



DISSERTAÇÃO

**POTENCIAL AGRÍCOLA DE BIOCARVÕES
PROVENIENTES DE BIOMASSAS ALTERNATIVAS**

MARIA PAULA SILVEIRA BIBAR

**Campinas, SP
2014**

**INSTITUTO AGRONÔMICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA
TROPICAL E SUBTROPICAL**

**POTENCIAL AGRÍCOLA DE BIOCARVÃO
PROVENIENTE DE BIOMASSAS ALTERNATIVAS**

MARIA PAULA SILVEIRA BIBAR

**Orientadora: Aline Renée Coscione
Co-orientadora: Ana Paula C. Packer**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre** em Agricultura Tropical e Subtropical, Área de Concentração em Gestão de Recursos Agroambientais.

**Campinas, SP
Abril 2014**



SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO
AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA
DOS AGRONEGÓCIOS
INSTITUTO AGRONÔMICO
Pós-Graduação
Av. Barão de Itapura 1481 Caixa Postal 28
13001-970 Campinas, SP - Brasil
(19) 2137-0601
pgiac@iac.sp.gov.br



Curso de Pós-Graduação
Agricultura Tropical e Subtropical
Certificado de Aprovação

Título: **Potencial agrícola de biocarvões provenientes de biomassas alternativas**

Aluna: **Maria Paula Silveira Bibar**

Área de Concentração: **Gestão de Recursos Agroambientais**

Processo SAA nº: **3.934/2012**

Orientadora: **Dra. Aline Renée Coscione**

Aprovado pela Banca Examinadora:

Dra. Aline Renée Coscione - IAC

Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo - UFV

Dr. Heitor Cantarella - IAC

Campinas, 16 de abril de 2014

Visto:

Adriana Parada Dias da Silveira
Coordenadora Pós-Graduação
Instituto Agrônomo

Aos meus pais *Francisco Carlos e Maria Angélica* e,
ao meu irmão *João Marcos*, que me ensinaram
que ir além sempre é possível.

DEDICO

Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades.
Lembraí-vos que as grandes proezas da história foram conquistas
daquilo que parecia impossível.

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

- À orientadora Dra. Aline Reneé Coscione pela oportunidade, apoio e confiança durante a realização desse trabalho;
- Ao Dr. Cristiano Alberto de Andrade pelo apoio, paciência, dedicação e especialmente pelos ensinamentos profissionais e pessoais, que carregarei sempre comigo.
- À Dra. Adriana Marlene Moreno Pires pelo companheirismo, pelos ensinamentos e pela dedicação;
- À Dra. Ana Paula Packer pela co-orientação e à Dra. Janaína do Carmo pelo suporte;
- Ao Ricardo Pazianotto pelo auxílio no trabalho;
- À comissão do curso de pós-graduação em Agricultura Tropical e Subtropical do Instituto Agrônômico, pela oportunidade oferecida e à SPPT Pesquisas Tecnológicas pela oportunidade e pela bolsa de estudo concedida;
- Aos técnicos do Laboratório de Fertilidade e Qualidade do Solo do Instituto Agrônômico (Douglas, Janete, Luciana, e Raphael) pela fundamental ajuda nas análises de laboratório;
- Aos funcionários e estagiários do Laboratório de Solo e Água da Embrapa Meio Ambiente pelo companheirismo e horas de descontração;
- Ao Dr. Heitor Cantarella pelas correções e sugestões da pré-banca;
- À minha tia Estela, por sempre me apoiar e me incentivar a seguir em frente diante das dificuldades da vida acadêmica;
- Aos amigos Acácio, Vitor, Johnny e Renan pelo companheirismo e pelas horas de descontração e ao Rafael pelo apoio e incentivo nas horas difíceis;
- Às amigas Priscila Grutzmacher, por sempre me ajudar e por agüentar sempre sorrindo o meus momentos de mau humor, Neidiqueli, Aline Puga, Jéssica e Bárbara pelo companheirismo;
- Aos meus velhos amigos, que entenderam minha ausência e sempre que possível me apoiaram;
- A toda minha família e, acima de tudo, aos meus pais (Bibar e Angélica) e ao meu irmão (João Marcos) que me apoiaram, me incentivaram e sempre estiveram dispostos a me ajudar. Sem vocês a caminhada seria mais longa e mais dolorida!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Pirólise de biomassas.....	3
2.2 Potencial do biocarvão como fonte de nitrogênio e fósforo	5
2.3 Potencial do biocarvão como condicionador de solo.....	8
2.4 A degradação dos biocarvões.....	12
2.5 Potencial de redução da emissão de óxido nitroso a partir de fertilizante mineral nitrogenado.....	14
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1 Caracterização do solo empregado nos experimentos.....	17
3.2 Biomassas	17
3.2.1 Borra de café.....	17
3.2.2 Micélio fúngico	18
3.2.3 Lodo de curtume.....	18
3.2.4 Lodo de esgoto	19
3.2.5 Lodo de esgoto compostado	19
3.2.6 Serragem de eucalipto	20
3.2.7 Torta de filtro.....	20
3.2.8 Dejeito de galinha.....	20
3.3 Produção dos biocarvões, parâmetros da pirólise e rendimento do processo.....	21
3.4 Caracterização dos biocarvões segundo a CONAMA 375.....	23
3.5 Capacidade de retenção de cátions (CTC).....	24
3.6 Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%	25
3.7 Capacidade de retenção de água (CRA).....	25
3.8 Teor de cinzas	26
3.9 Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e determinação do teor de oxigênio (O).....	27
3.10 Teor disponível dos metais por solução DTPA.....	27
3.11 Experimento de incubação para determinação da disponibilidade de nitrogênio dos biocarvões.....	28
3.12 Experimento de incubação para determinação da disponibilidade de fósforo dos biocarvões.....	29
3.13 Análise de Covariância (ANCOVA)	31
3.14 Determinação da degradação das biomassas e biocarvões e do potencial de mitigação das emissões de N ₂ O em solo que recebeu adição de fertilizante mineral nitrogenado	32
3.14.1 Determinação da degradação das biomassas e biocarvões (Experimento 1).....	32
3.14.2 Potencial de mitigação das emissões de N ₂ O a partir de fonte mineral nitrogenada (Experimento 2).....	33
3.14.3 Fator de emissão do fertilizante mineral	34
3.14.4 Fator de emissão do fertilizante mineral em tratamentos com adição de biocarvão	34
3.14.5 Eficiência de redução de emissão do fertilizante mineral em tratamentos com adição de biocarvão	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Análise de componentes principais (ACP).....	36
4.2 Análise elementar – diagrama van Krevelen.....	40

4.3 Disponibilidade de metais pesados dos biocarvões	42
4.4 Potencial de fornecimento de nitrogênio dos biocarvões	44
4.5 Potencial de fornecimento de fósforo dos biocarvões	48
4.6 Capacidade de troca de cátions.....	57
4.7 Capacidade de retenção de água (CRA)	61
4.8 A degradação das biomassas e dos biocarvões.....	65
4.9 Potencial de mitigação das emissões de N ₂ O a partir de fertilizante mineral nitrogenado	69
5.CONCLUSÕES.....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXOS	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimento do processo de pirólise das biomassas de borra de café, dejetos de galinha, lodo de esgoto, torta de filtro, lodo de curtume, micélio fungico e lodo de esgoto compostado, a 400 e 700°C.....	22
Tabela 2 – Tabela de resultados da caracterização de biomassas e biocarvões segundo a Resolução CONAMA 375/2006, capacidade de troca de cátions (CTC) e teor de fósforo em ácido cítrico.....	32
Tabela 3 – Nitrogênio disponível aparente ^a em solo tratado com biocarvões (M: micélio fúngico; LE: lodo de esgoto; B: borra de café e DG: dejetos de galinha) obtidos nas temperaturas de 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente).....	46
Tabela 4 – Taxa de disponibilização do nitrogênio, após 90 dias de incubação, dos biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto; M: micélio fúngico; e B: borra de café) pirolisados a temperatura de 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente).....	47
Tabela 5 – Fósforo disponível aparente ^a em solo tratado com biocarvões (LC – lodo de curtume; LE – lodo de esgoto; T – torta de filtro; e DG – dejetos de galinha) obtidos a partir de duas temperaturas de pirólise.....	50
Tabela 6 – Variáveis independentes, coeficientes angulares e interceptos do ajuste do modelo de covariância.....	55
Tabela 7 - Capacidade de troca de cátions de biomassas e biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C).....	57
Tabela 8 – Variáveis independentes, coeficientes angulares e interceptos do ajuste do modelo de covariância.....	59
Tabela 9 – Capacidade de retenção de água (CRA) dos biocarvões de LE, LC, DG, M, CO, EU e B, pirolisados a duas temperaturas (400 e 700°C).....	61
Tabela 10 – Variáveis independentes, coeficientes angulares e interceptos do ajuste do modelo de covariância.....	63
Tabela 11 – Valores de C potencialmente mineralizável (C ₀) obtidos em 60 dias de incubação de misturas de oito biomassas e respectivos biocarvões com solo em dose equivalente de C igual a 5000 mg kg ⁻¹	67
Tabela 12 – Valores de carbono potencialmente mineralizável (C ₀) das biomassas e respectivos biocarvões.....	68

TABELA DE FIGURAS

Figura 1 – Correlação entre P total e P em ácido cítrico (a) e correlação entre cobre e zinco (b) das amostras de biomassas e biocarvões pirolisados a 400 e 700°C.....	37
Figura 2 – Pesos das variáveis analisadas para as três primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3).....	38
Figura 3 – Distribuição das amostras de biomassas e biocarvões analisadas em função das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2).....	39
Figura 4 – Distribuição das amostras de biomassas e biocarvões em função da componente principal 1 (PC1) e 3 (PC3).....	40
Figura 5 – Diagrama van Krevelen das amostras de biocarvões pirolisados a 400 e 700°C.....	41
Figura 6 – Nitrogênio disponível de amostras de solo tratadas com biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto, M: micélio fúngico; e B: borra de café) obtidos por processo de pirólise a temperatura de 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente), em dose equivalente de N igual a 1.020 mg kg ⁻¹ . O controle (cont) refere-se ao solo que não recebeu biocarvão.....	45
Figura 7 – Fósforo disponível extraído com solução Mehlich I a partir de amostras de solo tratadas com biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto, T: torta de filtro; e LC: lodo de curtume) obtidos por processo de pirólise a duas temperaturas 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente), em dose equivalente de P igual a 1.117 mg kg ⁻¹ . O controle (cont) refere-se ao solo que não recebeu biocarvão.....	49
Figura 8 – Teor de P disponível no solo após adição de biocarvão de lodo de esgoto pirolisado a 400°C (LE4), lodo de esgoto pirolisado a 700°C (LE7) e lodo de curtume pirolisado a 700°C (LC7).....	51
Figura 9 – Valores de pH do solo, ao longo de 90 dias de incubação, com biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto, T: torta de filtro; e LC: lodo de curtume) obtidos por processo de pirólise a duas temperaturas 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente). O controle (cont) refere-se ao solo que não recebeu biocarvão.....	52
Figura 10 - Fósforo disponível aparente* de biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto, T: torta de filtro; e LC: lodo de curtume) incubados com amostra de areia livre de matéria orgânica, em dose equivalente a 1.117 mg kg ⁻¹	53
Figura 11 – Correlações estatísticas entre os valores estimados e valores observados de P total em biocarvões pirolisados a 400°C (a) e a 700 °C (b).....	56

Figura 12 – Correlações estatísticas entre os valores estimados e valores observados de CTC total em biocarvões pirolisados a 400°C (a) e a 700 °C (b).....	60
Figura 13 – Correlações estatísticas entre os valores estimados e valores observados de CRA total em biocarvões pirolisados a 400°C (a) e a 700 °C (b).....	64
Figura 14 – Fluxos de carbono emitido na forma de CO ₂ (C-CO ₂) a partir de amostra de solo e solo misturado com biomassas (a) ou biocarvões pirolisados a 400 °C (b) e 700 °C (c). Biomassas e biocarvões: LE – lodo de esgoto; DG – dejetos de galinha, T – torta de filtro; EU – serragem de eucalipto; LC – lodo de curtume; B – borra de café; M – micélio fúngico; e CO – lodo de esgoto compostado.....	67
Figura 15 – Taxa de mineralização do carbono das biomassas e biocarvões pirolisados a 400 e 700°C.....	69
Figura 16 – Fluxos de N-N ₂ O a partir de solo incubado com adição de biocarvões de LE - lodo de esgoto, DG - dejetos de galinha, T - torta de filtro e EU - serragem de eucalipto (a); e com adição dos biocarvões e fertilizante mineral nitrogenado (b).....	70
Figura 17 – Emissão média acumulada de N-N ₂ O a partir do solo controle e do solo com adição de biocarvões (LE - lodo de esgoto; DG - dejetos de galinha; T - torta de filtro; e EU - serragem de eucalipto).....	72
Figura 18 – Emissão média acumulada de N-N ₂ O a partir do solo controle e do solo com adição de biocarvões (LE - lodo de esgoto; DG - dejetos de galinha; T - torta de filtro; e EU - serragem de eucalipto), na presença de adubação nitrogenada mineral.....	73
Figura 19 – Fator de emissão de N-N ₂ O a partir de nitrato de amônio aplicado ao solo em dose equivalente a 280 kg ha ⁻¹ de N e na presença de biocarvões de LE - lodo de esgoto; DG - dejetos de galinha; T - torta de filtro; e EU - serragem de eucalipto.....	74
Figura 20 – Correlação entre as emissões acumuladas de N-N ₂ O e C-CO ₂ nos tratamentos com adição de biocarvão, porém sem uso de fonte mineral nitrogenada.....	75

