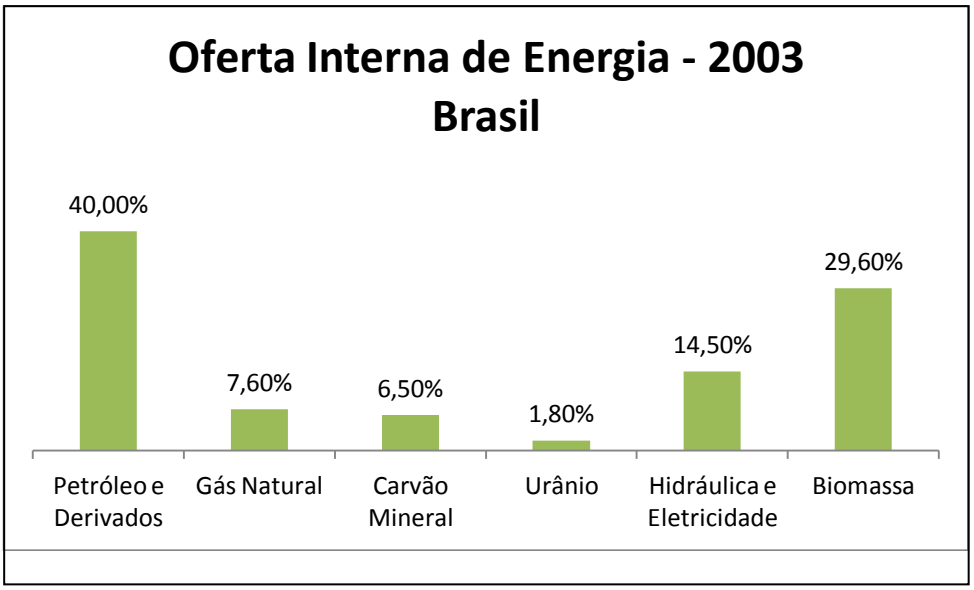

Figura 3: Oferta Interna de Energia – 2003 Brasil. - Fonte: Adaptado [10]

A lenha é considerada uma fonte energética de baixo custo e é vista como a energia dos pobres, por representar até 95% da fonte de energia nos países em desenvolvimento, enquanto nos países industrializados a contribuição dessa fonte chega ao máximo a 4%**.** [9]

2.2.3 Lenha

A primeira fonte de energia utilizada pelo homem que se tornou base energética da civilização antiga, a lenha, figura 4, é uma matéria prima muito utilizada e de baixo custo. Este insumo é encontrado em áreas residenciais, indústrias alimentícias, de bebidas, cerâmica, papel e celulose.

O produto gerado pela queima é o carvão vegetal, figura 5, e é utilizado no setor industrial para produção do ferro gusa, aço e ferro ligas, no setor residencial e comercial, em pizzarias, churrascarias, padarias, bem como em locomotivas a vapor existentes no Brasil.

O beneficiamento de resíduos provenientes da obtenção do carvão vegetal é uma forma de diminuir as consequências da queima causadas ao meio ambiente. A fumaça é um exemplo básico de resíduo que põe em risco a região onde há produção de carvão. [9]

Figura 4: Lenha. Fonte: [11]

Figura 5: Carvão Vegetal. Fonte: [12]

Após a exploração da mata nativa, o reflorestamento para substituição da lenha é realizado principalmente com eucalipto. Cerca de 40% da lenha produzida no Brasil é utilizada para a produção de carvão vegetal. [9]

2.3 Carvoarias

A produção de energia no Brasil desde o período colonial vem sendo baseada na exploração de recursos naturais. A busca por lucros em curto prazo impede o avanço das técnicas utilizadas para tais fins e como consequência grande atraso e resultados inferiores quando comparados aos mesmos produtos gerados por países que investem em novas tecnologias.

As técnicas utilizadas são consideradas primitivas, em sua grande maioria. A forma mais utilizada para produção de energia se dá por meio da queima de madeiras em fornos de alvenaria e de encosta. Os fornos de alvenaria, representados nas figuras 6 e 7, possuem rendimento inferior e promovem queimas incompletas e consequentemente a geração de grande quantidade de resíduos prejudiciais ao meio ambiente e saúde dos trabalhadores [13].

Nos fornos de alvenaria o carregamento é feito por batelada, sendo a madeira cortada em toras, preferencialmente de pequeno diâmetro para facilitar a queima. O controle de ar é feito pelo bloqueio dos orifícios do forno. Neste tipo de forno o acompanhamento da carbonização é feito baseando-se na coloração da fumaça liberada. O processo de carbonização completo dura aproximadamente oito dias. [14]

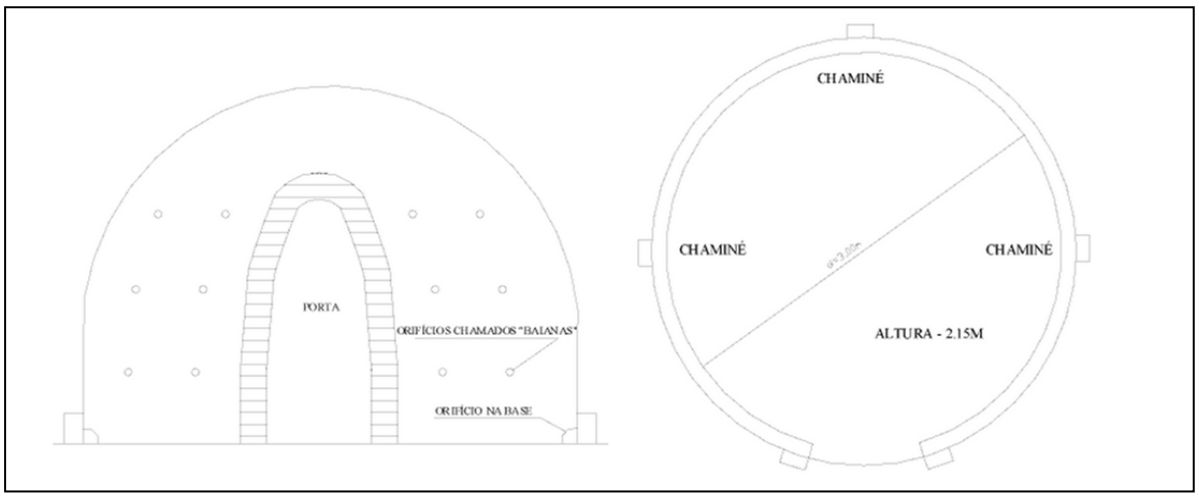

Figura 6: Forno tipo alvenaria. Fonte: Adaptado de [14]

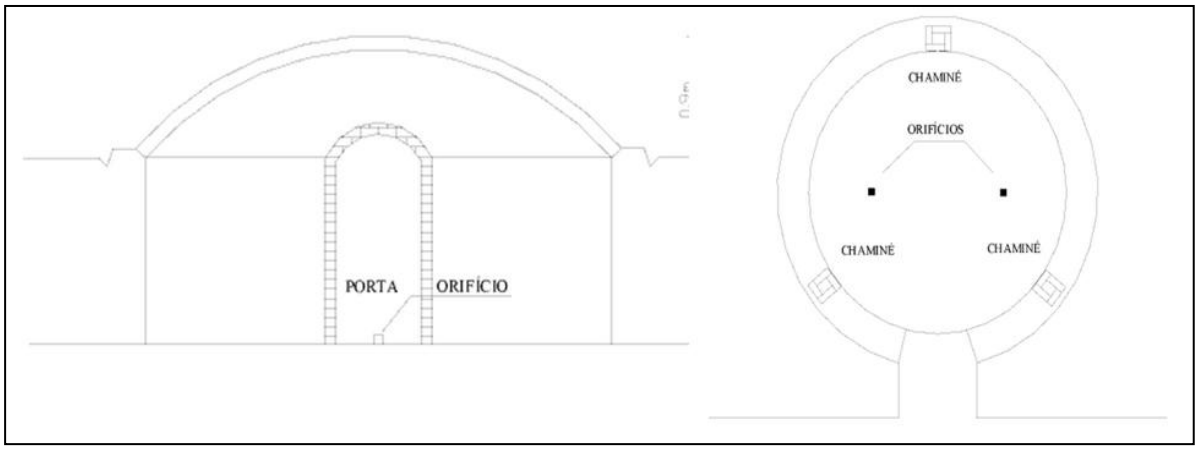

Figura 7: Forno de encosta. Fonte: Adaptado de [14]

2.3.1 Visibilidade no mercado nacional

No Brasil o carvão vegetal é utilizado em larga escala para produção de produtos metalúrgicos e na produção de carvão para uso comercial, gerando muitas toneladas de gases. Ele é produzido principalmente por madeira de replantio.

Há algumas décadas, não havia a possibilidade de agregar valores a estes gases, entretanto, com as tecnologias atuais de menor custo disponíveis e totalmente nacionalizadas, os gases gerados que eram resíduos, hoje podem ser utilizados para diversos fins, quando tratados corretamente. [15,16].

O Brasil utiliza anualmente, cerca de nove milhões de toneladas de carvão vegetal, gerando assim um potencial de produção dos derivados dos gases como o Ácido Pirolenhoso (AP), como demonstra a tabela 1, que destaca os derivados, os mercados potenciais e potenciais de faturamento [15, 16].

Tabela 1 - Estimativa de faturamento por mercado potencial de carvão vegetal

Produto	Mercado	Potencial de Faturamento	
		Memória de Cálculo	R$ Bilhão
Pirolenhoso Concentrado	Existem produtos já aprovados no Ministério da Agricultura para comercialização.	R$ 0,50/Litro x 7,7 Mton x 20% (eficiência) =	0,77
Óleo destilado	Empresas que produzem este óleo já utilizam 100% para queima e geração de eletricidade, inclusive com projetos de crédito de carbono aprovados. Nota: com o fracionamento deste óleo, pode-se obter maior valor agregado e aumentar este potencial de faturamento.	R$ 500/ton x 3,3 Mton (65% do custo do óleo fóssil em energia equivalente) =	1,65
Gases GNC	Tecnologias de carbonização contínua com co-geração podem produzir energia elétrica na potência mínima de 100 kW/ton de gás.	5,7 Mton = 1000 GW x R$ 100/MW =	0,10

Fonte: Adaptado de [15].

Com o preço do carvão, em média, a R$ 500/ton. (base 2007), tem-se anualmente R$ 4,5 bilhões para este produto, em contrapartida ao faturamento dos derivados, com cerca de R$ 2,5 bilhões, gerando uma fatia considerável em relação à base do mercado de carvão vegetal, sem contar com os empregos gerados. [15, 16].

No Brasil destacam-se grandes empresas produtoras de carvão vegetal, principalmente em Minas Gerais, onde 70% dos insumos são produzidos, que vem se mobilizando para o aproveitamento dos resíduos da biomassa. Como exemplo, a empresa Biocarbo Indústria e Comércio, que processa, pioneiramente no Brasil, o alcatrão da siderurgia para produzir desde fertilizantes a insumos da indústria de alimentos, demonstrando que estes derivados apesar de pouco explorado pelas empresas, tem baixo custo de produção, e grande potencial lucrativo. Apesar de apoios e estudos efetuados por universidades e ONGs, dentro do mercado nacional o processo é pouco explorado [15, 16].

2.3.2 Resíduos da Queima

Para aproveitamento de energia da biomassa sólida é necessário que haja sua combustão. Essa reação gera como produtos calor e gases que podem ser condensáveis ou não. A composição dos produtos dependerá do tipo de biomassa carbonizada, a quantidade de oxigênio presente na queima, a duração da carbonização, entre outros, conforme representado na tabela 2.

A combustão completa é o processo que leva as substâncias combustíveis à sua forma mais oxidada e, a combustão incompleta é o processo no qual os produtos de combustão são constituídos, em parte, por formas que representam oxidação parcial dessas substâncias [18].