LISTA DE ABRIVIAÇÕES

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

DG: Dejeito de galinha

T: torta de filtro

LE: lodo de esgoto

LC: lodo de curtume

CO: lodo de esgoto compostado

B: borra de café

M: micélio fúngico

EU: serragem de eucalipto

Potencial agrícola de biocarvões provenientes de biomassas alternativas

RESUMO

Aliar alta produção de alimentos com sustentabilidade ambiental é um dos principais desafios da atualidade. O biocarvão consiste em um material bastante estável e com propriedades físicas e químicas específicas, e pode representar uma ferramenta de grande importância para esse desafio. O biocarvão já vem sendo estudado para diversas finalidades, como para recuperação de solos contaminados, melhoria da qualidade do solo, entre outros. Nesse contexto, torna-se importante entender a relação entre a matéria-prima e o processo de produção do biocarvão para que o uso desse material seja mais específico. Os objetivos foram: (i) estudar como a temperatura de pirólise altera a composição química do biocarvão comparada à composição da biomassa original utilizada; (ii) avaliar a disponibilidade de N e P de biocarvões selecionados após aplicação no solo; (iii) avaliar a estabilidade do biocarvão após aplicação no solo quantificando-se o C-CO₂ emanado; (iv) quantificar a capacidade de troca de cátions (CTC) e a capacidade retenção de água (CRA) dos biocarvões e (v) determinar o efeito de amostras selecionadas de biocarvão na mitigação de N₂O gerado por fonte mineral nitrogenada aplicada ao solo. Para tanto, oito diferentes tipos de biomassa provenientes de dejetos de galinha (DG), torta de filtro (T), lodo de esgoto (LE), lodo de curtume (LC), borra de café (B), micélio fúngico (M), serragem de eucalipto (EU) e lodo de esgoto compostado (CO) foram submetidas à pirólise em duas temperaturas (400 e 700°C) para obtenção de 16 amostras de biocarvão. A análise química preliminar das amostras foi feita com base na Resolução CONAMA 375, capacidade de retenção de cátions (CTC) e capacidade de retenção de água (CRA), P₂O₅ solúvel em ácido cítrico, estas três últimas com base na legislação em vigor pelo MAPA e serviu como base para a seleção de 8 biocarvões para cada um dos ensaios de incubação com solo empregados para a avaliação do uso do biocarvão como fonte de N, de P (ambos por 90 dias) e quatro foram selecionados para o experimento do potencial de mitigação de N₂O (60 dias) em um solo que recebeu aplicação de fertilizante mineral nitrogenado. Todas as amostras foram avaliadas quanto a sua estabilidade e potencial de sequestro de carbono em ensaio respirométrico (60 dias). Os oito biocarvões testados, provenientes de dejetos de galinha (DG), lodo de esgoto (LE), lodo de curtume (LC) e torta de filtro (T), nas duas temperaturas de pirólise, proporcionaram um aumento na disponibilidade de P no solo em torno de 40%. Do ensaio para avaliação da disponibilização de N, somente dois dos oito biocarvões testados (LE e DG a 400°C) foram promissores,

fornecendo em média 10% do N Kjeldahl destas amostras. A CTC foi mais elevada nos biocarvões pirolisados à temperatura de 400°C, enquanto os pirolisados a 700°C tiveram maior capacidade de retenção de água. Com relação às biomassas originais, os biocarvões foram mais recalcitrantes quando adicionados no solo. Dos quatro biocarvões testados: lodo de esgoto (LE), dejetos de galinha (DG), torta de filtro (T) e serragem de eucalipto (EU) a 400°C, apenas o proveniente de EU não apresentou potencial de reduzir as emissões de N₂O quando adicionado no solo que recebeu aplicação de fertilizante mineral nitrogenado.

Palavras-chave: fertilizante, condicionador de solo, mitigador de gases de efeito estufa, N₂O, resíduos orgânicos.

ABSTRACT

One of the major challenges in agriculture today is to combine environmental sustainability to high food production. Biochar is a highly stable material, with peculiar physical and chemical attributes that may be a useful tool to face this challenge. Biochar has recently been studied for many and different applications such as the remediation of inorganic and organic contaminated soils, energy production, soil quality improvements, among others. In this scenario, one of the keys to determine biochar use is to understand the relationship of the starting biomass and the pyrolysis process in biochar processing. The objectives of the present work were: (i) to study how the pyrolysis temperature related to the biochar chemical composition; (ii) to evaluate N and P availability of selected biochar samples after soil amendment; (iii) to evaluate biochar stability in soils by means of respiration essays; (iv) to evaluate the cation exchange capacity (CEC) and water holding capacity (WHC) of the biochar samples; (v) to evaluate the use of selected biochar samples on N₂O mitigation after the addition of mineral fertilizer to the soil. Samples of tannery sludge (TS), sewage sludge (SS), organic compost (OC), sugarcane filter cake (SC), coffee grounds (CG), chicken manure (CM), fungi mycelia (FM) and eucalyptus husk (EH) were pyrolyzed at two temperatures, 400 and 700°C, in order to obtain the biochar samples. The initial chemical characterizations was performed according to CONAMA 375 and MAPA's official methods for the cation exchange capacity (CEC), water holding capacity (WHC) and acid citric soluble P₂O₅ and it was used for the sample selection for the soil incubation essays. Eight biochar samples were select for N, P (90 days) and four biochar samples for N₂O mitigation (60 days) evaluations. All sixteen samples were evaluate for its carbon stability incubation essay (60 days) for carbon sequestration. The eight testes samples increase P availability in the soil, up to 40%. However, from the eight samples used for N incubation, only two (SW and CM 400°C) showed up to 10% its Kjeldahl nitrogen availability after addition to the soil. The CEC has higher for biochar pyrolysed at 400°C, while the WHC was higher for samples obtained at 700°C. All the biochar samples were much more stable than its original biomasses, pointing at its usefulness for carbon sequestration. The four tested biochar, only the eucalyptus husk (EH) biochar did not reduce N₂O emissions from mineral nitrogen source.

INTRODUÇÃO

Biocarvão, tradução do termo inglês “biochar”, é um material sólido obtido a partir da carbonização de biomassa, por um processo denominado pirólise. A pirólise é a decomposição térmica que ocorre pela ação de altas temperaturas, em um ambiente controlado, com pouco ou nenhum oxigênio.

O biocarvão foi inspirado nas Terras Pretas de Índio (TPI), que são solos férteis de ocorrência localizada na Amazônia. Esses solos foram descobertos há mais de cem anos, e são identificados por sua cor escura. Essa diferença de coloração 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. Acredita-se que por essa razão, a fertilidade da TPI é significativamente superior à maioria dos solos amazônicos não perturbados pela atividade humana pré-histórica, que geralmente são ácidos e pobres em nutrientes (RODRIGUES, 1996; WOODS & MCCANN, 1999).

Com o objetivo de reproduzir esse solo com alta fertilidade, surgiu então a idéia de adicionar carvão ao solo. Além da alta fertilidade, o biocarvão está associado à benefícios físicos, químicos e biológicos do solo. O biocarvão se distingue do carvão vegetal ou outros materiais similares, pelo fato de ser produzido com a intenção de aplicação no solo.

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a combustão intensiva do material orgânico. Geralmente, esse processo ocorre a uma temperatura que varia desde os 400°C até 800°C. Os gases, líquidos e sólidos são gerados em proporções diferentes, dependendo dos parâmetros considerados como, por exemplo, a temperatura final do processo, pressão de operação do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa. Esse mecanismo de degradação térmica é interessante, uma vez que transforma a biomassa original em um material rico em C estável. Essa estabilidade dá ao biocarvão a propriedade de sequestrar C quando adicionado ao solo, uma vez que esse elemento foi retirado da atmosfera para o desenvolvimento do vegetal e agora compõe um material resistente à degradação, fazendo com que o tempo de retorno deste para a atmosfera seja mais longo do que o da biomassa que lhe deu origem.

A estrutura química e a natureza particulada do biocarvão fazem com que este seja um material bastante versátil. Sabe-se que o biocarvão possui em sua superfície grupos funcionais de carboxílico ($\text{RC}(=\text{O})\text{OH}$), fenólico ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), hidroxílico (OH^-), carbonílico ($-\text{C}=\text{O}$) e quinonas ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), que aliados a sua estrutura porosa, afetam suas propriedades, tais como a capacidade de troca iônica, retenção de água e nutrientes (UCHIMIYA et al., 2010b). Essas características provocam comportamentos diversos quando este é adicionado ao solo e, devido a isso, esse material tem sido estudado para diversos fins como: potencial de condicionamento do solo; imobilização de contaminantes orgânicos e inorgânicos, fornecimento dos nutrientes oriundos do próprio biocarvão ou da liberação controlada de nutrientes adicionados via fertilizantes, mitigação de mudanças climáticas globais, tanto no sequestro do carbono através da incorporação do biocarvão no solo, quanto na mitigação das emissões de CH_4 e N_2O , reciclagem e gestão de resíduos de forma a propiciar um melhor gerenciamento da questão do lixo e de sua destinação, com reaproveitamento de nutrientes e melhoria da qualidade do solo.

Apesar de todos os benefícios associados à adição de BC no solo, estudos para fins agrícolas ainda não são conclusivos, pois há pouco entendimento sobre os mecanismos da interação do BC com o solo, e dos efeitos dessa adição. Sendo assim, o presente estudo foi realizado, tendo como objetivo geral avaliar o potencial uso agrícola de biocarvões a partir das características da biomassa original e da temperatura do processo de pirólise, com foco em: fornecimento de nutrientes (N e P), condicionamento do solo (CTC e retenção de água) e redução na emissão de N_2O em solo que recebeu aplicação de fertilizante mineral nitrogenado. Foram utilizadas oito diferentes biomassas, pirolisadas em duas temperaturas (400 e 700 °C). Algumas biomassas utilizadas neste trabalho, que advêm de processos químicos, continham em sua composição a presença de metais potencialmente tóxicos, portanto, adicionalmente, foi estudada a disponibilidade dos metais a partir do próprio biocarvão.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Pirólise de biomassas

A pirólise é uma tecnologia de conversão térmica que ocorre na ausência completa ou quantidade mínima de agente oxidante. De maneira geral, consiste na degradação de um combustível sólido que implica na ruptura de ligações carbono-carbono dando origem a ligações carbono-oxigênio (SANTOS, 2011). Durante o processo, parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada. Como resultado, obtém-se gases não condensáveis (syngas), vapor/líquido condensável (bio-óleo) e uma fração sólida (finos de carvão) (BREWER et al., 2011; STEWART et al., 2013)

Existem diferentes tipos de pirólise e dentre eles, os principais são a pirólise lenta e a pirólise rápida. A pirólise rápida implica em altas taxas de aquecimento, geralmente acima de $100^{\circ}\text{C s}^{-1}$ com temperaturas próximas a 500°C , visando a obtenção do bio-óleo (NACHENIUS et al., 2013). Por outro lado, a pirólise lenta é realizada em baixas taxas de aquecimento (abaixo de $80^{\circ}\text{C min}^{-1}$), na faixa de temperatura entre 350 a 750°C , com o objetivo de favorecer a produção da parte sólida, o carvão ou biocarvão (LAIRD et al., 2010; NACHENIUS et al., 2013).

DEMIRBAS et al. (2004) dividiram os mecanismos de reação da pirólise lenta de biomassas, que dão origem à fração sólida (biocarvão), em três etapas: a primeira consiste na perda de umidade e alguns sólidos voláteis (SV) do material. Na segunda etapa, ocorre ainda perda de SV e há formação de um produto sólido (biocarvão). Na terceira etapa, esse biocarvão decompõe-se a uma velocidade bastante baixa, dando origem a um material rico em C.

Devido ao alto teor de C, o biocarvão tem sido alvo de muitos estudos como potencial sequestrador de carbono. O processo de pirólise aumenta sua resistência à oxidação, e como o C do biocarvão é derivado do CO_2 atmosférico, fixado na biomassa através da fotossíntese, a incorporação de C estável no solo com a adição do biocarvão representa um mecanismo de remoção de C atmosférico e armazenamento no solo à longo prazo. Porém, essa capacidade de seqüestrar C atmosférico tem sido considerada como um benefício adicional desse material. Muitos estudos tem comprovado que o biocarvão promove benefícios ao sistema agrícola, uma vez que trás melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo

(SCHMIDT & SKJEMSTAD, 2002; LEHMANN et al., 2003; STEINER et al., 2007). Esses benefícios estão associados ao aumento da capacidade de troca de cátions (CTC), alcalinização do solo, retenção de água, adsorção de nutrientes, entre outros efeitos diretos ou indiretos que o material pode provocar quando adicionado ao solo (BIEDERMAN; HARPOLE, 2013). Porém, alguns estudos também tem encontrado efeitos não desejados relacionados ao biocarvão, como por exemplo, a diminuição da comunidade microbiana após sua adição no solo (DEMPSTER et al., 2011)

Além da utilização para fins agronômicos, o biocarvão também vem sendo estudado para a remediação de solos e águas contaminadas, devido ao seu alto poder de adsorção (BEESLEY; MARMIROLI, 2011; BEESLEY et al., 2011; KARAMI et al., 2011; TANG et al., 2013).

Os benefícios agronômicos e ambientais inerentes ao uso do biocarvão são altamente dependentes de alguns fatores e, dentre eles, está a temperatura de pirólise e a biomassa utilizada para o seu processamento (BREWER et al., 2011; ENDERS et al., 2012; ZHAO et al., 2013).

Em temperaturas mais baixas, nem todas as estruturas químicas da biomassa de origem são alteradas pela carbonização, portanto, são materiais sujeitos a degradação microbiana, que pode levar à liberação dos nutrientes que fazem parte de sua composição. A substituição de cadeias alifáticas da biomassa por anéis aromáticos com grupos funcionais de superfície faz com que o biocarvão tenha elevada capacidade de troca de cátions (CANTRELL et al., 2012; MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013; SINGH et al., 2010; UCHIMIYA et al., 2010). Os biocarvões pirolisados a altas temperaturas, devido ao processo mais intenso de carbonização, são materiais mais estáveis, portanto, menos sujeitos à degradação microbiana e conseqüentemente com maior potencial de seqüestro de carbono (KRULL et al., 2006).

A queima em temperaturas mais elevadas provoca a perda de alguns grupos funcionais de superfície, o que diminui sua capacidade de reter cátions, porém, o processo de carbonização mais intenso, faz com que o material seja bastante poroso. Essa alta porosidade provoca o aumento da área superficial específica, o que em teoria, seria equivalente à perda provocada pelo processo de pirólise pois, a elevada porosidade faz com que esse materiais fiquem mais sujeitos à oxidação no ambiente, elevando assim a CTC. Portanto, biocarvões pirolisados a altas temperaturas, tendem a ter alta capacidade de retenção de cátions e, conseqüentemente, são mais utilizados para estudos de remediação de solos e águas contaminadas (HOSSAIN et al., 2011; NACHENIUS et al., 2013; STEWART et al., 2013)

A diversidade de composição das biomassas, somado às características provocadas pela temperatura de queima são responsáveis pela produção de materiais com grande heterogeneidade devido à diversidade de elementos presentes em cada biocarvão, e dificultam a regularização de sua aplicação no solo e a avaliação de seus potenciais (ZHAO et al., 2013).

Associado à dificuldade de avaliação desse material, outra questão a ser considerada são as metodologias utilizadas, que foram desenvolvidas para o setor de energia ou então metodologias desenvolvidas para solos (ENDERS et al., 2012a) e, dependendo das características do material, tais testes podem não ser os mais adequados. Algumas dificuldades de análise e questionamento sobre metodologias já tem sido reportadas na literatura (MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013) e, a partir de estudos realizados com base nos protocolos de análises mais comumente utilizados para avaliar o potencial agrônômico e as propriedades inerentes à estabilidade do biocarvão, ENDERS et al. (2012b) concluíram que é necessária uma combinação de métodos para análises de biocarvão para que seja possível a avaliação mais adequada desse material.

Com base nessa dificuldade de estabelecer características comuns aos biocarvões, a IBI – International Biochar Initiative criou, em 2013, um protocolo para caracterização de biocarvões com o objetivo de ser um meio de fornecer informações mais concretas sobre os atributos do biocarvão para os consumidores. Esse protocolo propõe uma caracterização comum a todos os tipos de biocarvões, indicando também as metodologias a serem utilizadas, e tem como objetivo apoiar o crescimento da indústria do biocarvão através de materiais e padrões de qualidade (IBI, 2013). Os testes incluem análises das propriedades físicas (tamanho de partículas e teor de umidade) e propriedades químicas (teor elementar de H, C e N, teor de cinzas, condutividade elétrica, pH e C orgânico). Esse protocolo pode ser considerado uma primeira tentativa de estabelecer parâmetros de caracterização de biocarvões, porém, mais estudos são necessários para encontrar os mecanismos mais precisos de avaliação do material em questão.

2.2 Potencial do biocarvão como fonte de nitrogênio e fósforo

O nitrogênio geralmente é o elemento requerido em maior quantidade pelas plantas (MALAVOLTA, 1979) e, portanto, tem uma importância essencial nos sistemas agrícolas (CANTARELLA, 2007). Esse elemento pode ser encontrado no solo sob as formas inorgânicas e orgânicas, sendo esta última a mais predominante, podendo atingir cerca de 98% do conteúdo total de N no solo (RAIJ, 1991). As espécies vegetais absorvem o

nitrogênio sob as formas inorgânicas de nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), portanto, são dependentes do processo de mineralização, que consiste na transformação do N na forma orgânica para a inorgânica, por microrganismos heterotróficos aeróbios do solo.

A dinâmica do nitrogênio no solo é bastante complexa, uma vez que esse elemento é bastante instável e passível de inúmeras possibilidades de perdas. Pesquisas evidenciam que os biocarvões tem habilidade de provocar algumas alterações no ciclo do N no solo (CLOUGH; CONDRON, 2010; DELUCA et al., 2006; TAGHIZADEH-TOOSI et al., 2011) e uma delas é a capacidade do biocarvão fornecer esse nutriente para as culturas.

Em altas temperaturas de pirólise ocorrem grandes perdas de N por volatilização (AMELOOT et al., 2013), o que diminui o teor total desse elemento no material final. Além disso, nessas temperaturas, a transformação de cadeias alifáticas em grupos aromáticos é mais acentuada, o que pode provocar a incorporação de elementos, dentre eles o N, nesses anéis aromáticos, deixando-o numa forma mais indisponível (ALMENDROS et al., 2003). Portanto, os processos de mineralização de N são associados a biocarvões produzidos a temperaturas mais baixas, que por sua vez são mais lábeis e mais facilmente alterados (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010).

Biocarvões provenientes de dejetos ou compostos apresentam teores mais elevados de micro e macronutrientes (ex: P, N e Ca) (CHAN & XU, 2009; CHAN et al., 2008), e devido a esses altos teores, esses biocarvões podem apresentar maiores benefícios agônômicos. Alguns autores afirmam que o biocarvão não é biologicamente inerte quando adicionado no solo, portanto, após sua adição, ocorre uma degradação rápida dos compostos mais lábeis, seguida de uma mais lenta por um período mais longo (AMELOOT et al., 2013). Porém, a disponibilidade de N dos biocarvões através do processo de mineralização é algo que ainda deve ser investigado, uma vez que os trabalhos, em geral, têm determinado os teores disponíveis desse elemento após a adição do biocarvão no solo, o que não caracteriza necessariamente um processo de mineralização. A possibilidade do N inorgânico disponível ser uma forma desse elemento que já estava disponível devido ao processo de pirólise, mas fracamente ligado a superfície do biocarvão, não deve ser descartada (GUNDALE; DELUCA, 2006).

A relação C:N é um dos parâmetros responsáveis pela regulação da mineralização de compostos orgânicos (AMLINGER et al., 2003) e, similarmente, esse parâmetro muitas vezes é atribuído ao processo de mineralização dos biocarvões. (KRULL et al., 2009). Em contrapartida, alguns pesquisadores afirmam que essa relação não pode ser utilizada como

uma previsão do processo de mineralização dos biocarvões, pois o teor total de C e N, não representa o teor lábil desses elementos (WANG et al., 2012a).

Apesar de alguns autores verificarem uma disponibilidade de N decorrente do processo de mineralização do biocarvão, muitos trabalhos têm concluído que o biocarvão provoca a imobilização de N no solo e, essa imobilização é uma resposta da biomassa microbiana aos altos teores de C estável presente no biocarvão, decorrente do próprio processo de pirólise (ASAI et al., 2009; BRUUN et al., 2011; HOSSAIN et al., 2011; NOVAK et al., 2009).

O fósforo é um nutriente requerido pelas plantas, sendo um dos elementos mais importantes para seu desenvolvimento e, por isso, deve ser suprido em quantidades adequadas para obtenção de altas produtividades. Solos brasileiros tem grande escassez de P devido ao seu material de origem, e a grande habilidade que esse elemento tem de formar compostos de alta energia de ligação com os colóides do solo, faz com que seja ainda mais difícil sua disponibilidade para as plantas (BRADY E WEIL, 2002). Essa alta interação com as partículas do solo faz com que uma atenção especial seja dada a esse elemento, uma vez que mesmo quando os teores totais de P no solo são altos, apenas uma parte deste está disponível devido à fixação no solo. Portanto, são necessárias grandes quantidades desse elemento para manter uma disponibilidade adequada às culturas (SOUSA, LOBATO & REIN, 2004).

Estudos recentes tem mostrado que o biocarvão é um material que concentra altos teores de P. Ao contrário do que é reportado para o N, em que grandes perdas ocorrem durante o processo de pirólise, o P quase não é perdido durante o processo. Devido a disponibilidade de fósforo no solo estar associada a alguns fatores indiretos como o pH ou mesmo a fixação com óxidos do solo, o foco dos trabalhos realizados recentemente tem sido entender a influência desses fatores separadamente, antes de adicionar o biocarvão no solo (CUI et al., 2011; MORALES et al., 2013; SCHULZ; GLASER, 2012; WEI et al., 2013; XU et al., 2013). CUI et al., (2011) investigaram a adsorção/dessorção do fósforo em óxido de ferro na presença e ausência de biocarvões e verificaram que a capacidade de adsorção do óxido diminui 30 a 40% na presença do biocarvão. O poder alcalinizante do biocarvão também é relacionado com a disponibilidade de P (SCHULZ; GLASER, 2012; WEI et al., 2013; XU et al., 2013; ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010; BIEDERMAN; HARPOLE, 2013).

Até o momento, tem-se poucos resultados científicos com relação ao potencial de fornecimento direto de P no solo via biocarvão. A disponibilidade de nutrientes do biocarvão está bastante relacionada ao tipo de biomassa utilizada para a produção, a temperatura de

pirólise e ao solo. Dependendo do tipo de biomassa, o fósforo do biocarvão pode estar em algumas formas de fosfato ou de alguns compostos minerais complexos, não sendo facilmente liberado após o processo de queima (WU et al., 2011). CAO & HARRIS et al., (2010) constataram uma diminuição dos teores de P solúvel em água conforme o aumento da temperatura de pirólise, devido ao aumento da cristalização do P com Ca e Mg. XU et al., (2013) observaram que houve um encapsulamento do biocarvão pelas frações minerais do solo, caracterizado como um mecanismo de proteção física. Esse encapsulamento pode impedir que o P do biocarvão seja disponibilizado no solo, por outro lado, a absorção de minerais como Fe e Al na superfície do biocarvão pode aumentar a disponibilidade de P, uma vez que reduz a presença desses elementos que fixam o P no solo.

Apesar do grande número de fatores que pode influenciar a disponibilidade de P via biocarvão esse material tem o potencial de ser uma fonte de P pela alta disponibilidade desse nutriente, que é diretamente relacionada a forma inorgânica que o P está na estrutura do material, associado com Al, Fe, Ca e Mg (GUNDALE; DELUCA, 2006; WANG et al., 2012b; XU et al., 2013).

Biocarvões provenientes de mistura de lascas de eucalipto com biossólido tratado com alumínio e lascas de eucalipto com dejetos bovinos foram pirolisados a 250, 350, 450 e 550°C. Após adição do material no solo, extrações com resina mostraram que 46 a 68% do P adicionado via biocarvão estava disponível (WANG; CAMPS-ARBESTAIN; HEDLEY, 2014). Teores mais elevados de P disponível após adição do biocarvão no solo foi constatado por PARVAGE et al., (2013) em que cerca de 90% do P adicionado foi recuperado.

Apesar da alta disponibilidade de P, acredita-se que a aplicação de biocarvão no solo não supere a eficiência de fertilizantes minerais, porém, podem melhorar a disponibilidade desse nutriente.

2.3 Potencial do biocarvão como condicionador de solo

Condicionadores de solo de origem orgânica são produtos que concentram grandes quantidades de matéria orgânica, derivados muitas vezes de turfas e ricos em ácidos húmicos, associados a fontes de macronutrientes e micronutrientes, capazes de devolver aos solos a fertilidade e equilíbrio físico, químico e biológico, destruídos pelo manejo inadequado do mesmo (BEAUCLAIR et al., 2007). O emprego de condicionadores de solo é uma alternativa interessante para a melhoria do sistema agrícola como um todo, pois envolve a aplicação de materiais aos solos que modificam favoravelmente as propriedades físicas adversas, tais como

a baixa capacidade de retenção de água (BERNARDI et al., 2009), além de permitir a reciclagem de uma série de dejetos orgânicos, reduzindo impactos indesejados ao meio ambiente.

Na literatura encontram-se diversos materiais que tem sido avaliados e utilizados como condicionadores de solo, como por exemplo: resíduos da indústria de celulose (EL-SAIED et al., 2004), resíduos da bovinocultura (TRAUTMANN-MACHADO, 2010) ou mesmo resíduos urbanos (NOLASCO et al., 1999)

Fatores como a porosidade, capacidade de retenção de água (CRA), capacidade de retenção de cátions (CTC), densidade, entre outros, são bastante relacionados à melhoria das propriedades do solo.

No Brasil, o órgão responsável pelo registro de materiais como condicionadores de solo é o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Por meio da Instrução Normativa nº 35, de 4 de julho de 2006, que estabelece normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade, de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura, define que os critérios mínimos para registro como condicionador de solo são: capacidade de retenção de água (CRA) a uma tensão de 10 cm de coluna de água (1 kPa) $\geq 60\%$ e a capacidade de troca de cátions (CTC) $\geq 200 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ do material a ser avaliado.

O biocarvão é um material bastante citado na literatura por apresentar alta capacidade de troca de cátions (CTC) (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010; GUNDALE; DELUCA, 2006; HOSSAIN et al., 2011; KAMMANN et al., 2011). Essa característica é diretamente atribuída às mudanças que ocorrem na estrutura do material durante o processo de pirólise. Na produção do biocarvão, as cadeias alifáticas que compõem a estrutura das biomassas de origem vão sendo substituídas por anéis aromáticos, que contém em suas superfícies, vários grupos funcionais oxigenados (CHENG et al., 2006). A alta capacidade de troca de cátions dos biocarvões também é diretamente relacionada à área superficial específica, pois devido à pirólise, a porosidade do material é aumentada consideravelmente, e essa alta densidade de poros faz com que a superfície de trocas do material seja ainda maior (GLASER et al., 2002). Contribuem ainda para o aumento da CTC a presença de cátions que são bases trocáveis, tais como Ca, Mg e K, nas biomassas de origem do biocarvão.

Resultados obtidos sobre a CTC de biocarvões são bastante variados. O tipo de material bem como o método empregado na determinação, que varia entre os adaptados para solo, material orgânico, dentre vários outros, podem ser um fator de grande influência nos resultados (GASKIN et al., 2007; INYANG et al., 2010; MUKHERJEE; ZIMMERMAN,

2013; VAN ZWIETEN et al., 2013). Biocarvões de pinheiro, carvalho e grama pirolisados a 250, 400 e 650°C apresentaram CTC entre 100 e 700 mmol_c kg⁻¹ (MUKHERJEE et al 2011). Ainda dentro desse intervalo de temperatura, biocarvões de carvalho pirolisados a 350 e 800°C tiveram CTC igual a 130 e 90 mmol_c kg⁻¹, respectivamente (NGUYEN AND LEHMANN, 2009) e de madeira pirolisado a 350°C igual a 210 mmol_c kg⁻¹ (GUNDALE e DELUCA, 2007). GASKIN et al., (2007) também encontraram elevada variação, de 140 a 440 mmol_c kg⁻¹, na CTC de biocarvões feitos a partir de quatro diferentes espécies vegetais.

Valores mais altos de CTC foram provenientes dos biocarvões produzidos a partir de cama de frango e dejetos bovinos, quando comparados aos de biomassa vegetal produzidos pelo mesmo processo e temperatura de pirólise (400°C) (SINGH et al., 2010). Outro biocarvão proveniente de cama de frango teve a CTC entre 290 e 510 mmol_c kg⁻¹, variando conforme a temperatura de pirólise (SONG; GUO, 2012).

A temperatura de pirólise também é um fator que influencia a capacidade de retenção de cátions dos biocarvões. Em alguns estudos, as temperaturas mais baixas de pirólise ($\leq 500^{\circ}\text{C}$) refletiram em valores mais altos de CTC (GASKIN et al., 2007; MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011; SONG; GUO, 2012; MELO et al., 2013) Biocarvões pirolisados a 250°C tiveram a CTC aumentada, comparados com pirolisados a 650°C, da mesma biomassa de origem (MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013).