Tabela 2 - Principais componentes da queima de Biomassa

Compostos	Exemplos	Fonte
Partículas	Partículas Inaláveis	Condensação após combustão de gases Combustão incompleta de material inorgânico Fragmentos de vegetação e cinzas
	Partículas Respiráveis	Condensação após combustão de gases Combustão incompleta de material orgânico
	Partículas Finas	Condensação após combustão de gases Combustão incompleta de material orgânico
Aldeídos	Acroleína	Combustão incompleta de material orgânico
Ácidos Inorgânicos	Monóxido de Carbono (CO)	Combustão incompleta de material orgânico
	Ozônio	Produto secundário de óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos
	Dióxido de Carbono (CO_2)	Oxidação em altas temperaturas do oxigênio do ar
Hidrocarbonetos	Benzeno	Combustão incompleta de material orgânico
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Benzopireno	Condensação após combustão de gases Combustão incompleta de material orgânico

Figura 9: Fonte: Adaptado de [18]

2.4 Extrato Pirolenhoso

O extrato pirolenhoso (EP), vinagre de madeira, licor pirolenhoso ou bio-óleo é uma substância orgânica derivada da carbonização da biomassa que institui-se da decomposição química obtida por aquecimento gerando três fases: a sólida, que gera o carvão vegetal; outra gasosa, e a líquida denominada fração pirolenhosa [19, 20, 21]. As proporções de cada fase dependem muito de fatores como a temperatura, o procedimento de queima, a espécie de biomassa utilizada e o equipamento empregado [22].

A produção do EP vem de muito tempo atrás: têm-se informações de relatos de aplicação do mesmo há milênios atrás; em alguns países como a China e a Índia era empregado no tratamento de doenças.

No continente Europeu por volta do século XVII, já se tinha informações sobre o processo de destilação seca da madeira, para a manufatura de alcatrão e aproveitamento de EP, mas seu uso em larga escala ocorreu somente por volta de 1813, na Inglaterra, em que o EP era empregado na coloração do linho [23, 24]. Em 1820 houve três companhias que produziam o AP e introduziram os destiladores para a produção do mesmo. A difusão das primeiras pesquisas com o EP ocorreu por volta de 1874, no Japão. Na data de 1893, as pesquisas de campo experimentais destinavam a construção de novos tipos de fornos e o desenvolvimento de técnicas de obtenção de óleo de terebentina e alcatrão. Em 1941, já havia oito companhias produzindo o EP com grandes lucros [25].

Com o fim da Segunda Guerra Mundial, começou-se a utilização do EP na agricultura, em 1945 ocorreu à primeira publicação do livro com relatos da utilização do EP, com o título “Fabricação e Utilização do Extrato Pirolenhoso”, por Tatsujiro

Fukuda [23]. Atualmente no Brasil sua aplicação na agricultura é recente e vem sendo estudada principalmente pelo Dr. Shiro Miyasaka.

2.4.1 Processo de obtenção

O método de carbonização institui-se com a irradiação de calor na superfície da biomassa, seguida da transferência de calor e massa, consequentemente trata-se de um processo físico - químico, no qual ocorre a decomposição térmica de compostos orgânicos de biomassa, gerando subprodutos como resíduo sólido, carvão, cinzas que provem da matéria prima que não evaporou, uma fração volátil de gases e vapores orgânicos condensáveis de onde provem o EP. Cada produto desejado vai depender dos padrões aplicados na carbonização, como temperatura, taxa de aquecimento, fluxo de gás inerte etc. [20, 21, 25, 26, 27, 28].

Na decomposição térmica da celulose, hemicelulose, lignina, entre outros, há principalmente a redução do nível de polimerização, formando radicais livres, eliminando água, efetuando a formação de grupos carboxílicos, alcoóis, aldeídos, produção de monóxido e dióxido de carbono e outros produtos. [28, 29, 30, 31, 32]

O produto líquido obtido na decomposição térmica é uma mistura complexa de compostos orgânicos com o aspecto visual de um líquido levemente viscoso, solúvel em água, que apresenta uma cor preta amarronzada, um odor característico de fumaça e pH por volta de 3. [22, 26, 27, 33]

O alcatrão bruto é um dos subprodutos retirados na destilação do EP. Seus compostos, quando fracionados, podem ser utilizados na indústria química, farmacêutica, alimentícia, madeireira, entre outras. É de total importância sua retirada para a obtenção de um AP de qualidade, já que o alcatrão possui efeitos tóxicos [34].

Pela literatura somente foram identificados cerca de 40% a 60% do EP, apresentando mais de 200 elementos químicos diferentes. Para avaliações quantitativas predomina-se o ácido acético, metanol, acetona, levoglucosan e outros.

2.4.2 Aplicações

O EP, depois de tratamento e purificação aplica-se a diversos fins na agricultura, como bioestimulante orgânico, fungicida, nematicida, desinfetante de solo, e etc. Como demonstrado em outros estudos, à aplicação do EP purificado mostrou efeitos benéficos no desenvolvimento radicular e aumento no teor de Brix (teor de açúcar) nos frutos [8, 11, 12, 23, 35, 36].

O EP purificado diluído em água pode ser adicionado a defensivos químicos, mantendo a calda com pH correto e estável por mais tempo melhorando a qualidade do mesmo e reduzindo a dosagem em até 50%, sem alterações na sua eficiência, ressaltando que o mesmo não deve ser aplicado em defensivos de natureza alcalina, pois pela característica ácida do EP purificado o defensivo se degrada[37].

Também pode ser adicionada a ração animal, onde em proporção correta condiciona uma melhoria na absorção dos nutrientes, devido ao aumento da flora intestinal do animal [8, 11, 12, 23, 36].

2.4.3 Efeito do EP purificado sobre as plantas

Os estudos indicam que as características físicas e químicas, com destaque a presença de substâncias com o potencial quelatizante do AP, influenciam na eficiência de produtos fitossanitários e a absorção de nutrientes em pulverizações no solo e foliares.

Este produto diluído em água em proporções adequadas e aplicado no solo beneficia positivamente as propriedades físicas, químicas e biológicas, favorecendo o aumento de micro-organismos que influenciam diretamente na absorção de nutrientes do solo pelo sistema radicular das plantas [8, 11, 12, 23, 38]

2.5 Relação dos fungos micorrízicos arbusculare com a raiz do Phaseolus vulgaris

Os *micorrízicos arbusculare* são geralmente encontrados em solos tropicais e são aptos a formar micorrizas com 95% das espécies de plantas, inclusive a *Phaseolus vulgaris*.

As micorrizas formam-se quando o fungo *micorrízicos arbusculare* apossa-se das raízes da planta formando uma ligação na parte radicular tanto internamente como extracelularmente, formando arbúsculos, que são estruturas de sobremodo ramificadas promovendo a absorção de nutrientes minerais e água do solo e transferindo-os para as raízes da planta [39, 40]. Em troca, a planta por meio da fotossíntese, fornece energia e carbono para a perduração e ampliação dos fungos, realizando assim uma simbiose.

Esta troca é composta por indivíduos que são especializados em conceber de formas complementares a aquisição de energia e nutrientes [41]. Desta simbiose há vários efeitos benéficos, entre eles o mais marcante é o aumento do crescimento da planta por meio da assimilação dos nutrientes.

Tipicamente, o talo de um fungo baseia-se em filamentos ramificados em todas as direções, sobre ou dentro de substrato que exploram como alimento. Tais filamentos denominam-se hifas. As hifas atuam como extensão das raízes das plantas, uma vez que, pela sua grande capacidade de ramificação, exploram o solo,

realizando absorção de água e nutrientes minerais, que são transferidos para as plantas por meio de estruturas intracelulares, efêmeras, designadas arbúsculos. Em troca, a planta transfere ao fungo fotoassimilados [42, 43].

Quanto ao benefício nutricional da simbiose, a hifa externa do fungo micorrízico arbuscular pode fornecer 80% do fósforo, 25% do nitrogênio, 10% do potássio, 25% do zinco e 60% do cobre [44]. Esta simbiose com fungos também pode apresentar grande resistência à seca, que plantas não colonizadas por fungos micorrízicos [42,43, 44].

2.5.1 Influência do AP no solo, mecanismo de liberação de fosfatos e ação do fungo na absorção

Ácidos são substâncias que em meio aquoso liberam íons hidrogênio (H^+); os ácidos fortes dissociam-se completamente no solo, os ácidos fracos dissociam-se muito pouco gerando baixa concentração de (H^+). Nos solos o pH alterna-se entre 3 a 10 pH; em solos brasileiros as variações ficam entre 4,0 e 7,5 pH [45].

Os solos podem ser espontaneamente ácidos devido à pobreza de bases na constituição do mesmo, em processos naturais que removem elementos como K, Ca, Mg, ou ocasionadas por fertilizantes com bases amoniacais e de ureia, que enquanto se transformam no solo pela ação dos micro-organismos liberam H^+. O H^+ liberado é um cátion trocável para solução do solo, que será lixiviado com um aniôn acompanhante, acentuando a acidificação do solo [45, 46, 47].

Com os dados da análise cromatográfica do AP extraído e destilado e as informações referidas na literatura, o constituinte de porção maior é o acido etanoico (ácido acético), que tem como característica ser um ácido fraco e seu comportamento no solo se assemelha ao de uma solução tampão. [48]

As soluções tampão são muito utilizadas, devido a qualquer sistema biológico ser dependente do pH, e esta resiste a mudanças de pH quando ácidos ou bases são adicionados ou quando uma diluição ocorre.

Embora têm-se conhecimento de vários tipos de solução tampão, elas geralmente são constituídas de uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada, ou da mistura de uma base fraca e seu ácido conjugado [48].

A ionização e dissociação do ácido acético em água ocorrem da seguinte forma:

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

A reação entre o ácido acético e a água pode ser descrita em equilíbrio baseando-se na teoria de Bronsted-Lowry, que descreve que o próton é o responsável pelo caráter ácido-base, assim uma espécie química ácida é doadora de prótons H^+, e uma espécie química básica é receptora de prótons H^+. Como conclui a teoria, demonstra-se que as duas espécies coexistam em arranjo par conjugado ácido-base, isto é, necessariamente a base recebe o próton cedido pelo ácido.

Enfatizando-se que algumas espécies comportam-se como ácido ou base, e seu comportamento vai depender da espécie em que vai se associar, denominando-se espécie anfótera. No caso da reação com o ácido acético a água comporta-se como base, formando íon acetato como base conjugada (CH_3COO^-), e um íon hidrônio como ácido conjugado H_3O^+. [49, 50, 51].

A capacidade tamponante é a quantidade de íons hidrônio ou hidróxido que um tampão pode absorver sem uma mudança significativa em seu pH. Ela depende do pH relativo do seu pKa e da concentração da solução tampão. Quanto mais próximo o pH do tampão estiver do pKa do ácido fraco, melhor a capacidade

tamponante da solução tampão, ou seja, esta poderá resistir a variações no pH com a adição de ácidos ou bases. Um tampão eficaz tem pH = pKa ± 1. O valor de pKa do ácido acético é igual 4,75, portanto, uma solução tampão acetato funcionará como um tampão eficaz na faixa de pH de 3,75 – 5,75 [49].

Na composição do solo a matéria orgânica consiste em um conjunto de compostos em vários estágios de decomposição de resíduos de plantas e animais [13]. São classificados como substâncias húmicas e não húmicas: as não húmicas têm atributos químicos bem definidos e são formadas por polissacarídeos, aminoácidos, açúcares, proteínas entre outras; as substâncias húmicas não exibem atributos físicos e químicos bem definidos e se dividem em ácido húmico, ácido fúlvico e húmina e tem como base suas características de solubilidade [52].

As substâncias húmicas são fracionadas nestas três partes citadas em razão da solubilidade das mesmas, sendo os ácidos húmicos determinados como a porção solúvel em meio alcalino, o ácido fúlvico é solúvel quando o extrato alcalino for acidificado e a húmina é a porção não extraída nas duas situações anteriores [52, 53]. Estas frações são bem semelhantes, sendo apenas diferenciadas pela massa molecular, presença de grupos funcionais, grau de polimerização e etc [52].

Os ácidos húmico e fúlvico contêm teores de grupos funcionais contendo oxigênio, como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos [54].

Os grupos carboxílicos dos ácidos fúlvicos e húmicos no solo funcionam como o ácido fraco e a água descritos na teoria de Bronsted-Lowry, constituindo uma ação tamponante numa ampla faixa de pH do solo [55, 56].

Em um estudo sobre a capacidade de ácidos orgânicos com baixa massa molecular, como o ácido acético, na disponibilização de fósforo (P) dos fosfatos naturais, demonstraram que as reações que abrangem o sistema de liberação de P,

não dependem exclusivamente do pH, mas relaciona-se diretamente com as características dos ácidos orgânicos. [57].