Além dos biocarvões apresentarem alta CTC, muitos estudos reportaram o incremento da CTC do solo em função de doses crescentes de biocarvão, sendo esta a forma de estudo mais encontrada (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010; GASKIN et al., 2007; GUNDALE; DELUCA, 2006; YUAN; XU, 2011). Embora isso possa parecer óbvio, deve-se destacar que não se deve supor uma simples relação linear em função da dose porque após ser incorporado no solo o biocarvão está sujeito a sofrer oxidação, biótica ou abiótica, do C orgânico instável, o que provoca o aumento dos grupos ácidos de superfície e consequentemente aumenta a CTC do solo (SONG; GUO, 2012). CHENG et al., (2006) encontraram um aumento de 90% da CTC do solo após adição de biocarvão. No entanto, alguns trabalhos também reportaram que não houve alterações na CTC do solo após adição do biocarvão (BREWER et al., 2011; MÉNDEZ et al., 2012).

A capacidade de retenção de água (CRA) também é um fator bastante relacionado à melhoria da qualidade do solo e esse atributo pode ser considerado um dos benefícios agrônômicos inerentes ao biocarvão. Estudos científicos sobre a capacidade de retenção de água dos biocarvões ainda são limitados a condições específicas de alguns solos e com

biocarvões de algumas biomassas específicas, geralmente características da própria região de estudo.

A composição química bastante heterogênea dos biocarvões é resultado dos rearranjos das ligações químicas, que ocorrem durante o processo de conversão da biomassa em o biocarvão, processo este que resulta num grande número de grupos funcionais de superfície (ex: alcoóis, ésteres, hidroxilas, carboxilas, etc.), que podem agir como receptores ou como doadores de elétrons (PETTER; MADARI, 2012; VERHEIJEN et al., 2010) dando origem a áreas na superfície do material com propriedades ácidas ou básicas, hidrofílicas ou hidrofóbicas (AMONETTE & JOSEPH 2009).

A CRA dos biocarvões está associada à alta porosidade e a sua estrutura química rica em grupos polares, contendo oxigênio em sua maior parte, que podem reter água através de pontes de hidrogênio (PETTER; MADARI, 2012; THIES; RILLING, 2009). A capacidade de retenção de água de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise, que foram de 300 a 600°C variou entre 0,88 e 1,1 g g⁻¹ de biocarvão (SONG; GUO, 2012). Porém, seu efeito no solo foi investigado por LIU et al., (2012) que encontraram, após adição do biocarvão, o dobro de água retida no solo se comparado ao tratamento controle, sem adição de biocarvão. Um aumento de 18% na capacidade de retenção de água do solo após adição de 45% de biocarvão foi constatada por TRYON (1948), citado por GLASER et al., (2002) e esse aumento foi atribuído ao aumento na área superficial e na estrutura porosa do biocarvão.

A temperatura de pirólise também foi um fator de influência nos estudos de determinação da CRA. Mas conforme reportado na literatura, muitas vezes resultados antagônicos são obtidos. SHAFIE et al., (2012) encontraram maior retenção de água no biocarvão pirolisado na temperatura mais alta (400°C), comparado com o biocarvão pirolisado a 350°C e isso foi associado as frações de micro, meso e macroporos relacionadas às diferentes temperaturas. SONG & GUO (2012) também encontraram maior CRA no solo após adição do biocarvão pirolisado a 450°C.

O aumento da CRA devido à adição do biocarvão no solo também pode ser relacionado ao tipo de solo em questão. Em um estudo realizado com tipos diferentes de solo, foi observado que houve diminuição da capacidade de água retida no solo, após adição do biocarvão, em um solo argiloso. Essa diminuição foi atribuída a hidrofobicidade do biocarvão (VERHEIJEN et al., 2010). Porém, outros estudos citam que o biocarvão pode auxiliar na manutenção de água em solos arenosos (PETTER; MADARI, 2012; ZHANG et al., 2010). Uma dose de 2% de biocarvão foi capaz de aumentar a retenção de água de um solo de clima

temperado e textura arenosa (NOVAK et al., 2009) e, resultados semelhantes foram encontrados por (LAIRD et al., 2010)

2.4 A degradação dos biocarvões

O processo de pirólise favorece a eliminação de O e H em detrimento do C, resultando num material com alta concentração de carbono. Grande parte desse carbono encontra-se em forma estável, e por este motivo o biocarvão tem sido estudado como uma ferramenta de seqüestro de C (CROSS; SOHI, 2013) Alguns estudos apontam que biocarvões podem ter meia-vida de mil anos no solo (LEHMANN et al., 2006; KUZYAKOV et al., 2009; LEHMANN & JOSEPH, 2009; ZIMMERMAN, 2010), no entanto, apesar de bastante estável, o biocarvão possui frações sujeitas à degradação.

Estudos vêm sendo realizados para conhecer como o processo de degradação ocorre após o biocarvão ser adicionado no solo, bem como as características estruturais do material que influenciam esse processo, com o objetivo de identificar o potencial que o material tem para seqüestro de C. A estabilidade do biocarvão é altamente dependente de sua composição química, que por sua vez, é dependente do processo de pirólise. Àqueles em que os grupos alifáticos predominam em relação aos compostos aromáticos tendem a ser menos estáveis (LEHMANN et al., 2009)

A decomposição do biocarvão no solo dá-se por dois mecanismos: degradação microbiana ou oxidação abiótica (NGUYEN; LEHMANN, 2009). A degradação microbiana é relacionada à fração de C lábil presente no material que pode ser utilizada pelos microrganismos como fonte de energia no processo de decomposição (NGUYEN; LEHMANN, 2009) e a oxidação abiótica é devido às condições ambientais como a temperatura, o regime hídrico, entre outras. Durante os primeiros dias de incubação, logo após a adição do biocarvão, uma fração lábil do material foi oxidada rapidamente, provavelmente por fatores abióticos e bióticos e, após esse período, a mineralização biótica pareceu ser a principal causa da liberação de CO₂ no experimento realizado por BRUNN et al. (2014) BAMBENGER et al. (2014) constataram que 1,4 a 3% do biocarvão de silagem de milho, pirolisado a 600°C, foi degradado após ser adicionado no solo. Esses resultados foram semelhantes aos encontrados por FANG et al. (2014), em que biocarvões de serragem de eucalipto (450 e 550°C) degradaram cerca de 0,6 a 2% do C em forma de CO₂ no período de um ano e ZIMMERMANN et al. (2010) que encontraram cerca de 0,4 a 3% de carbono degradado a partir da adição de biocarvão, também no período de um ano. Em contraposição,

HELSCHER & KNICKER (2011) reportaram alta degradação do C, em torno de 65%, num experimento de 28 meses e esse resultado foi atribuído à baixa temperatura de pirólise que o biocarvão foi produzido (350°C).

A emissão de CO₂ de biocarvão de casca de eucalipto pirolisado a 450°C foi duas vezes maior que a emissão de um biocarvão de mesma origem pirolisado a 550°C (FANG et al., 2014) o que evidenciou o efeito da temperatura de pirólise nessa propriedade do material. Esse resultado está de acordo com o encontrado por MASEK et al. (2013), em que o biocarvão produzido na temperatura mais alta teve maior estabilidade após ser adicionado ao solo e com NGUYEN & LEHMANN (2009) que encontraram maior emissão de CO₂ do biocarvão pirolisado a 300°C comparado com o de 600°C. Em altas temperaturas de pirólise, grande parte do material de origem sofre modificações em sua estrutura e isso consiste na formação de um grande número de compostos com grupos aromáticos, o que caracteriza um material mais estável (CROMBIE et al., 2013; ENDERS et al., 2012b; MAŠEK et al., 2013; SONG; GUO, 2012).

Além dos fatores inerentes ao biocarvão, como a biomassa, processo de produção e temperatura de pirólise, o tipo de solo em que o material é adicionado, bem como as condições do ambiente, podem ter grande influência no processo de liberação de C no solo. Efeitos do regime hídrico na perda de C de biocarvões de palha de milho e aparas de carvalho, pirolisados a 300 e 600°C foram testados e foi encontrada grande dependência do tipo de biomassa utilizada para a produção do biocarvão. Biocarvão de palha de milho foi degradado mais rapidamente em ambiente insaturado, enquanto o de aparas de carvalho liberou maiores teores de C em condições saturadas ou alternadamente saturadas/insaturadas com água (NGUYEN; LEHMANN, 2009). Nesse estudo, o efeito mais pronunciados de perda de C no ambiente insaturado foi relacionado com o mecanismo de decomposição abiótica do biocarvão no solo. JUNNA et al., (2014) também avaliaram os efeitos da umidade na emissão de CO₂ por biocarvões. Condição de umidade contínua e alternadamente saturadas/insaturadas foram utilizadas em um ensaio de incubação com biocarvão de palha de milho. Nesse caso, o efeito mais pronunciado de emissão de CO₂ foi no ambiente constantemente úmido.

Apesar dos biocarvões possuírem uma fração lábil que está sujeita a degradação, levando à liberação de C na forma de CO₂ para a atmosfera, se comparados a resíduos orgânicos, são materiais mais estáveis quando adicionado no solo, sendo mais indicado para o sequestro de carbono. Um estudo realizado em laboratório, para avaliação da mineralização do C da palha de aveia em um Argissolo Vermelho Distrófico arênico, determinou que 60% do C adicionado via palha foi mineralizado (GIACOMINI et al., 1995) enquanto o biocarvão

feito de palha de milho apresentou taxa de mineralização do C igual a 21% no período de 365 dias (NGUYEN; LEHMANN, 2009)

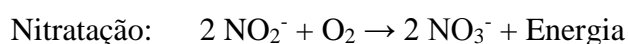
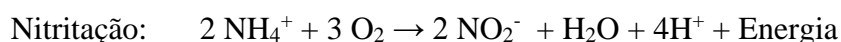
Biocarvão proveniente de logo de esgoto, pirolisado a 500°C, também foi testado quanto à estabilidade com relação ao material original in natura, após aplicação no solo. Em experimento em laboratório, o C-CO₂ emitido foi avaliado durante 200 dias e os resultados mostraram que independente da dose utilizada (4 ou 8% de biocarvão), os teores de C-CO₂ emanados foram inferiores (cerca de 20%) aos tratamentos que utilizaram lodo de esgoto. Nesse experimento, os teores emitidos de C-CO₂ pela adição do biocarvão foram superiores aos emitidos pelo tratamento controle (somente solo), o que pode ser um indício de alta degradabilidade de biocarvões pirolisados a baixas temperaturas (500°C) (GASCÓ; PAZ-FERREIRO; MÉNDEZ, 2011).

2.5 Potencial de redução da emissão de óxido nitroso a partir de fertilizante mineral nitrogenado

O óxido nitroso (N₂O) é um gás de vida longa na atmosfera e contribui diretamente para o aquecimento global e a destruição da camada de ozônio da atmosfera. Esse gás constitui um dos principais gases do efeito estufa, principalmente pelo seu elevado potencial de aquecimento global (296 vezes superior ao CO₂).

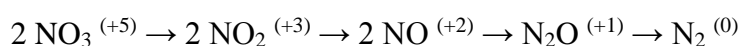
As emissões de N₂O para a atmosfera são resultado de fatores naturais e atividades antrópicas (DEL GROSSO et al., 2005; DENMAN et al., 2007) portanto, alternativas que reduzam a emissão desse gás sem afetar a produtividade devem ser buscadas.

As emissões de N₂O dos solos ocorrem como consequência dos processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação, a partir de fontes de nitrogênio mineral (SNYDER et al., 2009; BREMNER). A nitrificação é a oxidação aeróbica de amônio (NH₄⁺) a nitrato (NO₃⁻). Esse processo é realizado por bactérias quimioautotróficas e ocorre em duas etapas. A primeira, denominada nitritação, o NH₄⁺ é oxidado a nitrito (NO₂⁻) por ação das *Nitrosomonas* sp., *Nitrosospira* sp. e *Nitrosococcus* sp.. Na segunda etapa, denominada nitratação, o NO₂⁻ é oxidado a NO₃⁻ pela ação de *Nitrobacter* sp., *Nitrospira* sp. e *Nitrococcus* sp. (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). As reações que representam tais processos são:



A produção de N₂O na nitrificação está relacionada com o acúmulo de nitrito no solo, que é utilizado alternativamente pelos organismos nitrificadores como acceptor final de elétrons levando à formação de NO e N₂O (SNYDER et al., 2009). A desnitrificação consiste no processo de redução do NO₃⁻ a N₂, realizado por bactérias anaeróbicas facultativas (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). A emissão de N₂O ocorre quando o processo não é completo.

O processo de redução a partir do nitrato ocorre conforme a sequência abaixo:.



Uma menor fração do N₂O pode ser formada por processos não biológicos. O primeiro é chamado de quimiodesnitrificação, em que há decomposição química do NO₂ do solo e sua reação com compostos orgânicos resulta em NO e N₂O. O outro processo é a redução química da hidroxilamina, composto que é produzido entre a conversão de NH₄⁺ a NO₂⁻, e produz N₂O a partir da reação com NO₂⁻ (BREMNER, 1997).

Recentes estudos têm evidenciado que a adição de biocarvão no solo provoca redução das emissões de óxido nitroso (N₂O) (YANAI et al 2007; SPOKAS et al 2009; TAGHIZADEH-TOOSI et al 2011). Na análise de 16 biocarvões, testados em três solos, SPOKAS & REICOSKY (2009) encontraram redução das emissões de N₂O após adição de alguns do biocarvões. ROGOVSKA et al. (2011) encontraram reduções de 80 a 88% nas emissões de N₂O após adição de biocarvão proveniente de restos de madeira no solo, em um estudo de laboratório. YANAI et al. (2007) também observaram decréscimo das emissões de N₂O nos tratamentos com biocarvão em experimento de laboratório, com ciclos de umedecimento e secamento. Apesar dos resultados expressivos de redução na emissão de N₂O devido a utilização de biocarvão, alguns trabalhos mostraram que esse material pode não provocar efeitos significativos nas emissões de óxido nitroso do solo (CASTALDI et al., 2011; SCHEER et al., 2011) ou mesmo provocar aumento nas emissões (GUNDALE; DELUCA, 2006; SPOKAS; REICOSKY, 2009; TROY et al., 2013).