O P é um nutriente que interfere na produção de compostos orgânicos, produção de energia, na respiração, divisão celular e em inúmeros processos metabólicos. O mesmo é um nutriente móvel, e suas formas iônicas que são absorvidas pelas plantas são o $H_2PO_4^-$ (dihidrogenofosfato) e HPO_4^{2-} (monohidrogenofosfato). Geralmente o P presente no solo está complexado com os elementos Ferro (Fe), Alumínio (Al) ou Cálcio (Ca), e com a matéria orgânica, ou livre na solução do solo. O P também encontra-se nas formas orgânicas e inorgânicas, tanto na fase sólida quanto na líquida, mas devido à baixa quantidade de água retida pelo solo, a quantidade de P em solução acessível para as plantas é muito baixa.

No tamponamento do solo, o ácido acético (principal componente do AP) reage com o fosfato de ferro III dihidratado e se tem como produto a formação do hidróxido de ferro, o ácido ortofosfórico e o grupo acetato.

$$CH_3COOH + FePO_4.2H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_2 + H_3PO_4 + CH_3COO^-$$

O ácido ortofosfórico em meio aquoso se ioniza parcialmente conforme reação:

$$H_3PO_4 + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4 + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HPO_4^-$$

$$HPO_4 + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + PO_4^-$$

Portanto é liberado o íon hidrônio, ânion dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato e fosfato . Estes são mais facilmente absorvidos pela raiz da planta através da difusão [58], processo este que faz o contato da raiz com o nutriente a ser absorvido. Com a presença do fungo *micorrizeo arbusculare* a raiz

adquire uma forma mais “alongada”, permitindo que esse nutriente seja interceptado no solo de maneira mais rápida, ou seja, um caminho mais curto para a planta absorver o ânion que possui P na sua formação.

A adsorção competitiva entre o P e os ácidos carboxílicos pelos sítios de adsorção do solo gera a elevação do P na solução [59].

Estudos relatam que espécies de micorrizas ocorrem em solos com pH na faixa de 2,7 a 10 [60]. Mas no geral a faixa ideal para germinação desses fungos é o pH de 6 a 7 [61]. Também foi salientado que o fluxo de H^+ influencia no crescimento, ramificação das hifas e a identificação do hospedeiro. Assim, agindo como regulador da sinalização, os prótons H^+ estão englobados não só no crescimento inicial, após a germinação, mas na comunicação molecular entre planta e fungo, ressaltando que esta interação depende crucialmente da relação entre planta, solo e fungo [62].

Como fator crucial o pH influencia direta e indiretamente na capacidade de absorção dos nutrientes do solo da planta, sendo que a faixa ideal para absorção, por exemplo, do N e P é entre 6,5 e 7,5. No caso do P sua absorção diminui com pH inferior a 5.

Então os ácidos carboxílicos já presentes e inseridos no solo geram um ambiente favorável para o crescimento de micro-organismos e sua interação com as plantas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

Foram utilizados no experimento três elementos fundamentais: O forno, o tubo condensador e o coletor do EP.

3.1.1 Forno

O forno foi feito de chapa metálica com medidas que o deixassem com certa mobilidade. O mesmo conta com uma porta removível na parte frontal, de modo a facilitar a inserção de madeira e comburente (álcool etílico), representado na figura 8.

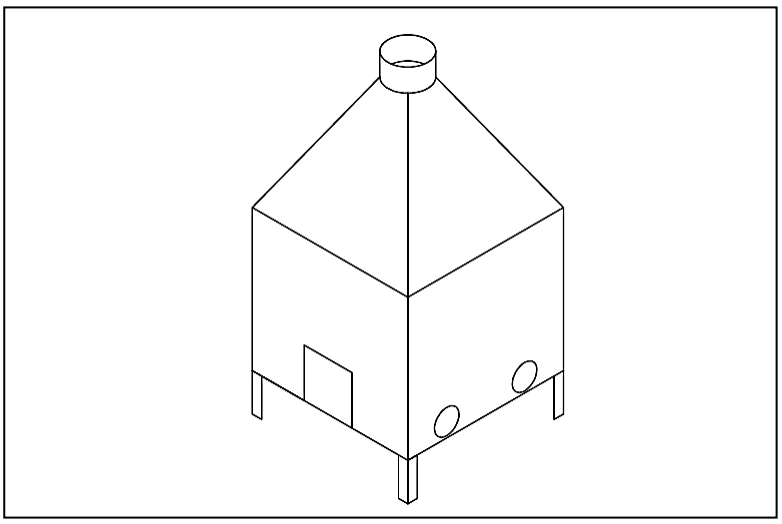

Figura 8: Perspectiva do forno de combustão. Fonte: Própria

Para a entrada de oxigênio no sistema e eficiência na carbonização, foram feitos quatro furos de aproximadamente 5 cm de diâmetro nas laterais do forno, conforme esquematizado na figura 9.

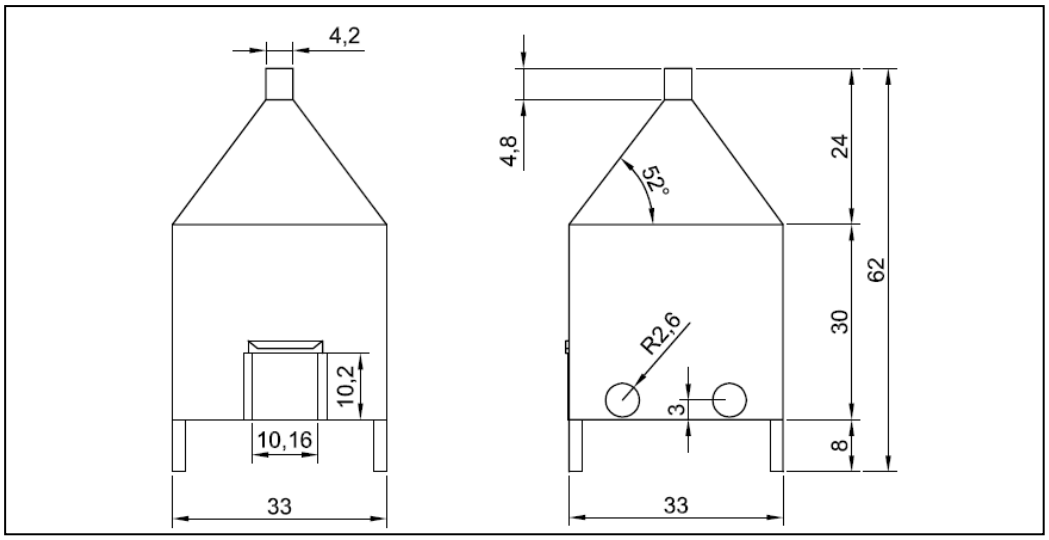

Figura 9: Vista frontal e lateral do forno com as devidas proporções. Fonte: Própria

No topo do forno encontra-se a saída de fumaça, onde é encaixado o tubo condensador. Essa parte é de extrema importância, deve estar com boa vedação para impedir ao máximo o escape de gases resultantes da combustão.

O material do forno mostrou-se apto ao processo, pois não foi observado nenhum tipo de alteração com o mesmo.

3.1.2 Tubo condensador

O tubo foi feito do mesmo material que o forno, contando com um encaixe em uma das pontas e uma perfuração para inserção de um termômetro.

Com a otimização do processo, foi observada a necessidade de troca de calor, portanto, após algumas tentativas, foi elaborado um sistema de resfriamento formado por um joelho com visita de PVC, que recebia água pela parte de cima e liberava esta por gravidade em menor vazão por um furo feito na outra extremidade do sistema apresentado na figura 10. O sistema era reabastecido sempre que necessário.

A troca de calor foi observada, uma vez que a água que passava pelo sistema

encontrava-se mais quente.

Figura 10: Sistema de resfriamento. Fonte: Própria

3.1.3 Coletor de extrato

Levando em consideração o baixo custo e a sustentabilidade, foi utilizado como coletor uma garrafa PET, o material mais reciclado no Brasil até o ano de 2010 [62]

O coletor tinha capacidade para 1,5L e sua parte superior foi cortada para eficiência da coleta e menor risco de perda de EP. O mesmo não apresentou necessidade de substituição, é representado na figura 11.

Figura 11: Coletor. Fonte: Própria

3.2 Materiais e Acessórios

Para a execução da experiência prática, foram necessários alguns acessórios que se mostraram determinantes na metodologia aplicada: termômetro, balança, e proveta.

3.2.1 Termômetro

O controle de temperatura é necessário para evitar a produção de um AP de baixa qualidade ou grandes quantidades de alcatrão. [37]

O termômetro utilizado possui faixa de trabalho de 0 a 250°C. Foi necessário um cuidado especial para apoiar o termômetro no condensador de forma que a vedação fosse eficaz e evitasse a perda de fumaça, conforme apresentado na figura 12.

Como a intenção era mensurar a temperatura da fumaça, o termômetro localizava-se no meio do diâmetro interno do tubo e não encostava-se à superfície do metal.

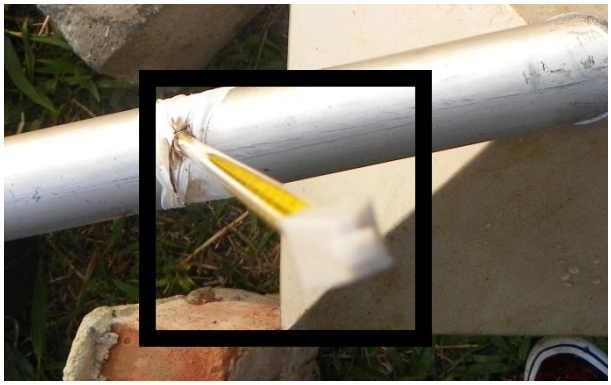

Figura 12: Termômetro. Fonte: Própria

3.2.2 Balança

Para realização do balanço de massas, as quantidades de madeira a ser queimada foram controladas utilizando a balança da marca Western® com peso

máximo de 2000 gramas, apresentado na figura 13. A intenção da utilização da balança foi para o controle da quantidade de massa de eucalipto que era colocada no forno para a combustão contra a quantidade de carvão produzida ao fim da experiência.

A balança adquirida atendeu as expectativas e o seu uso foi de modo satisfatório.

Figura 13: Balança. Fonte: Própria

3.2.3 Proveta

A proveta foi necessária para mensurar a quantidade de EP no final de cada hora, segundo o cronograma do experimento. A mesma é da marca Laborol Brasil ® é graduada até 100 mL, conforme a figura 14, a seguir.

Figura 14: Proveta. Fonte: Própria

3.3 Procedimento

3.3.1 Obtenção do EP

A prática foi realizada em um local aberto com capacidade necessária para montagem do sistema de coleta do EP.

A primeira etapa foi à montagem da aparelhagem, com os acessórios e equipamentos necessários para o processo do mesmo, conforme a figura 15.

Figura 15: Sistema Extração. Fonte: Própria

A segunda etapa da prática era a alimentação do forno com as rodelas e pedaços de madeira, fonte do EP. A madeira era pesada antes da sua inserção no forno, para futuros cálculos de balanceamento. A balança utilizada está representada na figura 16.

Figura 16: Pesagem. Fonte: Própria

Foi utilizada uma lata de alumínio, apresentada na figura 17, para armazenamento do álcool etílico dentro do forno, para alimentação da carbonização da lenha.

Figura 17: Lata de alumínio com álcool etílico. Fonte: Própria

O controle foi feito a partir do momento em que a primeira gota de EP deixava o condensador, então era registrado de hora em hora o volume coletado e a cada quinze minutos marcava-se a temperatura apresentada pelo termômetro.

Toda vez que alguma rodela de madeira formava carvão na maior parte da sua área, a mesma era retirada e pesada conforme representado na figura 18. Esse ciclo de controle de temperatura, de volume, e de reposição de madeira durava cerca de cinco horas.

Figura 18: Madeira de eucalipto após a sua queima, carvão. Fonte: Própria

Após toda a finalização da segunda etapa, todo o EP era armazenado em uma embalagem de plástico, os carvões eram pesados e todos os instrumentos eram limpos e guardados.

3.3.2 Estequiometria da combustão

Como definição básica, a estequiometria caracteriza-se por permitir a relação entre quantidades de reagentes e produtos que participam de uma reação. Esse procedimento se torna necessário, para realização do balanço de massas, que fornecerá o rendimento da produção de EP.

Inicialmente efetuou-se a pesagem da madeira antes da queima para quantificação final da estequiometria. Como a fumaça e as cinzas são de difícil quantificação, realizou – se uma relação entre as massas da madeira, EP e carvão e por eliminação obteve-se a massa da fumaça não condensável e cinzas como demonstra a figura 19, representada a seguir.

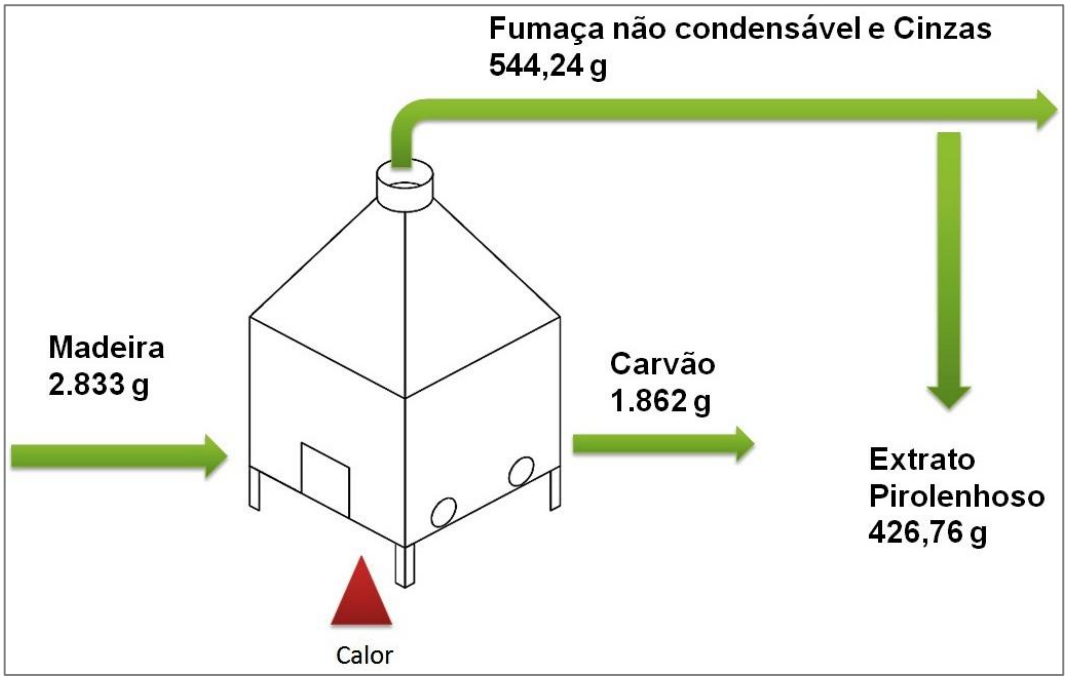

Figura 19: Estequiometria da combustão. Fonte: Própria

3.3.3 Destilação do EP

Para o tratamento da amostra para posterior separação do AP, uma alíquota do extrato foi levada à filtração a vácuo apresentado na figura 20, onde se percebeu uma retenção significativa de alcatrão e materiais sólidos no papel de filtro, conforme mostrado nas figuras 21 e 22.

O EP deve ser levado à separação de seus principais componentes (alcatrão, óleos vegetais e AP) para obtenção do produto desejado. Para tal objetivo o produto é colocado em repouso por aproximadamente seis meses para decantação (separação da mistura por densidade) [63], porém, visando otimização do tempo foi utilizada como método de separação a destilação simples.

No processo de destilação deve-se atentar a alguns critérios importantes, como a temperatura, que deve estar entre 115 ºC ± 5, pois esta é a temperatura de ebulição do ácido [64], do alcatrão é por volta de 270 ºC e dos outros componentes entre 260 e 400 ºC [65]

Figura 20: Sistema de filtração a vácuo. Fonte: Própria

Figura 21: Filtração do EP. Fonte: Própria

Figura 22: Papel de filtro seco em estufa após filtração. Fonte: Própria

Estipulou-se, então, a separação por destilação simples apresentada na figura 23, que é empregada para separação de um liquido volátil de uma substância não volátil, ou de líquidos que possuem uma diferença no ponto de ebulição maior que cerca de 80 ºC.

Primeiramente a amostra foi inserida no balão de fundo redondo, contendo esferas de vidro que aumentam a superfície de contato, evitando um excesso de turbulência na ebulição.

Em seguida a amostra é aquecida até chegar ao ponto de ebulição de um dos componentes da solução. A temperatura é controlada por um termômetro, o vapor gerado é forçado a passar pelo condensador, que é um tubo de vidro cercado por um fluxo contínuo de água.

O vapor vindo do balão de fundo redondo entra em contato com as paredes frias do condensador retorna ao estado líquido e escorre até um recipiente onde é coletado.

Observando a temperatura é possível controlar se ainda há produto de interesse na solução, pois a mesma só se eleva quando todo o componente foi extraído.

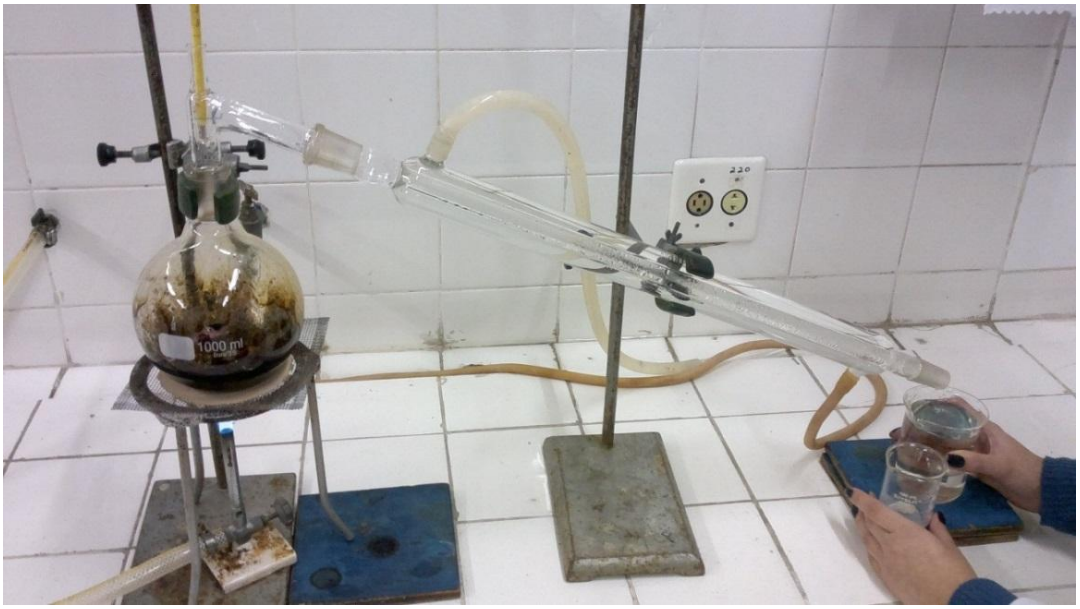

Figura 23: Sistema destilação simples em funcionamento. Fonte: Própria

3.3.3.1 Características do EP

Os aspectos físicos como coloração e existência de material em suspensão foram comparados aos padrões anteriormente estabelecidos, conforme tabela 3.

Tabela 3 - Valores característicos padronizados do EP

Características	Extrato Pirolenhoso
	Destilado
pH	3,0 ± 0,4
Densidade	1,002 ~ 1,010
Acidez (%)	1,5 ~ 3,0
Cor	Sem cor
Transparência	Transparente, sem material em suspensão
Temperatura de coleta – fumaça (°C) (boca de saída chaminé)	80 ~ 120
Matéria prima de carbonização (tempo de estocagem após corte	Dentro de seis meses

Fonte: Adaptado [64]

3.3.3.2 Índice de acidez

Posteriormente definiu-se o índice de acidez do produto através do seguinte procedimento: pipetou-se 1 mL de AP em um Erlenmeyer, no qual foi adicionado 100 mL de água destilada. A amostra foi homogeneizada e adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína.

A bureta foi preenchida com 50 mL de uma solução de NaOH 0,1M, e efetuou-se a titulação em triplicata, no qual os valores consumidos foram de 0,6; 0,5; 0,5 mL de NaOH 0,1M.

Com os valores obtidos calcula-se o índice de acidez por meio da fórmula:

$$IA = \frac{VxMxFCxMM}{m}$$, onde:

IA = Índice de acidez.

V = Volume de NaOH gasto na titulação.

M = Molaridade da solução de NaOH.

FC = Fator de correção

MM = massa molar da solução de NaOH.

m = massa da amostra.

3.3.4 Análise cromatográfica do AP

A técnica utilizada para comprovar a validade do AP obtido por meio da extração foi a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, no equipamento GC-MS – Thermo Scientific alta resolução.

A amostra foi vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel, específico para o detector. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa pela coluna contendo a fase estacionária, onde ocorre a separação do composto.

As amostras provenientes do cromatógrafo a gás, no estado gasoso, são bombardeadas com um feixe de elétrons de alta energia que age na amostra, na fase gasosa, e em seguida o aparelho através do detector reconhece os íons positivos, negativos e radicais gerados pelo impacto dos elétrons.

Esta leitura gera um gráfico de espectro de massa, onde se visualiza os picos de intensidades variáveis, cada pico equivale a íons com razão massa/carga. O grau do pico sugere a quantidade relativa do íon molecular a ser analisado. [65,66]

3.3.5 Análise do Solo – pH

Para controle efetuou-se a aferição do pH do solo antes e depois da aplicação do AP, seguindo o seguinte procedimento:

Preparou-se uma solução com 100 mL de água destilada e solo em uma concentração a 20% do volume da solução, ou seja, para os 100 mL da solução usou-se 20 g de solo. Em seguida efetuou-se a homogeneização com o auxílio da bagueta, com agitação constante até que se observou-se uma boa solubilização do

solo, então efetuou-se a aferição do pH com papel indicador universal pH 0-14 Merck. [63,64].

3.4 Aplicação do AP no Feijão

Para aplicação do AP utilizou-se o padrão de diluição fornecido pela empresa BIOCARBO IND. E COM. LTDA, que recomenda o seguinte procedimento: Utilizar 5 mL de AP diluídos em 100 mL de água e do mesmo retirar 1 mL para aplicar na terra do plantio do feijão a cada 30 dias. Foi estipulada a variação de concentração do AP para se obter o resultado com uma concentração menor e maior para uma análise mais criteriosa e abrangente da ação do produto, sendo estas: 0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mL de AP em 100 mL de água.

3.4.1 Espécie

O feijão *Phaseolus vulgaris*, é encontrado em vários locais do globo terrestre, com registros de cultivo desde 6000 a.C. no Peru, geralmente cresce eretamente com tamanho médio de 60 cm [34, 64].

Tem um ciclo de vida curto entre 70 e 100 dias, com folhas trifolioladas simétricas bilateralmente. As flores, conforme a espécie apresentam cores variadas [65]. O feijão exige uma temperatura média de 28 ºC durante o dia e 18 ºC durante a noite, solo com um bom teor de matéria orgânica, o teor de umidade deve ser estável, pois interfere diretamente no rendimento do feijoeiro. A época de plantio vai de agosto a dezembro e colheita é feita entre janeiro e fevereiro para primeira safra, e entre abril e maio segunda safra [67, 68, 69, 70, 71].

Optou-se pela escolha da espécie carioca para o cultivo pelo período de plantio estipulado pela literatura ser compatível com a época residente e pelo mesmo ser comum no mercado.

3.4.2 Metodologia e ambiente de cultivo

Para o plantio foram utilizadas sementes com o mínimo de tratamento químico possivel, o que foi priorizado para evitar-se a ação de qualquer interferente no cultivo das amostras. A figura 24 apresenta a semente utilizada no cultivo.

Figura 24: Feijão Carioca. Fonte: Própria

Definiu-se o local de cultivo pela recepção contínua de luz solar. O cultivo foi efetuado em vasos individuais para controle aprimorado da ação do produto nas amostras. A figura 25 apresenta o local escolhido para o plantio e a figura 26 uma amostra após o mesmo.