Outro enfoque importante refere-se a redução de emissões de N₂O a partir do uso de fertilizantes minerais nitrogenados em conjunto com biocarvões (TAGHIZADEH-TOOSI et al., 2011; ZHANG et al., 2010; ZHENG; STEWART; COTRUFO, 2012). ZHENG et al. (2012) realizaram experimento em laboratório ao longo de 123 dias para avaliação das emissões de N₂O, após adição de biocarvão proveniente de carvalho no solo, na ausência e

presença de fertilizante mineral nitrogenado. Os autores encontraram redução das emissões nos tratamentos que continham adição de N mineral. Reduções de 45 e 25% na emissão de N₂O também foram encontradas por ZHANG et al., (2010) respectivamente nos tratamentos com adição de fonte de N mineral e naqueles em que houve aplicação exclusiva de biocarvão. TAGHIZADEH-TOOSI et al. (2011) incorporaram biocarvão em solos sob pastagem com o objetivo de avaliar a redução da emissão de N₂O a partir da urina de bovinos e, após aplicação de 30 t ha⁻¹ de biocarvão, houve redução aproximada de 70% do N₂O proveniente da urina, determinado por método isotópico tendo ¹⁵N como traçador.

Os mecanismos de redução da emissão de N₂O no solo, via biocarvão, ainda não são compreendidos e podem ser influenciados não somente pelos fatores bióticos e abióticos de formação desse gás no solo, como também pelas características do material, como o tipo de biomassa e o processo de produção.

Dentre os mecanismos associados ao biocarvão, a alta porosidade é bastante citada, pois pode provocar a absorção de gases (por ex: NH₃), bem como proporcionar um habitat favorável ao desenvolvimento e reprodução de microrganismos, provocando alterações no ciclo do N no solo. Além disso, SPOKAS et al. (2009) citaram que a alta porosidade pode provocar aumento da aeração do solo e difusão de oxigênio, o que pode reduzir as emissões de N₂O. O efeito corretivo de acidez dos biocarvões também pode provocar a diminuição das emissões de N₂O devido à completa redução de N₂O a N₂ (SINGH et al., 2010). No entanto, o mecanismo mais associado à redução das emissões desse gás refere-se a capacidade de adsorção de NH₄⁺ pelo biocarvão (LEHMANN et al., 2006). Essa adsorção provoca a redução da concentração de amônio que, conseqüentemente reduz as emissões de N₂O provenientes dos processos de nitrificação e desnitrificação.

Levando em consideração o efeito das biomassas utilizadas para a produção dos biocarvões, SPOKAS & REICOSKY et al., (2009) reportaram diferenças nos fluxos de N₂O em biocarvões de diferentes biomassas. Já a influência da temperatura de pirólise na produção de biocarvões provenientes da mesma biomassa foi avaliada por VAN ZWIETEN et al. (2013), que constataram emissões inferiores nos tratamentos em que o biocarvão pirolisado a baixa temperatura (350°C) foi adicionado, comparado com o pirolisado a 550°C.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Toda a pesquisa foi realizada no Laboratório de Resíduos do Instituto Agrônômico (IAC), Campinas-SP e no Laboratório de Solo e Água (LSA) da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna-SP.

3.1 Caracterização do solo empregado nos experimentos

O solo utilizado em todos os experimentos, classificado como Latossolo vermelho-amarelo distrófico (EMBRAPA, 1999), foi coletado na Fazenda Santa Eliza, no Centro Experimental Central do IAC em Campinas, da camada 0-20 cm de solo. O solo encontrava-se em período de pousio e após coletado foi homogeneizado, peneirado em malha 2 mm e caracterizado segundo análise de rotina para fins de fertilidade (RAIJ et al., 2001). Os resultados encontrados foram os seguintes: pH em $\text{CaCl}_2 = 5,1$; matéria orgânica = 23 g/dm^3 ; $\text{H+Al} = 33 \text{ mmol/dm}^3$; P (resina) = $28,3 \text{ mg/dm}^3$; K = $1,7 \text{ mmol/dm}^3$; Ca = $23,3 \text{ mmol/dm}^3$; Mg = 17 mmol/dm^3 ; B (água quente) = $0,27 \text{ mg/dm}^3$; e por DTPA Cu = $5,6 \text{ mg/dm}^3$; Fe = 64 mg/dm^3 ; Mn = $2,2 \text{ mg/dm}^3$ e Zn = $1,5 \text{ mg/dm}^3$. O solo apresentou ainda textura francoargiloarenosa (30,1% de argila, 8,1% de silte e 61,8% de areia total) (CAMARGO et al., 2009).

3.2 Biomassas

3.2.1 Borra de café

A borra de café, resultante da produção de café solúvel, é um resíduo orgânico gerado em grandes quantidades devido ao elevado consumo de café da população brasileira. Em alguns processos industriais, a borra é prensada para reduzir a umidade e posteriormente pode ser seca ou não, para ser utilizada como fonte de energia em caldeiras adaptadas. No processo industrial para obtenção do café solúvel gera-se uma quantidade considerável de borra (para cada tonelada de café verde obtém-se aproximadamente 480 kg de borra), que é considerado como resíduo sólido e usualmente utilizada para gerar energia nas caldeiras “ecológicas”. Enquanto o café solúvel possui 0,1% de lipídios a borra possui cerca de 20% de óleo (ADANS & DOUGAN, 1985). Optou-se por investigar o processamento de biocarvão com

este resíduo devido à grande quantidade que é gerada do resíduo e como opção alternativa de utilização.

3.2.2 Micélio fúngico

O ácido cítrico (ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico) é de grande interesse para as indústrias farmacêuticas e alimentícias, pois suas características de sabor agradável, baixa toxicidade e fácil assimilação permitem muitas aplicações. O ácido cítrico é utilizado na indústria de alimentos para estimular o flavor natural de frutas, na fabricação de bebidas (refrigerantes), para prevenir a cristalização da sacarose em balas, para agir como estabilizante em sucos, como emulsificante em sorvetes e para evitar o escurecimento de alguns vinhos brancos. Os fungos produzem uma grande variedade de ácidos orgânicos e um deles é o ácido cítrico. Existem muitos fungos produtores de ácido cítrico: *Penicillium citrinum*, *Mucor piriformis*, *Ustilina vulgaris*, *Penicillium luteum*, *Aspergillus clavatus*. São de interesse industrial as espécies que permitem altos rendimentos de produção de ácido cítrico. A utilização desse material no estudo foi devido a pouca opção de utilização que esse resíduo tem atualmente, somado ao interesse de avaliar a rota do nitrogênio no processo de pirólise, já que é um material rico desse nutriente.

3.2.3 Lodo de curtume

O processamento de peles, realizado na indústria de curtume gera efluentes com alta carga poluente devido à utilização de reagentes químicos, por exemplo, o cloreto de sódio (NaCl) utilizado para preservar a pele animal, ainda no início do processo, e o sulfato básico de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$), usado na etapa do curtimento do couro (CLASS e MAIA, 1994). Esses efluentes são tratados e, no tratamento, primeiramente é extraída a fase sólida em suspensão no efluente, sendo assim gerados os resíduos semi-sólidos e sólidos, denominados de lodo, que são constituídos essencialmente de lama precipitada rica em matéria orgânica de origem animal, sais de sódio, cálcio, enxofre e cromo (AQUINO NETO, 1998). Atualmente, as indústrias têm investido em tecnologias de reciclagem do cromo fazendo com que os lodos tenham concentrações mais baixas desse metal assim, o lodo da indústria de curtume, apesar da presença de metais, possui potencial de utilização como fonte de nutrientes e vem sendo investigado para tal (ABREU JUNIOR et al., 2005).

Os lodos de curtume podem ser empregados na agricultura como corretivos da acidez do solo pois elevam o pH do solo e reduzem os teores de alumínio trocável, podendo substituir a calagem. Esse efeito deve-se a presença de quantidades significativas de carbonatos, principalmente o de cálcio, e hidróxidos, oriundos da etapa de depilação e caleiro (SELBACH et al., 1991). O interesse de avaliar o lodo de curtume nesse trabalho veio como mais uma opção de reaproveitamento do material.

3.2.4 Lodo de esgoto

Lodo de esgoto é um resíduo rico em matéria orgânica gerado durante o tratamento das águas residuárias nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Sua composição é variável e depende da área abrangida pela rede coletora, do processo de tratamento do esgoto e do processo do tratamento do lodo. Em geral, esse resíduo contém de 40% a 80% de matéria orgânica e outros nutrientes de importância agrônômica, principalmente o nitrogênio e o fósforo. Um lodo de esgoto típico apresenta em torno de 40% de matéria orgânica, 3% de nitrogênio, 2% de fósforo e 1% de potássio (MUNHOZ & BERTON, 2006), além de micronutrientes como zinco, cobre, ferro, manganês e molibdênio (BETTIOL & CAMARGO, 2006). Uma das alternativas para destinação final do lodo de esgoto é o uso agrícola devido aos benefícios que este pode proporcionar às propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (DE MARIA et al., 2007; BUENO et al., 2011). Transformar o lodo de esgoto em biocarvão seria uma forma de associar os benefícios inerentes ao biocarvão, eliminando a presença de patógenos do lodo de esgoto que é uma das principais barreiras para sua aplicação.

3.2.5 Composto de lodo de esgoto

Na compostagem do lodo este é misturado com resíduos orgânicos (restos vegetais picados, palha, bagaço de cana, etc.). A compostagem, se realizada em condições adequadas, apresenta um produto final com excelentes características agrônômicas, bastante eficaz para eliminar patógenos. O composto obtido pode ser utilizado para qualquer tipo de atividade agrícola sem riscos para a saúde humana e animal (Andreoli et al., 1999). Dessa forma, o biocarvão de composto de lodo de esgoto seria um material bastante estável e ausente de patógenos.

3.2.6 Serragem de eucalipto

Segundo Lima e Silva (2005), todo processo de transformação da madeira gera resíduos, em menor ou maior quantidade, sendo que somente 40 a 60% do volume total de uma tora são aproveitados. A serragem é um resíduo encontrado na maioria das indústrias de madeira e é gerado principalmente no processo de usinagem com serras. Na maioria dos casos, os resíduos de base florestal são desprezados ou destinados à queima para produção de energia, e também, algumas vezes, são utilizados como compostagem. Devido à grande quantidade de resíduos gerados nesse setor optou-se por utilizá-lo neste trabalho devido à demanda de utilização desse resíduo para outras finalidades que não a queima para geração de energia.

3.2.7 Torta de filtro

A torta de filtro é um sub-produto da Agroindústria canavieira, obtida nos filtros rotativos após extração da sacarose residual da borra. Sua composição é variável, em função da variedade da cana, tipo de solo, maturação da cana, processo de clarificação do caldo e outros (FERREIRA, 1988).

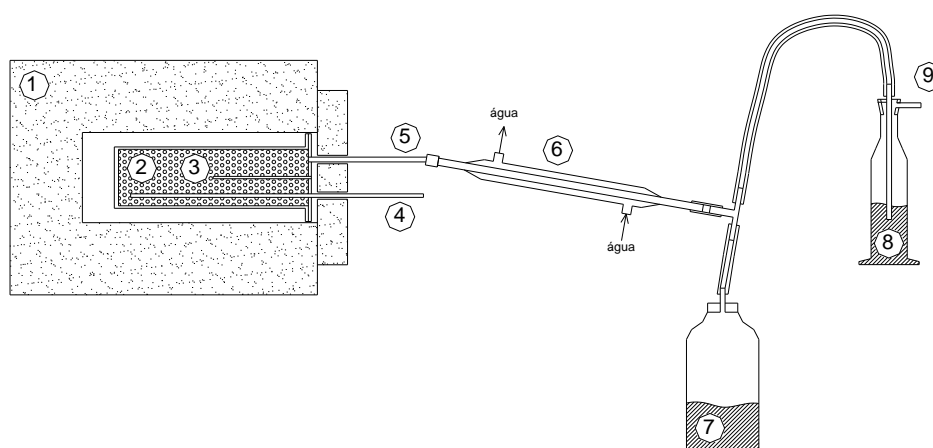
3.2.8 Dejeito de galinha

Os resíduos de aviários apresentam o potencial de ser tanto um recurso como um poluente. Quando adequadamente usados apresentam riscos ambientais mínimos porem, imprópriamente manipulados, podem degradar o ambiente. Os dejetos de galinhas poedeiras são provenientes da criação de aves mantidas em gaiolas suspensas por isso não existe a presença da cama. Nesses dejetos são encontrados penas, ovos quebrados, restos de ração e (OLIVEIRA, 1991) que quando dispostos sem prévio tratamento, comprometem a qualidade do solo e da água. Portanto, o processo de pirólise seria uma forma de combater os patógenos e obter os ganhos ambientais inerentes ao biocarvão.

3.3 Produção dos biocarvões , parâmetros da pirólise e rendimento do processo

Foram empregadas as seguintes biomassas na obtenção das amostras de biocarvão: dejetos de galinha poedeira (DG), micélio fúngico (M), torta de filtro (T), lodo de esgoto (LE), lodo de curtume (LC), lodo de esgoto compostado (CO), borra de café (B) e serragem de eucalipto (EU). A produção dos biocarvões foi realizada pela empresa SPPT Pesquisas Tecnológicas.

As amostras de biomassa foram secas a 50°C até peso constante e logo após a secagem foram submetidas ao processo de pirólise lenta em um reator metálico hermeticamente fechado, alocado dentro de uma mufla com controle de temperatura, conforme o esquema abaixo:



1. Mufla (1000°C)
2. Reator de aço inoxidável
3. Tubo central para fixação de termopar tipo K
4. Entrada de gás inerte (GN₂)
5. Saída dos gases reagentes
6. Condensador resfriado a água
7. Coletor dos condensados
8. Frasco para lavagem de gases (serve de válvula de não retorno)
9. Exaustão de gases

As biomassas foram queimadas em duas temperaturas distintas: 400 e 700°C, em diversas rodadas de pirólise. Quantidades variadas, devido a diferentes densidades dos

materiais, foram colocadas no reator, com capacidade máxima de 2 L. A taxa de aquecimento da mufla foi em torno de 10°C/min, e o processo de pirólise foi finalizado quando a liberação de gases foi cessada, indicando o término da condensação. As amostras produzidas nas várias rodadas de pirólise, referentes a cada biomassa e temperatura, foram agrupadas e homogeneizadas.

Ao serem recebidas para a realização deste trabalho, todas as amostras de biocarvão e de biomassa foram secas a 40°C até peso constante, moídas, passadas por peneira de malha 2 mm e homogeneizadas. Cabe salientar que as amostras foram utilizadas conforme obtidas após a queima, sem lavagem prévia com água ou qualquer outro reagente. Além disso, as amostras das biomassas não-pirólisadas foram utilizadas, com o objetivo de testar as mudanças geradas pelo processo de pirólise, tendo sido também submetidas a secagem, moagem e peneiramento, tal qual as amostras de biocarvão.