Figura 25: Local de plantio. Fonte: Própria

Figura 26: Amostra após o plantio. Fonte: Própria

Para quantificar o volume de AP para aplicação na amostra foi utilizado uma seringa de 3 mL de graduação de 1 em 1 mL e uma outra de volume maior para a diluição com água, apresentados na figura 27.

Figura 27: Seringas para quantificação de amostra e água. Fonte: Própria

As sementes foram dispostas aproximadamente 2 cm abaixo da superfície da terra e em seguida aplicado o AP já diluído no solo em triplicata para cada diluição, e em seguida efetuou-se a rega do solo com água.

3.4.3 Análise por espectrometria de fluorescência de raio-X das folhas das amostras visando à quantidade de metais

Para análise dos componentes químicos contidos nas amostras, foi realizada a análise espectrométrica da folha mais verde de cada amostra em todas as diluições do A.P aplicado.

A análise foi realizada em um equipamento para identificação de metais, pois para o desenvolvimento da planta os mesmos são os elementos mais significativos no crescimento e em termos de massa seca e tamanho total.

Para realizar a análise da quantidade de metais presentes em cada amostra das diluições de A.P, foi utilizado o equipamento X-5000 XRF Analyzer, do fabricante Horiba Scientific. O equipamento usa a técnica de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.

A análise por fluorescência de raios X pode ser tanto qualitativa como quantitativa e é baseada na medição das intensidades dos raios X que são específicos emitidos pelos elementos que estão presentes na amostra. [72, 73]. Os raios X emitidos por uma fonte radioativa excitam os elementos, que por sua vez, emitem linhas de espectros com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento entra em estado de excitação, o mesmo tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e assim os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher o nível eletrônico. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento.

De modo resumido a análise por fluorescência de raios X consiste de três principais fases: excitação dos elementos que estão na amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X**.**

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção do EP

O experimento foi desenvolvido de diversas maneiras, porém sempre com o objetivo de queimar biomassa para a produção de fumaça que atravessa por uma tubulação a fim de ser condensada, sendo coletado ao fim do processo o EP.

A primeira forma encontrada para montagem de um sistema de coleta do EP era formado por um tudo condensador de bambu de 9 metros de comprimento, representado na figura 28, a seguir. [37]

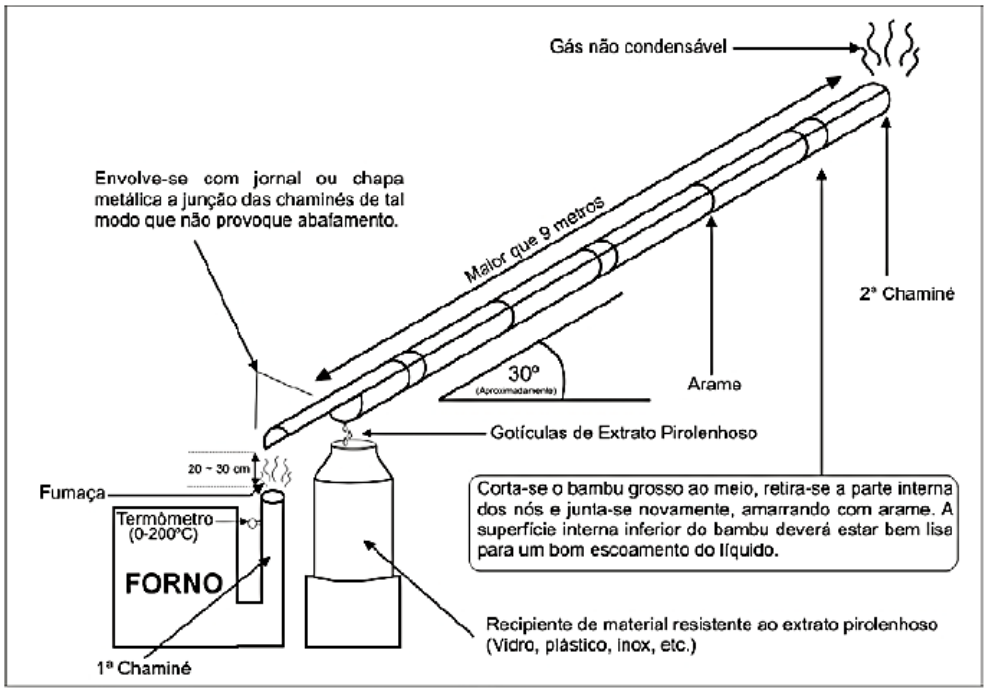

Figura 28: Esquema de coleta do EP. Fonte: [62]

Após tentativa de utilizar o bambu como condensador, foi observado a falta de manejo e prática com esse material e a sua adaptação para o experimento. Em outras referências, constava a informação do uso de diversos materiais para confecção do tubo condensador, o que permitiu uma maior liberdade de escolha.

Foi então definido outro método para extração, utilizando um forno de chapa

metálica e um condensador do mesmo material. Para a coleta foi utilizada uma garrafa PET. O esquema de extração está representado na figura 29, a seguir.

Figura 29: Forno, condensador e coletor de EP. Fonte: própria

Com as devidas adaptações foi possível a obtenção do extrato pirolenhoso. Conforme as referências descrevem, para se obter o resultado esperado da extração do EP, deve-se seguir alguns procedimentos básicos e controlar algumas variáveis, as quais serão descritas.

4.1.1 Volume x temperatura de extração

Efetuou - se a quantificação da carbonização da madeira de eucalipto, em um determinado experimento, na qual, de hora em hora coletou-se o EP para aferição do peso e volume para especificar o ponto adequado.

Tabela 4 - Temperatura e Peso do EP por tempo

Tempo (h)	Temperatura (ºC)	Peso (g)
0	81	27,9
1	53	19
2	74	33
3	74	21,85
4	70	22,99
5	102	34,92

Conforme orienta a norma da APAN – Associação de Produtores de Agricultura Natural [40], a coleta do EP deve ser efetuada na temperatura entre 80 e 120 ºC, pois abaixo da temperatura mínima de 80 ºC produz-se fumaça com maior volume de umidade, aumentando a concentração de água no EP tornando-o débil. Acima da temperatura de 120 ºC produz-se fumaça com alta concentração de alcatrão, que é toxico e indesejável para se obter um produto de qualidade.

Conforme a tabela 4, a temperatura foi consideravelmente mantida dentro de parâmetros aceitáveis para a coleta do EP.

Observou-se também que com a temperatura mais elevada de 102ºC, obteve-se a produção de maior peso do produto, conforme demonstra a figura 30.

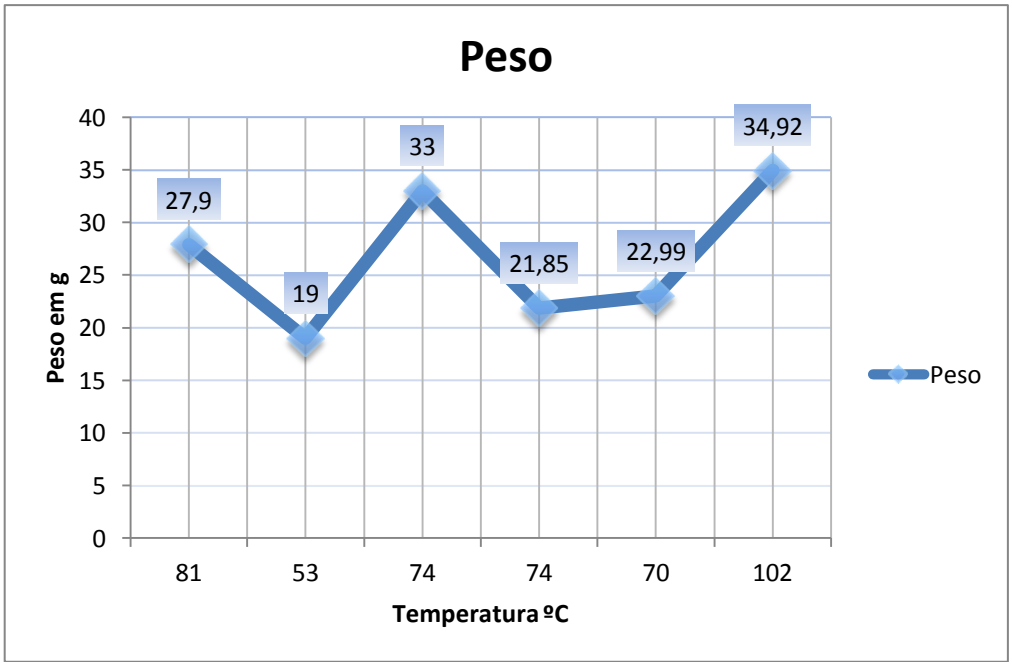

Figura 30: Relação entre quantidade de massa e temperatura da extração. Fonte: Própria

4.1.2 pH do EP

Como característica do EP o seu pH deve ser ácido. O produto coletado apresentou o pH de 3,0. [64] aferido por meio de papel indicador universal.

4.1.3 Densidade

A densidade do EP foi calculada usando-se a relação entre a massa e o volume para se obter a densidade do produto, conforme tabela 5, usando-se a fórmula da densidade: $D = \frac{m}{V}$.

Tabela 5 - Tabela que relaciona peso com volume para densidade

Tempo (h)	Peso (g)	Volume (mL)	Densidade (g/mL)
0	27,9	30	0,93
1	19	19	1
2	33	34	0,971
3	21,85	23	0,95
4	22,99	24	0,958
5	34,92	36	0,97

Para quantificação fez-se uma media dos valores obtidos da densidade, sendo:

$$\overline{X} = \frac{0{,}93 + 1 + 0{,}971 + 0{,}95 + 0{,}958 + 0{,}97}{6} \Rightarrow \overline{\boldsymbol{X}} = \mathbf{0{,}9632}$$

Como média obteve-se a densidade de 0,9632 g/mL.

4.4.4 Balanço de massas

Com os valores obtidos no procedimento de estequiometria da combustão, calcula-se o balanço de massa para definir-se a porcentagem de rendimento na produção do EP. Primeiro calcula-se o rendimento dos produtos resultantes (544,24g de fumaça + 426,76g de EP) em relação à massa de madeira (2.833g) utilizada na queima, sendo assim:

2.833g _____ 100%

971g _____ X %

X = 34,27 %

Então os produtos resultantes caracterizaram-se com rendimento de 34,27% de massa da reação de carbonização, o EP provem diretamente da fumaça então para seu balanceamento relaciona-se a mesma, assim:

971g _____ 100%

426,76g _____ X %

X = 43,95 %

Relacionando-se os resíduos não aproveitáveis do processo, constituído de fumaça condensável e não condensável com a massa de EP obteve-se um rendimento de 43,95 % de massa demonstrando que a produção do EP retira uma grande quantidade da fumaça que seria descartada na atmosfera.

4.5 Destilação do EP

A alíquota levada a este processo foi de 426,76 g, que depois de filtrada, diminuiu 9,8 g de sua quantidade inicial, obtendo-se a massa de 416,96 g. Posteriormente a destilação obteve-se os seguintes resultados:

A massa inserida no balão de fundo redondo foi de 416,96 g e a massa do AP destilado foi de 397,88 g, sendo:

$$416,96 – 397,88 = 19,08 \text{ g}$$

A massa de 19,08 g caracteriza-se como o alcatrão, parte óleo vegetal e outros componentes do EP que ficaram no balão de fundo redondo, que foram destinados a um descarte adequado. Então mediante o método citado, foram identificadas características que aperfeiçoam o desempenho do produto baseadas em estudos anteriores, levando em consideração condições como pH, densidade e aspectos físicos.

A partir do procedimento realizado observou-se um rendimento de 95,42%:

416,96g_____ 100%

97,88g _____ X%

X=95,42%

4.5.1 pH do AP

Para padronização do AP, a APAN – Agencia dos Produtores de Agricultura Natural, atualmente determina padrões para a qualificação do produto de qualidade [63]. Esta determina que o pH para o AP deve estar 3,0 ± 0,4, o valor obtido do AP destilado foi de 2 a 3, conforme ilustrado na figura 31.