No processo de pirólise além do biocarvão, são produzidos gases e líquidos, sendo estes chamados de bio-óleo. A tabela abaixo (Tabela 1) mostra o rendimento dos biocarvões utilizados neste trabalho.

Tabela 1 – Rendimento do processo de pirólise, nas temperaturas de 400 e 700 °C, das biomassas de borra de café, dejetos de galinha, lodo de esgoto, torta de filtro, lodo de curtume, micélio fungico e lodo de esgoto compostado.

Biomassa	Temperatura	Biomassa (g)	Biocarvão (g)	Biocarvão (%)
Borra de café	400°C	621,1	188,6	30
	700°C	637,8	100,9	16
Dejetos de galinha	400°C	608,6	311,0	51
	700°C	639,6	285,9	45
Lodo de esgoto	400°C	776,5	527,2	68
	700°C	1002,3	588,5	59
Torta de filtro	400°C	406,0	279,7	69
	700°C	439,8	248,9	57
Lodo de curtume	400°C	1535	1033,1	67
	700°C	1511	557,6	37
Micélio fungico	400°C	594,5	195,9	33
	700°C	901,6	254,1	28
Lodo de esgoto compostado	400°C	1077	904,8	84
	700°C	1000,8	744,9	74

3.4 Caracterização das amostras segundo a Resolução CONAMA/375

A caracterização inicial foi realizada para o total de 24 amostras, sendo oito das biomassas originais e 16 biocarvões, em triplicata, segundo a Resolução 375/2006 do CONAMA (CONAMA, 2006) sobre uso agrícola de lodos de esgoto, determinando-se os seguintes atributos: umidade a 65 °C, sólidos totais e sólidos voláteis determinados por perda de massa a 500°C, nitrogênio total pelo método de Kjeldahl, nitrogênio inorgânico na forma amoniacal e nítrica pelo método de destilação por arraste a vapor, carbono orgânico por digestão com dicromato em bloco digestor e determinação por titulometria, como descrito por RAIJ et al., (2001). Os teores totais de As, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cu, Cr, P, Pb, Fe, S, Mn, Mg, Hg, Ni, Se, Zn, Na, K e Mo foram extraídos de acordo com a metodologia sugerida pela USEPA, SW-846 método 3051a e a determinação feita por espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), marca Varian, modelo Vista MPX. Para Na e K, a determinação foi realizada por fotometria de chama. Determinou-se o pH em extrato aquoso (1:10) em todas as amostras.

Os limites de quantificação (LQ) para os elementos, em mg kg⁻¹, foram iguais a: K=10; Na=10; Al=6,8; B=3,2; Ca=12,8; Cd=0,4; Cr=0,3; Cu=0,6; Fe=17,4; Mg=25,2; Mn=0,3; Mo=0,9; Ni=2,4; P=17,2; Pb=3,0; S=16,7; Zn=3,3.

Os dados de 28 variáveis: pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), C, N, NH₄, NO₂-NO₃, Al, B, Ca, Cd, Pb, Cu, Cr, S, Fe, P, Mg, Mn, Mo, Ni, Zn, As, Ba, K, Na, CTC e P em ácido cítrico (PHCi), determinadas em oito biomassas: torta de filtro (T), dejetos de galinha (DG), lodo de esgoto (LE), lodo de curtume (LC), lodo de esgoto compostado (CO), borra de café (B) e serragem de eucalipto (EU), micélio fúngico (M) e seus respectivos biocarvões pirolisados a duas temperaturas (400 e 700°C), totalizando 24 amostras, foram utilizados para a Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de agrupamentos.

Para estudos em que o número de variáveis para avaliação ultrapassa facilmente uma dezena, ferramentas de análise exploratória, como a análise de componentes principais, permitem revelar a existência ou não de amostras anômalas, de relações entre as variáveis medidas e de relações ou agrupamentos entre amostras (LYRA et al., 2010). A ACP pode ser utilizada também como ferramenta de compressão, uma vez que permite diminuir a dimensionalidade da matriz de dados originais, pois as primeiras componentes principais terão maior contribuição das variáveis que apresentem maior variância no conjunto das medidas

experimentais realizadas, o que conseqüentemente facilita a visualização dos dados. Desta forma, a PCA pode ser utilizada para a identificação de um conjunto mínimo de variáveis ou medições necessárias para explicar a variância de um determinado conjunto de dados. Porém, é necessário lembrar que as variáveis excluídas nem sempre apresentam resultados baixos, mas apenas não contribuem para mostrar as diferenças entre os tratamentos na área estudada.

Antes de realizar a Análise de Componentes Principais foi realizado um pré-processamento dos dados, centrando-os na média. Isso foi feito da seguinte forma: calculou-se a média das medidas para cada variável e subtraiu-se cada uma delas do valor médio, assim, cada variável passou a ter média zero, ou seja, as coordenadas são movidas para o centro dos dados, permitindo assim que as diferenças nas concentrações relativas das variáveis sejam mais facilmente percebidas. O objetivo do pré-processamento consiste em eliminar informações não importante do ponto de vista químico, fazendo com que a matriz de dados fique melhor adequada para a ACP (SOUZA & POPPI, 2012). Posteriormente, realizou-se a análise de correlação de Pearson com 95% de confiança para as 29 variáveis em questão, e a inspeção visual para a confirmação. Em seguida, os resultados foram submetidos à análise de componentes principais (ACP).

Para selecionar o número de componentes principais (CP's), que são suficientes para descrever os dados experimentais, considerou-se a primeira queda brusca de variância entre as componentes principais. A Análise Hierárquica de grupamentos, também conhecida como Análise Hierárquica de Cluster, é um outro método de estatística multivariada que divide as amostras estudadas em grupos baseado em suas semelhanças. A associação das amostras é feita com base em medidas de distância no espaço n- dimensional. A partir dessa análise é possível verificar a divisão das amostras semelhantes em grupos distintos (MOITA e MOITA, 1998).

3.5 Capacidade de retenção de cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions (CTC) efetiva das 24 amostras foi determinada pelo método oficial do MAPA para fertilizantes orgânicos (BRASIL, 2007), em triplicata, no qual há ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, proveniente de ácido clorídrico (HCl) e deslocamento desses, via acetato de cálcio. Dois gramas de biomassa/biocarvão e um grama de carvão ativado foram colocado em erlenmeyer de 250 mL adicionando-se 100 mL de ácido clorídrico (HCl) 0,5M. A mistura foi agitada por 30 minutos

em agitador de Wagner, a 30-40 rpm e, após agitação, o conjunto é filtrado à vácuo, com filtro de faixa azul (filtração lenta). O conteúdo filtrado é transferido para kitassato e o retido no filtro é lavado com porções de água destilada até atingir o volume de 400 mL. A determinação é realizada transferindo 100 mL de solução de acetato de cálcio 0,5M para béquer de 250 mL que será distribuída sobre toda a superfície do material retido no funil, sob vácuo reduzido, permitindo lenta percolação. Após a filtragem total, é feita a lavagem com água destilada até totalizar aproximadamente um volume de 300 mL. Essa solução é titulada com solução 0,1 M de NaOH padronizada, empregando-se solução de fenoftaleína como indicador. Uma prova em branco, empregando-se somente o carvão ativado, sem presença da amostra, é realizada para controle. O cálculo do valor da CTC é dado pela expressão:

$$CTC \text{ (mmol/kg)} = 1000M (V_a - V_b)/G, \text{ onde:}$$

V_a = volume de NaOH 0,1 M gasto na titulação da amostra, em mL

V_b = volume médio de NaOH 0,1 M gasto na titulação das provas em branco, em mL

G = massa da amostra (g)

M = concentração molar da solução de NaOH padronizada

3.6 Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%

O teor de fósforo solúvel em ácido cítrico a 2% também foi determinado, em triplicata, conforme método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para fertilizantes (BRASIL, 2007) nas amostras de biomassas e biocarvões.

3.7 Capacidade de retenção de água (CRA)

As amostras de biocarvão foram submetidas à análise de capacidade de retenção de água (CRA), em duplicata, baseada no método oficial do MAPA para substratos e condicionadores de solo (BRASIL, 2007), que precisou ser adaptada. Devido à baixa densidade do biocarvão, que implica na necessidade de grandes quantidades do material para a execução do método, foi realizado um teste prévio para adaptação do anel, que é preenchido pelo material, ter o diâmetro reduzido. O teste foi realizado em triplicata, utilizando-se anéis

de diâmetro iguais a 10 cm, 5 cm e 1 cm e altura igual a 5 cm, de acordo com os resultados não houve diferença com relação ao teste t ($t \geq 0,01$).

Todos os anéis foram vedados com tela, presa por elásticos de borracha e pesados, para que a massa somente do anel pudesse ser descontada. Os cilindros foram preenchidos com biocarvão e posteriormente foram inseridos em bacias com água de maneira que a água atingisse 4,5 cm da altura do anel. Após 72h, os anéis foram retirados da água e colocados na mesa de tensão, coberta com papel filtro, com ajuste de tensão para 1 kPa e permaneceram por cerca de 48h, até atingirem o equilíbrio. Após retirados da mesa, as amostras foram pesadas e posteriormente colocadas em estufa a 65°C até atingir massa constante. O cálculo utilizado para determinação do valor de CRA, expresso a seguir, foi o determinado pela Instrução Normativa nº 31, de 23 de outubro de 2008 (MAPA, 2008) .

$$\% \text{ CRA (v/v)} = [(massa 1 \text{ (g)} - massa 2 \text{ (g)}) \times 100] / \text{Volume do anel (cm}^3\text{)}$$

onde,

massa 1 (g) = peso da amostra após ser retirada da mesa de tensão 1 kPa

massa 2 (g) = peso da amostra após ser retirada da estufa (65°C)

3.8 Teor de cinzas

O teor total de cinzas dos biocarvões foi calculado baseado na metodologia proposta por FUERTES et al., (2010). Em um cadinho aberto, 1g de biocarvão foi pesado e colocado em mufla aquecida previamente a 105°C por 1h. Após a retirada da mufla e os cadinhos atingirem a temperatura ambiente, dentro do dessecador, o peso do conjunto foi determinado e anotado e, a diferença de massa perdida, foi considerada a umidade. Os cadinhos foram colocados novamente na mufla e aquecidos até atingir 500°C durante 1h. Posteriormente, a temperatura foi aumentada até atingir 750°C até o final da segunda hora. Depois de atingir 750°C, foi mantida a essa temperatura durante mais duas horas. Após voltar a temperatura ambiente, o conjunto foi pesado e o peso do cadinho descontado, sendo a massa restante considerada o teor total de cinzas.

3.9 Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e determinação do teor de oxigênio (O)

Além dos teores de C orgânico e N mineral analisado de acordo com a metodologia estabelecida pela Resolução CONAMA 375 citada anteriormente, foram determinados os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) elementar de todas as amostras de biocarvão, em triplicata, por combustão a seco, em analisador elementar CHN Perkin Elmer 2400, na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. A porcentagem de oxigênio (O) foi calculada por diferença, utilizando a fórmula: $O = 100 - (C + H + N + \text{cinzas})$

3.10 Teor disponível dos metais por solução DTPA

O teor disponível dos metais, tanto dos biocarvões como das biomassas originais foi quantificado utilizando-se solução extratora de DTPA (dietilenotriaminopentaacético $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ + trietanolamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,3), conforme ABREU et al. (2001). Para essa análise foi necessário fazer uma adaptação, devido à alta retenção da solução pelas amostras de biocarvão, mudando a relação amostra:solução de 1:20 para 1:40. Assim, foram adicionados 40 mL de solução extratora em 1g de biocarvão/biomassa, e a mistura foi agitada durante 2 horas a 200 rpm. Após agitação, todas as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul e os extratos para quantificação dos teores dos metais foram analisados por ICP-OES. Os limites de quantificação (LQ) para os elementos, em mg kg^{-1} , foram iguais a: Cd=8; Cr=6; Cu=12; Zn=6.

Os resultados foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) considerando-se como fatores de variação os tipos de biomassa/biocarvão e as temperaturas de pirólise, inclusive testando a interação entre os mesmos. No caso de efeitos significativos indicados na ANOVA, foram feitas comparações de médias por teste de Tukey 5%.

Os teores totais de Cd, Cr, Cu e Zn, extraídos de acordo com a metodologia sugerida pela USEPA, SW-846 método 3051a foram submetidos à análise de variância (ANOVA) considerando-se como fatores de variação os tipos de biomassa/biocarvão e as temperaturas de pirólise, inclusive testando a interação entre os mesmos. No caso de efeitos significativos ($p < 0,05$) indicados na ANOVA, foram feitas comparações de médias por teste de Tukey 5% de probabilidade. Para efeito de comparação entre os teores totais (USEPA 3051a) e os teores disponíveis (DTPA) desses elementos, foi calculada a porcentagem disponível em relação ao

teor total. Os dados de porcentagem disponível dos elementos também foi submetida à análise de variância (ANOVA) considerando-se como fatores de variação os tipos de biomassa/biocarvão e as temperaturas de pirólise. No caso de efeitos significativos indicados na ANOVA, foram feitas comparações de médias por teste de Tukey 5% de probabilidade.

3.11 Determinação da disponibilidade de nitrogênio dos biocarvões

De acordo com a caracterização inicial dos biocarvões, segundo a Resolução CONAMA 375/2006, foram selecionados os quatro tipos de biocarvões (mesma biomassa nas duas temperaturas) com os maiores teores de N Kjeldahl. Os biocarvões provenientes de dejetos de galinha poedeira (DG), lodo de esgoto (LE), micélio fúngico (M) e borra de café (B) foram os escolhidos.

A instalação e condução do experimento foram realizadas de acordo com a metodologia recomendada para avaliação da mineralização do N a partir de resíduos orgânicos, conforme descrito em COSCIONE & ANDRADE (2006). O solo controle (sem adição de biocarvão) e as 14 misturas de solo + biocarvão foram incubadas por um período total de 90 dias, com quatro repetições. Aos 0 (zero), 5, 15, 30, 60 e 90 dias de incubação, foram desmontadas quatro replicatas de cada tratamento para as avaliações previstas.

Como o objetivo do ensaio era determinar o potencial de disponibilidade de N dos biocarvões e estes apresentavam teores diferentes, optou-se por adicionar a mesma quantidade de N total, independente da fonte, para que fosse possível comparar os diferentes materiais. Para a definição da dose, foi calculada a quantidade de N total contida em 3% do biocarvão com maior teor de nitrogênio (micélio fúngico – 400°C) no solo, e o valor encontrado foi utilizado como referência para o cálculo da quantidade necessária de todos os outros biocarvões, portanto, todos os potes continham 0,102 mg N, independente da quantidade (em massa) de biocarvão adicionada.