Figura 31: Valor aferido pH do AP destilado. Fonte: Própria

4.5.2 Densidade

Para o cálculo da densidade do AP fez-se uma relação entre a massa e o volume obtido para se obter a densidade do produto, usando-se a fórmula padrão $D = \frac{m}{V}$.

$$D = \frac{397{,}88g}{392\ mL}. \rightarrow D = 1{,}015\ \text{g/mL}$$

Pelos padrões estipulados a densidade deve estar entre 1,002 a 1,010 g/mL, então com o resultado de 1,015 g/mL constata-se estar próximo ao valor padronizado.

4.5.3 Índice de Acidez

Realizou-se a análise de índice de acidez do destilado obtido, na qual o procedimento foi realizado em triplicata. Aplicando-se a formula destacada na parte experimental obtêm-se os valores:

Índice de acidez primeira titulação.

$$\mathrm{IA} = \frac{0{,}6\mathrm{x}0{,}1\mathrm{x}0{,}97\mathrm{x}40}{1} \rightarrow \mathrm{IA} = \frac{2{,}328}{1} \rightarrow \mathrm{IA} = 2{,}328\%$$

Índice de acidez segunda titulação.

$$\mathrm{IA} = \frac{0{,}5\mathrm{x}0{,}1\mathrm{x}0{,}97\mathrm{x}40}{1} \rightarrow \mathrm{IA} = \frac{1{,}94}{1} \rightarrow \mathrm{IA} = 1{,}94\%$$

Índice de acidez terceira titulação.

$$\mathrm{IA} = \frac{0{,}5\mathrm{x}0{,}1\mathrm{x}0{,}97\mathrm{x}40}{1} \rightarrow \mathrm{IA} = \frac{2{,}328}{1} \rightarrow \mathrm{IA} = 1{,}94\%$$

Em seguida com os valores obtidos calculou-se a media:

$$M = 2{,}328 + 1{,}94 + 1{,}94 = 2{,}07\ \%.$$

O padrão normatizado é de 1,5 a 3 % de índice de acidez, demonstrando que o resultado obtido do AP enquadrou-se nos padrões estipulados.

4.5.4 Aspectos físicos

Como referenciado na Tabela 3 o AP deve apresentar aspecto incolor e não conter materiais em suspensão, ambas as características foram compatíveis com os padrões.

4.6 Análise cromatográfica

O perfil cromatográfico apresentado pela CG – EM está representado na figura 32, e aponta para a grande presença de ácido acético, confirmando a característica do produto obtido a partir da destilação do EP.

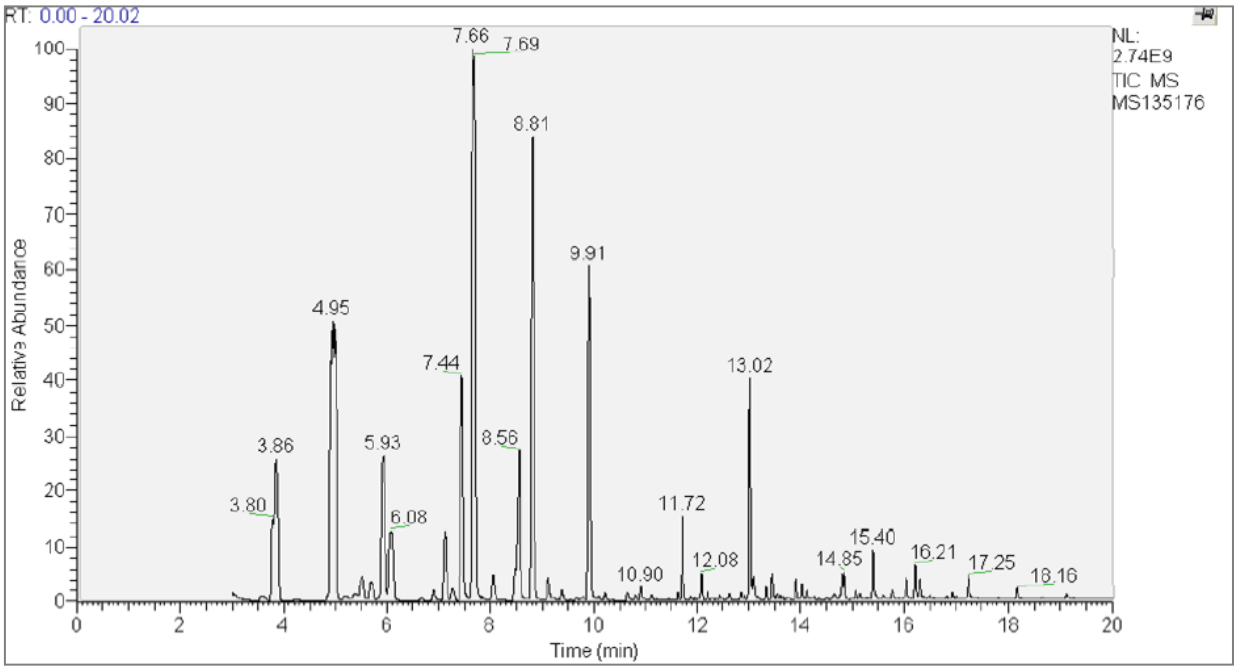

Figura 32: Perfil Cromatográfico do AP. Fonte: Própria.

Os principais analitos são detectados por meio de comparação com os padrões registrados no equipamento, que são representados pelos picos em relação à massa do composto, representados na tabela 6.

Tabela 6 - Principais analitos detectados

Picos	Analitos
3.80’	Etanol
3.86’	Etanal (Aceto Aldeído)
4.95’	2-propanona Áacido Fórmico)
5.93’	Ácido metanoico (Ácido Fórmico)
6.08’	2-metil-1-penteno
7.44’	2-metil-propanal
7.66’	Ácido etanoico (ácido acético)
7.69’	2,3-butanodiona
8.56’	Ácido propanoico
8.81’	Ácido butanoico
9.91’	Furano (não reconhecido)
13.02’	Furano (não reconhecido)

4.7 Análise do solo – pH

A amostra do solo analisada antes do tratamento com o AP apresentou o pH 7. Para comparação com os resultados finais do trabalho aferiu-se o pH dos solos da amostra sem ácido, apresentando pH por volta de 5,5, e com a concentração de 7,5 mL de AP apresentando o pH aproximado de 6,5, como demonstra as figuras 33 e 34. Demonstra-se assim, que o pH manteve-se em uma faixa ideal para o bom desenvolvimento e sobrevivência do fungo *Micorrizeo arbusculare* e para a ocorrência das reações de complexação do P no solo.

Figura 33: pH solo amostra sem AP. Fonte: Própria

Figura 34: pH amostra 7,5 mL de AP. Fonte: Própria

4.8 Resultados do plantio

As amostras com as quatro diluições do AP diluído aplicadas no *Phaseolus vulgaris* permaneceram em cultivo cinquenta e dois dias consecutivos. No 53º dia de cultivo, retirou-se as amostras da terra. Para não quebrar a raiz, foi feita a retirada com a ajuda de uma colher. Para a comparação do desenvolvimento da planta com as aplicações estipuladas, os resultados obtidos foram confrontados com uma amostra sem a aplicação do AP diluído, e nas mesmas condições de cultivo e manejo.

Cada amostra de feijão carioca foi fotografada e medida, assim que retirada da terra.

4.8.1 Análise do crescimento das amostras

Com os dados obtidos é possível realizar um comparativo quantitativo referente aos dados de: tamanho da raiz, tamanho de parte seca e tamanho da planta. As medições foram feitas de acordo com a figura 35, na qual detalha as especificações de onde foi realizada cada medida nas amostras.

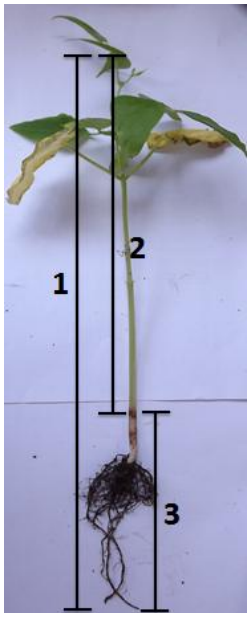

Figura 35: Especificações das medidas utilizadas: (1 Tamanho; 2 Parte seca; 3 Raiz). Fonte: Própria

4.8.1.1 Tamanho da raiz

Temos como definição que raiz é toda a parte subterrânea da planta que está embaixo da superfície da terra [74], portanto o método de medição utilizado é válido. Feitas a medidas, foi elaborada a tabela 7, no qual constam os resultados das amostras em cada diluição aplicada.

Tabela 7 - Tamanho da raiz (*Phaseolus vulgaris*)

Aplicação	Raiz (cm)			
	Amostra 1	**Amostra 2**	**Amostra 3**	**Média simples de tamanho (cm)**
Sem Ácido	16,5	11	20,6	16,03
2,5 mL	15	11	21	15,67
5 mL	18	21,5	17	18,83
7,5 mL	20	13	11	14,67
10 mL	11	-	-	11

De acordo com os resultados apresentados, a amostra que apresentou a maior média de maior tamanho da raiz foi com a diluição de 5 mL.

4.8.1.2 Parte seca

Toda a parte acima do solo, ou seja, aérea, se compreende como parte seca da planta [75], provando a veracidade do método de medição das amostras, no qual os resultados das amostras em cada diluição são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Tamanho da parte seca (*Phaseolus vulgaris*)

Aplicação	Parte Seca			
	Amostra 1	**Amostra 2**	**Amostra 3**	**Média simples de tamanho (cm)**
Sem Ácido	23,5	17,5	23,5	21,50
2,5 mL	23	12	24	19,67
5 mL	20	22	21,5	21,17
7,5 mL	22	32	23	25,67
10 mL	18	-	-	18

De acordo com os resultados apresentados, a amostra com diluição de 7,5mL teve a maior média de tamanho referente à parte seca da planta.

4.8.1.3 Tamanho da planta

Essa medida foi feita desde a ponta da maior ramificação da raiz até o final do caule. A tabela 9 apresenta os resultados da medição das amostras em cada diluição.

Tabela 9 - Tamanho da planta (*Phaseolus vulgaris*)

Aplicação	Tamanho			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média simples de tamanho (cm)
Sem Ácido	43,5	42	59	48,17
2,5 mL	44	39	50	44,33
5 mL	45	49	45	46,33
7,5 mL	58	48	44	50,00
10 mL	41,5	-	-	41,5

De acordo com os resultados apresentados, foi com a diluição de 7,5mL que a maior média de tamanho da planta foi obtida.

4.8.2 Análise por espectrometria de fluorescência de raio-X das folhas das amostras visando à quantidade de metais

A amostra utilizada foi a folha mais verde de cada amostra. Para o equipamento utilizado não é necessário nenhum tipo de tratamento ou preparação da mesma, pois se trata de um técnica de Raios-x.

Para cada diluição do AP existiam três amostras e para cada amostra foi feita três vezes a análise (triplicata), para cálculo da média simples dos valores, sendo os resultados mais fiéis. Ao todo foram realizadas quarenta e cinco análises. As tabelas 10, 11, 12, 13 e 14 são referentes às médias de cada elemento encontrado nas amostras e a sua devida incerteza. Os valores estão apresentados na unidade de parte por milhão (ppm). Os elementos pertecem a tabela periódica, e a sigla LE é sobre outros tipos de elementos, como orgânicos, que não são identificados no equipamento utilizado.

Com os resultados apresentados nas tabelas de 10 a 15, é possível observar que as folhas da amostra com diluição de 7,5% apresentaram maior concentração

do elemento fósforo, este que é essencial no crescimento e desenvolvimento da grande maioria das espécies de vegetais, como o *Phaseolus vulgaris.*

Tabela 10 - Resultados quali-quantitativos das amostras sem AP

Média simples quantitativa de elementos identificados e a sua incerteza (ppm) – Amostra sem aplicação de AP		
Elemento	**PPM**	**Incerteza +/-**
P	3126,33	117,89
S	2187,67	69,11
Cl	7973,33	33,34
Ca	3737,33	29,22
Ti	453,89	9,33
Fe	1213,22	44,22
Cd	380,56	34,78
Zn	42,78	12,00
Pb	7,33	2,56
LE	98,18%	0,96

Tabela 11 - Resultados quali-quantitativos das amostras com AP em 2.5mL

Média simples quantitativa de elementos identificados e a sua incerteza (ppm) – Amostras com aplicação de AP em 2,5mL		
Elemento	**ppm**	**Incerteza +/-**
P	3865,33	127,00
S	3596,00	77,22
Cl	8438,56	43,23
Ca	7242,78	22,11
Ti	396,11	9,33
Fe	58,11	5,56
Cd	3810,78	73,11
Zn	70,00	15,89
Pb	48,89	5,33
LE	97,25%	0,93

Tabela 12 - Resultados quali-quantitativos das amostras com AP em 5mL

Média simples quantitativa de elementos identificados e a sua incerteza (ppm) – Amostras com aplicação de AP em 5mL		
Elemento	**ppm**	**Incerteza +/-**
P	2518,00	57,11
S	3374,44	36,44
Cl	3957,22	25,33
Ca	294,00	6,78
Ti	31,11	5,89
Fe	1691,11	48,78
Cd	138,33	28,44
Zn	38,78	4,22
Pb	6,58	1,89
LE	98,41%	0,73

Tabela 13 - Resultados quali-quantitativos das amostras com AP em 7,5mL

Média simples quantitativa de elementos identificados e a sua incerteza (ppm) – Amostras com aplicação de AP em 7,5mL		
Elemento	**ppm**	**Incerteza +/-**
P	4426,22	127,33
S	2975,89	71,33
Cl	9404,33	58,44
Ca	4447,00	30,56
Ti	477,44	9,00
Mn	8,56	1,89
Fe	1687,78	63,33
Cd	143,78	33,89
Zn	26,22	6,00
Pb	1,33	0,44
LE	97,63%	0,89

Tabela 14 - Resultados quali-quantitativos das amostras com AP em 10mL

Média simples quantitativa de elementos identificados e a sua incerteza (ppm) – Amostras com aplicação de AP em 10mL		
Elemento	**PPM**	**Incerteza +/-**
P	3804	119
S	2817	69
Cl	6224	50
Ca	4000	28
Ti	477	9
Mn	0	0
Fe	5057	99
Cd	0	0
Zn	33	6
Pb	0	0
LE	97,75%	0

4.8.3 Interferência da quantidade de Fósforo nas amostras.

Entre todos os elementos identificados nas análises das diferentes diluições, o fósforo (P) é o mais importante no que se refere no crescimento da planta. Esse elemento é crucial no metabolismo, na transferência de energia para a célula, na respiração e na fotossíntese. A deficiência de fósforo impede o bom desenvolvimento da planta, pois a mesma não possuirá o elemento responsável pela geração de energia e produção de trifosfato de adenosina, uma molécula que é indispensável à vida da célula, conhecido também como ATP.

A função dessa molécula, cuja fórmula é $C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$, é o armazenamento de energia para atividades básicas das células. Em sua estrutura o ATP é formado por três grupos fosfato e de uma unidade de adenosina. O ATP libera grande quantidade de energia quando é quebrado pela adição de uma molécula de água,

sofrendo hidrólise. Quando o grupo fosfato terminal é removido, a molécula modificada é chamada de fosfato de adenosina (ADP). Esta reação também libera energia. A energia fornecida do processo entre formação de ATP em ADP é utilizada constantemente pela célula do organismo, auxiliando no crescimento e desenvolvimento da planta, nesse caso o *Phaseolus vulgaris.*

Devido ao fornecimento de ATP em um dado momento ser limitado, existe um mecanismo de reabastecimento: um grupo fosfato é adicionado ao ADP para produzir mais ATP. É necessária energia para a produção de ATP. A energia necessária para ligar um grupo fosfato ao ADP é fornecida pelo desdobramento do monossacarídeo glicose na célula, processo chamado de respiração celular. O esquema da transformação do ATP em ADP está representado de modo simplificado na figura 36.

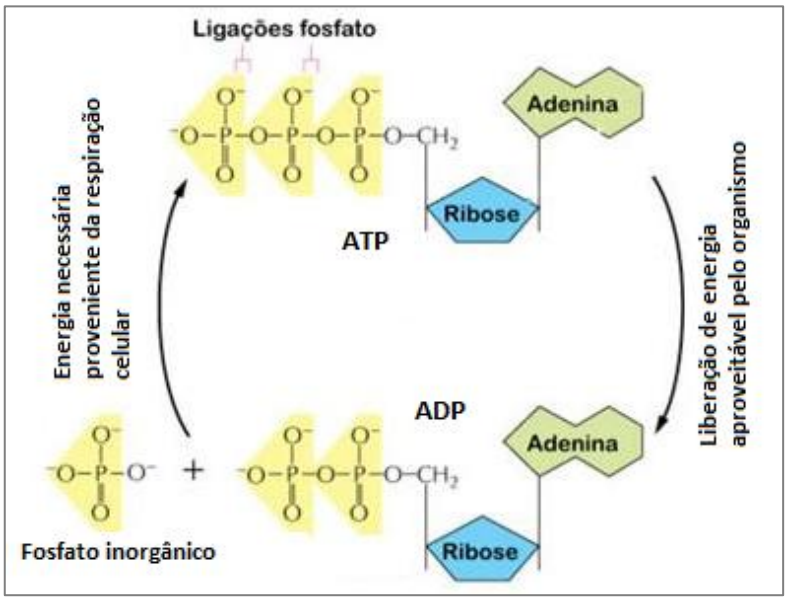

Figura 36: Processo de transformação do ATP em ADP. Fonte: Adaptada

A formação do ATP está estritamente ligada com a quantidade de fosfato disponível no organismo da planta, que é absorvido como ânion dihidrogenofosfato, pois quanto maior a quantidade de ATP produzido, maior será a energia disponível

para a célula realizar as suas funções básicas, melhorando o seu desenvolvimento. [74]

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se a obtenção do extrato pirolenhoso por um sistema artesanal, com um pequeno forno de chapa metálica, um tubo condensador e um sistema de coleta. Após a carbonização da fumaça e da sua condensação, o extrato goteja no sistema de coleta.

Após a remoção do alcatrão por destilação (substância tóxica para vegetais), realizaram-se ensaios para constatação das propriedades do mesmo. Foi possível aproveitar o produto resultante na aplicação no solo de cultivo de vegetais, nesse caso o *Phaseolus vulgaris*, conhecido como o feijão carioca.

Foi aplicado o ácido pirolenhoso em determinadas diluições no solo do vaso onde foi plantado o feijão. Durante quarenta e cinco dias de cultivo da espécie escolhida, observou-se que a amostra do feijão que estava no solo onde foi aplicada a diluição de 7,5% de A.P, apresentou maior parte seca (parte aérea da planta) e tamanho total (da raiz até última folha) do que as demais amostras.

Foram feitos testes de pH no solo desse cultivo e nos demais, no qual foi constatado o pH 6 na diluição de 7,5%. O ácido acético, presente no ácido pirolenhoso, é capaz de estabilizar esse pH, por tamponamento, porém esse fato isolado não justifica o maior crescimento da espécie nessa determinada diluição.

É provado, através de vários estudos, que no solo brasileiro existe o fungo chamado de *Micorrizios arbusculares,* que quando associado com a raiz da planta forma a relação de simbiose, no qual o mesmo ajuda na absorção de nutrientes essências para o desenvolvimento da planta, como o fosfato, que é o elemento principal na molécula de ATP (adenosina tri-fosfato). Esse tipo de fungo tem melhor proliferação em pH 6, mesmo valor encontrado no solo da diluição de 7,5%.

Para comprovação da maior quantidade de fósforo na planta da diluição supracitada, foi feita análise de espectrometria de energia dispersiva em raios-X das folhas do feijão de todas as diluições. Com os resultados dos testes, foi possível medir quantitativamente a concentração em ppm (partícula por milhão) de fósforo das folhas do *Phaseolus vulgaris* nas diversas diluições aplicadas, e na diluição que favorece o crescimento do fungo, a quantidade de fósforo foi maior que todas as ou

tras.

Com os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho, é correto afirmar que o ácido pirolenhoso obtido gera grande influência positiva no solo de cultivo do *Phaseolus vulgaris.*

Focando nos atuais problemas ambientais, a extração de EP é uma forma de reduzir em aproximadamente 50% os impactos provenientes da poluição causada por gases liberados na atmosfera durante a queima de biomassa, que é muito utilizada na produção de energia em indústrias.

O produto obtido é de baixo custo, natural, mostrando-se promissor visto que é extraído de um resíduo pouco aproveitado. E ele pode ser revertido em benefícios para produção de alimentos, como exemplificado com a espécie do feijão-carioca.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CEAN – Centro Educacional Ambiental de Niteroi. **O que é meio ambiente?** Disponível em: <http://www.ibg-cean.org.br/educacao-ambiental/o-que-e-o-meio-ambiente>Acesso em: 15/08/13 às 17h46.

2. MÜLLER, M. et al. **Estimativa de Acúmulo de Biomassa e Carbono em Sistema Agrossilvipastoril na Zona da Mata Mineira.** Pesquisa Florestal Brasileira, Colombo, n 60, p 11-17, dez, 2009. Edição Especial

3. Ministério do Meio Ambiente. **Efeito Estufa e Aquecimento Global.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/ciencia-da-mudanca-do-clima/efeito-estufa-e-aquecimento-global> Acesso em: 15/08/13 às 20:48.

4. LaQA - Laboratório de Química Ambiental. **Efeito Estufa**. Disponível em: <http://www.usp.br/qambiental/tefeitoestufa.htm> Acesso em: 17/08/2013 às 11h35.

5. AgSolve. **Pesquisador do INPE desenvolve sistema para eliminar fumaça das carvoarias.** Disponível em: <http://www.agsolve.com.br/noticias/pesquisador-do-inpedesenvolve-sistema-para-eliminar-fumaca-das-carvoarias> Acesso em: 15/08/13 às 21h45.

6. Greenpeace. **Carvoaria Amazônia**. Manaus, AM. Maio, 2012.

7. CORTEZ, L.; LORA E.; GÓMEZ, E. **Biomassa para energia**. Campinas – SP: Editora da UNICAMP, 2008.

8. DAVID COURTNEY MCCLURE. **Kilkerran Pyroligneous Acid Works 1845 to 1945.** Reino Unido: On -line, 2001. Disponível em: <http://www.ayrshirehistory.org.uk/AcidWorks/acidworks.htm>. Acesso em: 31/07/13 as 15h42

9. **Constituição da República Federativa do Brasil, 1988** - Capítulo VI - Do Meio Ambiente, Art. 225.

10. Ministério de Minas e Energia. Balanço **Energético Nacional – BEN** 2004. 169 pg. Minas, 2004.

11. L.MADORSKY, Samuel. **Thermal Degradation of Polymers at Low Rates.** Vol. 62 nº6 Washington: Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1959. 219-228 p. Research Paper 2957.

12. BORSUK, Alan Cassio. **Um estudo sobre o ácido pirolenhoso, com ênfase na técnica de obtenção e aplicação na agroecologia.** Videira, Santa Catarina: Universidade do Oeste de Santa Catarina, 2009. 27 p.

13. ZUCH, Pedro Sérgio. **Avaliação Ergonômica do Trabalho na Atividade De Carvoejamento.**1. Belo Horizonte: 1o Simpósio Brasileiro Sobre Ergonomia e Segurança do Trabalho Florestal e Agrícola - Ergoflor, 2000. 15 p. Disponível

em: <http://www.ergonomianotrabalho.com.br/analise-ergonomica-atividade-de-carvoejamento.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2013

14. LTDA, Biocarbo Indústria e Comercio**. Alcatrão: Tecnologia mineira transforma fumaça em fertilizantes e alimentos**. 11. ed. São Pedro: Revista Fapemig, 2013. 01-03 p. Disponível em: <http://www.biocarbo.com/Arquivos/fapemig.pdf>. Acesso em: 18/03/13 as 11h34

15. FERREIRA, Omar Campos. **Emissões de Gases de Efeito Estufa na Produção e no uso do Carvão Vegetal.** São Paulo: Tion/edição Gráfica: Mak Editoração Eletrônica, 2000. 76 p. Disponível em: <http://ecen.com/para_imprimir/eee20.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2013.