Considerando a camada arável do solo (0 – 20 cm de profundidade), com densidade do solo igual a 1 g/cm³, 3% de biocarvão no solo equivale a 60 t ha⁻¹. A incubação ocorreu sob condições controladas de temperatura (28 ±1 °C) e umidade. A umidade dos potes de incubação foi mantida a 40% da capacidade de retenção de água do solo, repostada usando água destilada após passagem periódica dos potes.

De acordo com o método original, quantidades iguais a 100 g das amostras de solo e respectivos tratamentos foram acondicionadas em frascos de polietileno com capacidade para

0,3 L, dotados de pequenos orifícios para permitir trocas gasosas. A cada data de avaliação foram desmontados 36 potes (9 tratamentos x 4 repetições) para determinação dos teores de N amoniacal (NNH_4^+) e N nítrico ($\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$), além do pH e umidade.

Para a extração das formas amoniacal e nítrica de N das amostras utilizou-se solução de KCl 1 mol L^{-1} , no solo úmido, e foram determinadas as formas de N por meio de destilação a vapor com MgO e liga de Devarda, com posterior recebimento do N destilado em solução contendo 2% de H_3BO_3 e titulação com solução padronizada de H_2SO_4 , conforme descrito em BREMNER & KEENEY (1965), citado por MULVANEY (1996). Em outra porção de solo dos tratamentos foi determinada a umidade gravimétrica (visando a correção dos resultados para massa seca) e o pH em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) em esquema inteiramente ao acaso considerando-se como fatores de variação os tipos de biocarvão, as temperaturas de pirólise e o tempo, sendo que os dados obtidos no tempo foram submetido à regressão. A interação entre os fatores foi testada e no caso de efeitos significativos ($p < 0,05$) indicados na ANOVA, foram feitas comparações de médias por teste de Tukey 5% de probabilidade. Para o tratamento com adição de biocarvão de LE4, foi possível o ajuste ao modelo de cinética química de primeira ordem, em função do tempo de incubação (LATHAM, 1974):

$$\text{N-mineralizado} = N_0 \cdot (1 - e^{-kt})$$

Em que:

N-mineralizado = quantidade de nitrogênio (mg kg^{-1}) mineralizado no tempo t;

N_0 = nitrogênio (mg kg^{-1}) potencialmente mineralizável em 90 dias de incubação;

k = constante de velocidade da reação de mineralização do nitrogênio orgânico (dia^{-1}); e

t = tempo em dias.

3.12 Determinação da disponibilidade de fósforo dos biocarvões

Na caracterização inicial das biomassas e biocarvões, segundo a Resolução CONAMA 375, foram determinados os teores de P total de todas as amostras e, de acordo com esses teores, foram selecionados os quatro biocarvões com os teores mais altos de P total, da mesma forma como feito para o experimento com nitrogênio. Os biocarvões provenientes de dejetos

de galinha poedeira (DG), lodo de esgoto (LE), torta de filtro (T) e lodo de curtume (LC) foram os selecionados.

Como o objetivo do ensaio era determinar o potencial de disponibilidade de P dos biocarvões e estes apresentavam teores diferentes, optou-se por adicionar a mesma quantidade de P total, independente da fonte, para que fosse possível comparar os diferentes materiais. Para a definição da dose, foi calculada a quantidade de P total contida em 3% do biocarvão com maior teor de fósforo (dejeito de galinha poedeira – 400°C) e o valor encontrado foi utilizado como referência para o cálculo da quantidade necessária de todos os outros biocarvões, portanto, todos os potes continham 0,117 mg de P, independente da quantidade (em massa) de biocarvão adicionada. Portanto, a dose de biocarvão também foi equivalente a 60 t ha⁻¹ para o biocarvão com maior teor de P, sendo que esta dose foi escolhida pelo motivo já esclarecido anteriormente.

A instalação e a condução do experimento foram realizadas de acordo com a metodologia recomendada para avaliação da mineralização do N a partir de resíduos orgânicos, conforme descrito em COSCIONE & ANDRADE (2006). Foram conduzidos dois conjuntos experimentais em paralelo: no primeiro a incubação das amostras de biocarvão foi feita com solo e no segundo foi feita com areia previamente lavada e calcinada a 500°C. Cada conjunto foi constituído por um controle (solo ou areia sem adição de biocarvão) e 8 misturas de solo (ou areia) e biocarvão, que foram incubadas por um período total de 90 dias, com quatro repetições.

A montagem do experimento foi idêntica à do ensaio com nitrogênio, descrita anteriormente, porém com a desmontagem dos potes de incubação foi realizada para determinação dos teores de P disponível, pelo extrator Mehlich I, que consiste numa mistura de ácido clorídrico 0,05 M + ácido sulfúrico 0,025 M (MEHLICH, 1953). O P disponível foi determinado por ICP-AES. A umidade dos potes de incubação foi mantida a 60% da capacidade de retenção de água do solo, repostas usando água destilada após passagem periódica dos potes.

Os resultados foram analisados por análise de variância (ANOVA) em esquema inteiramente ao acaso considerando-se como fatores de variação os tipos de biocarvão, as temperaturas de pirólise e o tempo, sendo que os resultados obtidos no tempo foram submetido à análise de regressão. A interação entre os fatores foi testada e no caso de efeitos significativos ($p < 0,05$) indicados na ANOVA, foram feitas comparações de médias por teste de Tukey 5% de probabilidade. Para os dados do pH, foi calculada a média e o erro padrão de todas as medidas ao longo do experimento.

3.13 Análise de Covariância (ANCOVA)

Biocarvões podem ser produzidos através de diversas biomassas e, geralmente, os estudos se restringem à algumas como os resíduos de madeira e os dejetos de galinha (cama de frango). Isso faz com que os estudos avaliem o potencial dos biocarvões produzidos dessas biomassas em disponibilizar P. Apesar deste trabalho contemplar uma gama maior de biomassas utilizadas na produção dos biocarvões, não seria possível extrapolar os resultados a outros tipos de biocarvão devido à grande influência que as características da biomassa, bem como a temperatura tem na disponibilidade de nutrientes.

Assim, optou-se por utilizar a análise de covariância como ferramenta para elaboração de um modelo matemático que determine as variáveis da biomassa de origem responsáveis pelos teores de um elemento específico dos biocarvões, levando-se em consideração a temperatura de pirólise. Dessa forma, passou-se a determinar os elementos-chave de qualquer biomassa, e não mais uma biomassa específica, que influenciam o teor de um elemento em questão do biocarvão.

A Análise de variância associa o estudo de regressão de uma ou mais de uma variável sobre aquela que é objeto da análise de variância. Para a realização da análise de covariância, o modelo matemático utilizado foi expresso por:

$$Y = \gamma + \delta \cdot f + (\alpha_1 \cdot X_1 + \beta_1 \cdot X_1 \cdot f + \alpha_2 \cdot X_2 + \beta_2 \cdot X_2 \cdot f + \dots + \alpha_n \cdot X_n + \beta_n \cdot X_n \cdot f) + \varepsilon$$

Onde,

$f = \{0 \text{ se temperatura é } 400^\circ\text{C e } 1 \text{ se temperatura é } 700^\circ\text{C}\}$

$Y =$ variável resposta

$\gamma =$ intercepto para a temperatura 400°C

$\delta =$ diferença entre os interceptos das temperaturas 400 e 700°C

$X_i =$ i -ésima covariável

$\alpha_i =$ coeficiente angular (slope) da i -ésima covariável para a temperatura 400°C

$\beta_i =$ diferença entre os coeficientes angulares da i -ésima covariável das temperaturas 400 e 700°C .

ε é o erro

3.14 Determinação da degradação das biomassas e biocarvões e do potencial de mitigação das emissões de N₂O em solo que recebeu adição de fertilizante mineral nitrogenado

A avaliação da biodegradação das biomassas e biocarvões (experimento 1) e mitigação das emissões de N₂O a partir da adição de fertilizante mineral nitrogenado (experimento 2) foram conduzidas numa mesma montagem experimental, realizada simultaneamente, conforme descrito abaixo. No conjunto experimental, todos os tratamentos foram iguados em função do C (10 t ha⁻¹ de carbono) e foi composto por 120 unidades.

3.14.1 Determinação da degradação das biomassas e biocarvões (Experimento 1)

Para o experimento 1, foram utilizados todos os biocarvões e biomassas, totalizando 25 tratamentos (controle e misturas de 16 biocarvões e 8 biomassas), com 4 repetições. O procedimento de incubação foi conforme descrito em Coscione e Andrade (2006). O solo controle (sem adição de biocarvão) e misturas de solo e biocarvão e solo e biomassa, em dose única equivalente a 10 t ha⁻¹ de C foram incubadas a 28 ± 1°C, por 60 dias, mantando-se a umidade a 60% da capacidade de retenção de água do solo. Para tal, 100 g do solo sozinho ou das misturas foram acondicionadas em potes de vidro herméticos com volume de 1L para quantificação do C-CO₂ liberado. O C-CO₂ reage com solução padronizada de NaOH contida em copos de plástico no interior do pote de incubação e o valor de C-CO₂ é quantificado posteriormente por meio da variação da condutividade elétrica da solução (Rodella & Saboya, 1999). A troca da solução de NaOH foi feita periodicamente, encaminhando-se aquelas retiradas do pote de incubação para determinação da condutividade elétrica.

Com os dados de C-CO₂ liberado foi calculado o acumulado em 60 dias e os valores obtidos em cada tempo de avaliação foram ajustados ao modelo de cinética química de primeira ordem, em função do tempo de incubação, para obtenção do C₀ e do k, como descrito no item 3.11.

Os resultados de C₀ e de k foram avaliados, separadamente, por meio de análise de variância (ANOVA), em esquema inteiramente ao acaso considerando-se como fatores de variação os tipos de biomassa/biocarvão e as temperaturas de pirólise, inclusive testando a interação entre os mesmos. No caso de efeitos significativos (p < 0,05) indicados na ANOVA, foram feitas comparações de médias por teste de Tukey 5% de probabilidade.

3.14.2 Potencial de mitigação das emissões de N₂O em solo que recebeu adição de fertilizante mineral nitrogenado (Experimento 2)

No experimento 2, empregaram-se as mesmas unidades experimentais do experimento 1 correspondente aos 4 biocarvões que apresentaram, maior CTC e/ou CRA durante a etapa de caracterização e maior disponibilização do N no ensaio de fornecimento de N. Os biocarvões selecionados foram os provenientes de dejetos de galinha poedeira (DG), torta de filtro rotativo (T), lodo de esgoto (LE) e serragem de eucalipto (EU), pirolisados a 400°C. Os potes de incubação que continham estes tratamentos foram adaptados contendo um orifício na parte central da tampa para que o septo ficasse acoplado, permitindo a coleta de gases, além da realização do experimento de degradação de C. Portanto, das 120 unidades experimentais, 40 continham septo de borracha para que a coleta de gases fosse realizada.

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, em esquema fatorial completo com dois fatores (biocarvão e fertilizante nitrogenado) em dois níveis (zero e 10 t ha⁻¹ de carbono via biocarvão ou 280 kg ha⁻¹ de N para o fertilizante), com 4 repetições. Como as misturas desses biocarvões com solo e o controle (somente solo) estavam contidas no experimento 1, foram adicionadas ao conjunto experimental previsto naquele experimento somente as misturas: solo + biocarvão + fertilizante e solo + fertilizante. Os tratamentos com fertilizante receberam 15 mL de solução de nitrato de amônio na concentração de 0,14 mg de N g⁻¹ de solo. A umidade de todos os tratamentos foi ajustada em 60% da capacidade de retenção.

Com auxílio de uma seringa de nylon, as amostras dos gases acumuladas no interior do pote foram coletadas através do septo de borracha no centro da tampa do vidro e depositadas em pequenos frascos de vidro (20 mL) vedados com tampas de borracha. Amostras de gases de cada frasco foram coletadas nos dias 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 da incubação. Para evitar que as amostras ultrapassassem o limite de detecção do aparelho usado na quantificação de N₂O, os gases foram coletados sempre num período de 24h. Portanto, 24h antes de cada coleta os potes foram abertos em ambiente ventilado por aproximadamente 5 minutos. Quando abertos, a solução de NaOH desse conjunto era trocada e a condutividade elétrica determinada, permitindo desta forma a realização concomitante dos experimentos 1 (degradação do carbono) e 2 (mitigação de N₂O). As concentrações de N₂O nas amostras foram determinadas em cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2014.

Os fluxos de gás, em $\text{nmol mol}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ foram corrigidos de acordo com a Lei dos Gases Ideais, que leva em consideração o volume do pote, a temperatura do ar e a pressão atmosférica:

$$P.V. = n.R.T$$

Após a correção, a emissão acumulada de 60 dias foi estimada por meio da interpolação dos fluxos diários pelo método do trapézio.

Os resultados de N-N₂O foram submetidos à análise de variância (ANOVA), em esquema inteiramente ao acaso considerando-se como fator de variação o tipo de biocarvão e a adição ou não de fertilizante mineral, inclusive testando a interação entre os mesmos. No caso de efeitos significativos ($p < 0,05$) indicados na ANOVA, foram feitas comparações de médias por teste de Tukey 5% de probabilidade.

3.14.3 Fator de emissão do fertilizante mineral

O fator de emissão (EF) do fertilizante mineral nitrogenado foi calculado por meio da diferença entre a quantidade de N no tratamento com adição de fertilizante e a quantidade de N no tratamento controle (solo) dividido pela dose de N aplicada (equivalente a 280 kg ha⁻¹ de N).

3.14.4 Fator de emissão do fertilizante mineral em tratamentos com adição de biocarvão

O fator de emissão do fertilizante mineral em tratamentos com adição de biocarvão foi calculado por meio da diferença entre a quantidade de N no tratamento com adição de fertilizante e biocarvão, e a quantidade de N no tratamento com adição de biocarvão, dividida pela dose de N aplicado (equivalente a 280 kg ha⁻¹ de N).

3.14.5 Eficiência de redução de emissão do fertilizante mineral em tratamentos com adição de biocarvão

A eficiência de redução de emissão do fertilizante mineral em tratamentos com adição de biocarvão foi calculada por meio da diferença entre quantidade de N no tratamento com

adição de fertilizante e a quantidade de N no tratamento com adição de fertilizante e biocarvão, dividida pela quantidade de N no tratamento com adição de fertilizante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das amostras de biomassas e biocarvões utilizados ao longo da discussão encontram-se nas tabelas a seguir (Tabela 2)

Tabela 2 – Tabela de resultados da caracterização de biomassas e biocarvões segundo a Resolução CONAMA 375/2006, capacidade de troca de cátions (CTC) e teor de fósforo em ácido cítrico.