16. RAAD, Túlio Jardim. Revista Opiniões: **Produtos derivados da produção de carvão vegetal: uma nova visão.** 012-27 Ribeirão Preto: Editora Wds Ltda., /2008. Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/cp /materia.php?id=254>. Acesso em: 02/06/2013 as 10h42

17. LTDA, Biocarbo Indústria e Comercio**. Alcatrão: Tecnologia mineira transforma fumaça em fertilizantes e alimentos**. 11. ed. São Pedro: Revista Fapemig, 2013. 01-03 p. Disponível em: <http://www.biocarbo.com/Arquivos/fapemig.pdf>. Acesso em: 18/03/13 as 11h34

18. SERFATY, Ricardo. **Combustão e Queimadores**. São Paulo: Cenpes/engenharia Básica/ Equipamentos Petrobrás, 2006. 97 p. Disponível em: <http://xa.yimg.com/kq/groups/21459325/333406745/name/UNKNOWN_ PARAMETER_VALUE>. Acesso em: 09 jul. 2013

19. ARBEX, Marcos Abdo et al. **Queima de Biomassa e Efeitos sobre a Saúde.** São Paulo: Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, 2004. 16 p. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/jbpneu/ v30n2a15.pdf>. Acesso em: 01 mar. 2013v30n2/.

20. **Pirolise** < http://www.infoescola.com/reacoes-quimicas/pirolise/> acessado em: 21/03/13 às 21h26

21. G.E.G., Vieira et al. (Comp.). **O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão**. 17 v12 Novo Hamburgo: Revista Liberato, /2011. 01-106 p.

22. GEORGES, Fernando. **Caracterização da palha da cana de açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirolise**. Porto Alegre, 2011. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais pela universidade Federal do Rio Grande do Sul.

23. **Processo Obtenção** < http://www.biocarbo.com/Arquivos/globo.pdf> acesso em: 18/03/2013 as 11h33

24. CAMPOS, Ângela D. **Técnicas para produção de extrato pirolenhoso para uso agrícola.** Embrapa 2007. (Circular Técnica, n°65).

25. BSHS Monograph 6 – **Archives of the British Chemical Industry**, 1750-1914 - Morris, Peter J. T., and Russell, Colin A.; Smith, John Graham (ed.). 1988. Archives of the British Chemical Industry, 1750-1914: A Handlist. (Oxford: British Society for the History of Science), 273pp. < http://www.bshs.org.uk/publications/bshs-monographs/m06> acesso em: 07/04/13 as 17h51

26. Rodrigues, F. A**.; Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana.** Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. (dissertação de Mestrado).

27. Rabelo, S. C.; **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. (dissertação de Mestrado).

28. BIOMASSA, Centro Nacional de Referência em**. Fontes de biomassa**. Cidade Universitária: Revista Brasileira de Bioenergia, 2013. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/fontes.htm>. Acesso em: 01/08/13 as 21h30

29. REVISTA BRASILEIRA DE BIO ENERGIA, **Atlas da biomassa no Brasil, Referência para investimentos na área de biomassa como fonte de energia** <http://cenbio.iee.usp.br/rbb.htm > Acesso em: 01/08/13 às 21h36

30. BROWN, Robert Clinton. **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power.** First Edition Iowa: Wiley, 2011.347 p.

31. ZHU, Xi-feng; LU, Qiang. **Production of Chemicals from Selective Fast Pyrolysis of Biomass.** China: Sciyo, 2010. 147-164 p. (ISBN 978-953-307-113-8). Disponível em: <http://cdn.intechopen.com/pdfs/11402/InTech-Production_of_chemicals_from_selective_fast_pyrolysis_of_biomass.pdf>. Acesso em: 25/08/13 às 14h41

32. KLOCK, Umberto et al. **Química da Madeira.** 3º Edição Revisada Curitiba, PR: Universidade Federal do Paraná, 2005. 81 p. Setor de Ciências Agrárias Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal.

33. [L.MADORSKY, Samuel. **Thermal Degradation of Polymers at Low Rates.** Vol. 62 nº6 Washington: Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1959. 219-228 p. Research Paper 2957.

34. BEYLER, Craig L.; HIRSCHLER, Marcelo M.. **Thermal Decomposition of Polymers.** Usa: Gbh International, 2010. 110-131 p. Research Paper 2957.

35. CRUTZEN, P.J., ANDREAE, M.O. **Biomass burning in the tropics - Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles**. Dec, 1990. Science 250, 1669|1678.

36. DAVID COURTNEY MCCLURE. **Kilkerran Pyroligneous Acid Works 1845 to 1945.** Reino Unido: On -line, 2001. Disponível em: <http://www.ayrshirehistory.org.uk/AcidWorks/acidworks.htm>. Acesso em: 31/07/13 as 15h42

37. Utilização < DULLEY, Richard Domingues; MIYASAKA, Shiro. **Agricultura sustentável e prioridade aos insumos agrícolas internos.** Disponível em: < ftp://ftp.sp.gov.br/ftpiea/tec3-1194.pdf> acesso em: 01/08/13 as 15h45

38. HIGASHINO, T.; SHIBATA, A.; YATAGAI, M.Basic **study for establishing specifications for wood vinegar by distillation I. Study ofregulations and reproducibility of compounds contained in distilled wood vinegar.** Journal of the Japan Wood Research Society, Japan, v. 51, n. 3, p. 180-188, 2005.

39. BIOCARBO (MG). Biopirol **Nutrição de Pronta Absorção:** Hotsite. Itabirito: Biocarbo, 2013. Disponível em: <http://www.biopirol.com.br/Biopirol/Biopirol.htm>. Acesso em: 18/04/13 as 17h22

40. CHU, E.Y.; DUARTE, M. de L.R.; MAKI, H.J.O. **Efeito do fungo micorrízico arbuscular na formação de mudas de pimenteiras-do-reino**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2001b. (Embrapa Amazônia Oriental. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 01).

41. EMBRAPA. **Sistema de Produção da Pimenteira-do-reino.** São Paulo:Embrapa,2005.Disponível em:< http://sistemasdeproducao.cnptia .embrapa.br/FontesHTML/Pimenta/PimenteiradoReino/paginas/micorrizas.htm > acessado em: 01/11/2013.

42. RICKLEFS, R.E. **A economia da natureza**. Editora Guanabara Koogan. 5º Ed. Rio de Janeiro, 2009.

43. ALLEN, M.F. **The ecology of mycorrhizae.** New York. Academic Press. 1991.

44. MEHROTA, V.S. **Mycorrhizas: role and applications.** New Delhi. Allied Publishers. 2005.

45. MARSCHNER, H.; DELL, B.**Nutrient uptake in mycorrhizal symbiosis.Plant and Soil,**v. 159, p.89-102, 1994.

46. LOPES, Alfredo Scheid; SILVA, Marcelo de Carvalho; GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães (Comp.). **Acidez do Solo e Calagem**. 3. ed. São Paulo: Anda, 1990. 22 p. (V - (Boletim Técnico 1)). Disponível em: <http://www.cefetbambui.edu.br/grupos_de_estudo/gesa/download/livros/acidez_do_solo_e_calagem.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2013.

47. LIMA, E.; COSTA, A.; PARRA, M.S.; CHAVES,J.C.D. 7 PAVAN, M.A. **Recomendações de adubação e calagem para as principais culturas do Estado do Paraná. In: Manual Técnico do Sub-programa de Manejo e Conservação do Solo**. Curitiba, Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, 1989. P. 85-104.

48. MALAVOLTA,E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação.** 3ª ed. São Paulo, Ceres, 1981. 595p.

49. HARRIS, D.C. **Quantitative chemical analysis**. 5ª ed. Nova Iorque: W.H. Freeman, 1999. p. 222-233.

50. BACAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1979.

51. [RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 1994. V.1.

52. Vogel, Arthur Israel, 1905-**Química Analítica Qualitativa** / Arthur I. Vogel ;[tradução por Antonio Gimeno da] 5. ed. rev. por G. Svehla.- São Paulo : Mestre Jou, 1981,

53. STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. 2 ed. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1994.

54. ROSA, A.H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfa utilizando-se hidróxido de potássio.** Instituto de Química da UNESP, Araraquara, 1998. (Dissertação de Mestrado)

55. STEVENSON, F.J.; Geochemistry of soil humic substances. In: AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L. (Eds.) **Humic Substances in Soil, Sediment and Water**, John Wiley & Sons, New York, p.13, 1985.

56. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC, 1985. 315 p

57. NEVES, J.C.L. (Eds.) **Fertilidade do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, p.275-374, 2007.

58. KPOMBLEKOU-A, K. & TABATABAI, M.A. **Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks.** Soil Sci., 158:442-446, 1994.

59. PIROZINSKI, K.A. & DALPÉ, Y. **Geological history of the Glomaceae with particular reference to mycorrhizal symbiosis.** Symbiosis 7:1–36, 1989.

60. GUPPY, C.N.; MENZIES, N.W.; MOODY, P.W. & BLAMEY, F.P.C. Competitive **sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review.** Austr. J. Soil Res., 43:189-202, 2005.

61. BAGYARAJ, D.J., **Ecology of vesicular–arbuscular mycorrhizae**. In: Arora, D.K., Rai, B., Mukerji, K.G. & Knudsen, G.R. (Eds.) Handbook of applied micology: soil and plant. New York. Marcel Dekker. 1991. v.1. pp.4–34.

62. MOREIRA, F.M.S. & SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo.** Lavras. Editora UFLA. 2002.

63. RAMOS, A.C., FAÇANHA, A.R. & FEIJÓ, J.A. **Proton (H+) flux signature for the presymbiotic development of the arbuscular mycorrhizal fungi.** New Phytologist 178:177–188, 2008

64. APAN, Associação de Produtores da Agricultura Natural. Normas de Produção, **Normalização e Qualidade de Extratos Pirolenhosos.** SP: Apan, 2013. 6 p. Disponível em: <http://ecopirol.com.br/normapan.pdf>. Acesso em: 27/03/13 as 01h14

65. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6ª ed. Porto Alegre:Editora Bookman, 2009.

66. SCIENTIFIC, Thermo. **DFS alta resolução GC/SM Mass Sistem**. Brasil: ThermoScientific ,2013. Disponível em: <http://www.thermoscientific. com/en/product/dfs-high-resolution-gc-ms-mass-system.html>. Acesso em: 20 nov. 2013.

67. FELIPPE, Gil. **Grãos e Sementes:A vida Encapsulada**. São Paulo: Senac, 2007.

68. ARBEX, Marcos Abdo et al. **Queima de Biomassa e Efeitos sobre a Saúde.** São Paulo: Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, 2004. 16 p. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/jbpneu/ v30n2a15.pdf>. Acesso em: 01 mar. 2013v30n2/.

69. EMBRAPA. Feijão **500 perguntas 500 respostas.** São Paulo: Embrapa, 2013. Disponível em:<http://www.sct.embrapa.br/500p500r/Capitulo.asp?CodigoProduto=00073220>. Acesso em: 03 nov. 2013.

70. SEAGRI, Secretaria de Agricultura Irrigação e Reforma Agraria. **Cultura Feijão**. Bahia Seagri, 2013. Disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/Feijao.htm#Aspectos%20Gerais>. Acesso em: 25 out. 2013.

71. EMBRAPA. Cultivo de Feijoeiro Comum: **Embrapa Arroz e Feijão Sistemas de Produção** 2. Brasilia: Embrapa, 2003. (ISSN 1679-8869). Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/CultivodoFeijoeiro/index.htm>. Acesso em: 25 out. 2013.

72. AFFHOLDER, F.; RODRIGUES, G. C.; ASSAD, E. D. **Modelo agroclimático para a avaliação do comportamento do milho na região dos cerrados.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.32, n.10, p.993-1002, 1997.

73. AIDAR, H.; KLUTHCOUSK, J.; THUNG, M.; OLIVEIRA, I. P. de; SANTOS, A. B. dos. **Manejo da palhada do arroz, para o cultivo do feijão-comum, em várzeas tropicais irrigadas por subirrigação**. In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA DE FEIJÃO, 7., 2002, Viçosa. Resumos expandidos... Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2002. p.593-595.

74. EMBRAPA. **Sistema de Produção da Pimenteira-do-reino.** São Paulo: Embrapa,2005.Disponível em:< http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pimenta/PimenteiradoReino/paginas/micorrizas.htm> acessado em: 01/11/2013.

75. RICKLEFS, R.E. **A economia da natureza**. Editora Guanabara Koogan. 5º Ed. Rio de Janeiro, 2009.