Biomassa / Biocarvão	Temperatura	Alumínio	Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo	Molibdênio	Níquel
		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
Dejeto de galinha (DG)		83,6 ± 0,4	0	0	54 ± 0,8	2,3 ± 0,6	1,6 ± 0,1	0
Micélio (M)		157 ± 1	0,2 ± 0,1	0	0	1,4 ± 0,1	0	0
Torta de filtro (T)		12378 ± 1855	0,3 ± 0,1	2 ± 0,7	36 ± 3,1	10,5 ± 2,1	0	2,3 ± 0,8
Lodo de ETE (LE)		24581 ± 1916	8,2 ± 0,08	119,6 ± 2,9	393 ± 6,8	206 ± 6,5	9,1 ± 0,3	78 ± 0,8
Borra de café (B)		231 ± 87	0	0	38 ± 6,8	1,2 ± 0,5	0	0
Lodo de cortume (LC)		31326 ± 915	1,5 ± 0,06	72,8 ± 0,4	51 ± 3	9711 ± 259	2,0 ± 0,02	53 ± 0,4
Lodo de esgoto compostado (CO)		36781 ± 14141	3,3 ± 0,2	95,4 ± 18,2	165 ± 31	148 ± 16	3,6 ± 0,3	53 ± 12,1
Serragem de eucalipto (EU)		230 ± 9,8	0	0	2,8 ± 0,6	0,3 ± 0,2	0	0
Dejeto de galinha (DG)	400°C	340 ± 32	0	0	81 ± 3,2	4,2 ± 0,3	3,2 ± 0,1	0
Micélio (M)	400°C	237 ± 73	0	0	3,6 ± 1	3,5 ± 0,2	0	0
Torta de filtro (T)	400°C	19812 ± 1404	1 ± 0,05	5,6 ± 0,04	75 ± 1,3	19 ± 1,5	0	0,8 ± 0,6
Lodo de ETE (LE)	400°C	24310 ± 7323	9,8 ± 0,02	154 ± 1,0	598 ± 3	271 ± 2,6	12 ± 0,1	110 ± 0,6
Borra de café (B)	400°C	426 ± 58	0	0	50 ± 20,1	1,2 ± 0,1	0	0
Lodo de cortume (LC)	400°C	39614 ± 1687	2,7 ± 0,4	113,3 ± 5	949 ± 633	8154 ± 2831	4,10 ± 1,2	66 ± 3,5
Lodo de esgoto compostado (CO)	400°C	18289 ± 1155	4,8 ± 0,1	128,2 ± 26	262 ± 23,3	149 ± 7,5	6,00 ± 0,5	42 ± 2,7
Serragem de eucalipto (EU)	400°C	230 ± 9,8	0	0	2,8 ± 0,6	0,30 ± 0,2	0	0
Dejeto de galinha (DG)	700°C	574 ± 28	0	0	69 ± 6,4	19 ± 1,3	3,18 ± 0,2	0
Micélio (M)	700°C	87 ± 17	0	0	2,7 ± 0,2	7,6 ± 3,3	0	0
Torta de filtro (T)	700°C	46202 ± 3704	0,4 ± 0,2	6,4 ± 0,2	79 ± 5,6	20 ± 1,2	0	11 ± 2,8
Lodo de ETE (LE)	700°C	57835 ± 18439	12,2 ± 0,08	181,3 ± 9,3	606 ± 3	240 ± 19	20 ± 0,5	125 ± 11,8
Borra de café (B)	700°C	366 ± 66	0	4,4 ± 1,5	89 ± 16	16 ± 5,4	0	0
Lodo de cortume (LC)	700°C	71734 ± 10686	2,4 ± 0,2	133,4 ± 16	69 ± 4	18678 ± 2297	13 ± 7,9	81 ± 9,4
Lodo de esgoto compostado (CO)	700°C	29916 ± 5089	4,2 ± 0,1	107,2 ± 9,4	275 ± 9,1	147 ± 6,6	6,9 ± 0,7	54 ± 6,9
Serragem de eucalipto (EU)	700°C	300 ± 19	0	0	1,4 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0	0

Tabela 2 - ...Continuação

Biomassa / Biocarvão	Temperatura	Zinco	Enxofre	Ferro	Fósforo	Magnésio	Manganês	Boro
		mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
Dejeto de galinha (DG)		350 ± 3,7	2,8 ± 0,02	113 ± 21	16 ± 0,04	3,43	238 ± 1,4	16,6 ± 1,1
Micélio (M)		0	0,7 ± 0,04	119 ± 35	1,1 ± 0,09	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,7	0
Torta de filtro (T)		94 ± 4,3	4,3 ± 0,8	15266 ± 3087	6,20 ± 0,5	17 ± 0,8	347 ± 13	0
Lodo de ETE (LE)		3639 ± 253	21 ± 0,4	28521 ± 1494	13 ± 1,0	1,9 ± 0,05	291 ± 38	6,3 ± 2,9
Borra de café (B)		9,2 ± 3,3	0,9 ± 0,2	494 ± 43	0,1 ± 0,04	0,9 ± 0,5	20 ± 4,6	0
Lodo de cortume (LC)		291 ± 2,8	12 ± 0,2	3950 ± 358	7,2 ± 0,2	2,4 ± 0,05	117 ± 1,2	15,9 ± 0,4
Lodo de esgoto compostado (CO)		955 ± 112	11 ± 0,5	16003 ± 1595	8,6 ± 2,4	5,1 ± 0,2	709 ± 157	45,7 ± 3,0
Serragem de eucalipto (EU)		6,7 ± 0,4	0,1	234 ± 19	0,22	0,4 ± 0,02	112 ± 3,2	8,8 ± 3,7
Dejeto de galinha (DG)	400°C	614 ± 10	8,3 ± 4,3	708 ± 16	33 ± 0,7	8,2 ± 0,3	463 ± 7,8	39,6 ± 0,6
Micélio (M)	400°C	7,4 ± 0,6	0,2 ± 0,02	192 ± 16	2,8 ± 0,1	0,2 ± 0,01	4,3 ± 0,16	0
Torta de filtro (T)	400°C	166 ± 2	2,8 ± 0,04	30038 ± 1236	9,9 ± 0,1	19,8 ± 0,3	640 ± 10,3	0
Lodo de ETE (LE)	400°C	4482 ± 31	16 ± 0,1	47344 ± 410	21 ± 0,2	1,4 ± 0,02	582 ± 2,2	10 ± 0,3
Borra de café (B)	400°C	9,8 ± 6,9	0,5 ± 0,2	602 ± 74	0,2 ± 0,08	1,7 ± 0,4	18 ± 8,1	0
Lodo de cortume (LC)	400°C	644 ± 150	10 ± 0,2	13457 ± 4393	8,5 ± 0,5	3,3 ± 0,4	491 ± 205	48 ± 1,9
Lodo de esgoto compostado (CO)	400°C	919 ± 60	15 ± 2,0	22148 ± 114	6,7 ± 0,1	4,5 ± 0,06	923 ± 202	33 ± 9,6
Serragem de eucalipto (EU)	400°C	6,7 ± 0,4	0,1	234 ± 19	0,2	0,4 ± 0,02	112 ± 3,2	5,3 ± 0,2
Dejeto de galinha (DG)	700°C	624 ± 32	2,5 ± 0,08	817 ± 35	39 ± 0,9	9,8 ± 0,2	530 ± 14,5	43 ± 1,8
Micélio (M)	700°C	0	0,01 ± 0,01	330 ± 10	0,4 ± 0,2	0,1 ± 0,01	3,4 ± 0,3	0
Torta de filtro (T)	700°C	177 ± 13	3 ± 0,1	36027 ± 1945	10 ± 0,4	21 ± 1,2	694 ± 24	0
Lodo de ETE (LE)	700°C	5529 ± 95	22 ± 0,4	51803 ± 1747	22 ± 0,4	3 ± 0,1	522 ± 7,7	7,7 ± 2,7
Borra de café (B)	700°C	29 ± 3,8	0,6 ± 0,2	774 ± 109	0,3 ± 0,08	1,1 ± 0,5	37 ± 10	0
Lodo de cortume (LC)	700°C	520 ± 65	10 ± 0,3	9560 ± 1408	14 ± 1,9	4 ± 0,48	223 ± 26	52 ± 7
Lodo de esgoto compostado (CO)	700°C	795 ± 53	14 ± 0,9	24206 ± 2541	6,5 ± 0,4	4,6 ± 0,3	1125 ± 23	51 ± 3,7
Serragem de eucalipto (EU)	700°C	7,5 ± 0,7	0,06 ± 0,01	254 ± 27	0,1 ± 0,01	0,2 ± 0,04	49 ± 5,2	5,3 ± 0,4

Tabela 2Continuação

Biomassa / Biocarvão	Temperatura	Cálcio	pH (em água 1:10)	Sólidos Totais	Sólidos voláteis	Carbono orgânico	Nitrogênio Kjeldahl
		g kg ⁻¹		%	%	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹
Dejeto de galinha (DG)		109 ± 3	6,1 ± 0,02	94 ± 0,3	84 ± 9,2	267 ± 3,7	48 ± 0,9
Micélio (M)		0,6 ± 0,1	2,8 ± 0,06	91 ± 2,0	52 ± 8,9	378 ± 3,1	19 ± 0,1
Torta de filtro (T)		11,7 ± 0,4	8,9 ± 0,2	73 ± 15,1	49 ± 2,0	246 ± 12,4	14 ± 0,6
Lodo de ETE (LE)		11,5 ± 1,7	7,2 ± 0,1	70 ± 16	47 ± 1,6	233 ± 14,2	29 ± 0,6
Borra de café (B)		3,3 ± 0,9	5,4 ± 0,06	76 ± 15	68 ± 12,4	587 ± 17,3	20 ± 3,3
Lodo de cortume (LC)		26 ± 0,5	7,7 ± 0,05	90 ± 0,3	70 ± 0,9	383 ± 28	33 ± 0,7
Lodo de esgoto compostado (CO)		51,7 ± 5,6	8,1 ± 0,1	72 ± 15	40 ± 8,7	147 ± 13	8,8 ± 0,1
Serragem de eucalipto (EU)		3,4 ± 0,06	5,1 ± 0,02	91 ± 0,05	99 ± 0,05	414 ± 17	1,3
Dejeto de galinha (DG)	400°C	203 ± 2,4	10,8	36 ± 0,3	98	277 ± 11	30 ± 0,1
Micélio (M)	400°C	0,5 ± 0,1	7 ± 0,02	99 ± 0,1	74 ± 7,9	235 ± 16	34 ± 0,1
Torta de filtro (T)	400°C	28 ± 0,3	9,5 ± 0,02	99 ± 0,05	32 ± 3,5	230 ± 3,2	13 ± 0,2
Lodo de ETE (LE)	400°C	68 ± 35	7,4	100	27 ± 0,2	198 ± 2	20
Borra de café (B)	400°C	5,4 ± 0,8	6,1 ± 0,4	99 ± 0,1	75 ± 4,0	615 ± 20	29 ± 0,3
Lodo de cortume (LC)	400°C	41 ± 2,6	7,6 ± 0,02	96	62 ± 0,1	440 ± 10	31 ± 0,3
Lodo de esgoto compostado (CO)	400°C	55 ± 2,3	8,5 ± 0,02	98 ± 0,05	27 ± 1,5	121 ± 13	9 ± 0,3
Serragem de eucalipto (EU)	400°C	3,4 ± 0,06	8,3 ± 0,07	98 ± 0,09	75 ± 4,1	535 ± 9,1	1,7
Dejeto de galinha (DG)	700°C	229 ± 4,2	12,5 ± 0,00	98 ± 0,08	28 ± 0,06	216 ± 4,6	19 ± 0,1
Micélio (M)	700°C	0,4 ± 0,02	7,3 ± 0,04	96	95 ± 0,6	219 ± 10	31 ± 0,4
Torta de filtro (T)	700°C	31 ± 1,3	11 ± 0,03	99 ± 0,08	18 ± 0,1	190 ± 8,5	6,1 ± 0,2
Lodo de ETE (LE)	700°C	22 ± 0,4	9,4	100	20 ± 0,09	214 ± 3,8	13 ± 1,3
Borra de café (B)	700°C	4,3 ± 0,9	9,3 ± 0,2	98 ± 0,05	53 ± 9,8	383 ± 13	31 ± 0,4
Lodo de cortume (LC)	700°C	62 ± 8,6	10	98 ± 0,0	31 ± 0,4	267 ± 8,4	23 ± 2,3
Lodo de esgoto compostado (CO)	700°C	49 ± 2,2	10 ± 0,02	99 ± 0,05	13 ± 0,2	132 ± 2,7	3,7 ± 0,2
Serragem de eucalipto (EU)	700°C	1,4 ± 0,7	8,4	99 ± 0,05	46 ± 2,5	534 ± 9,7	2,1 ± 0,02

Tabela 2 - ...Continuação

Biomassa / Biocarvão	Temperatura	Nitrogênio amoniacal	Nitrogênio nitrato-nitrito	Bário	Potássio	Sódio	CTC	P solúvel
		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mmol _c kg ⁻¹	g kg ⁻¹
Dejeto de galinha (DG)		3014 ± 328	57 ± 7,6	22 ± 0,1	2505 ± 14	398 ± 5,5	450 ± 11	10,9 ± 0,2
Micélio (M)		225 ± 76	20 ± 6,5	0	43 ± 4	0	256 ± 12	0,8 ± 0,1
Torta de filtro (T)		73 ± 17	14 ± 5,9	44 ± 1,1	722 ± 346	39 ± 26	370 ± 89	4,9 ± 0,1
Lodo de ETE (LE)		1069 ± 421	28 ± 9,8	996 ± 24	707 ± 379	637 ± 325	320 ± 16	4,8 ± 0,2
Borra de café (B)		32 ± 16	3,2 ± 1,4	5 ± 0,5	284 ± 73	148 ± 74	111 ± 34	0,2 ± 0,1
Lodo de cortume (LC)		241 ± 81	19 ± 6,9	42 ± 0,4	512 ± 6	1167 ± 11	420 ± 7,7	3,3 ± 0,2
Lodo de esgoto compostado (CO)		12 ± 1,6	193 ± 15	410 ± 119	4398 ± 1179	14586 ± 8186	203 ± 0,6	3,9 ± 0,0
Serragem de eucalipto (EU)		10 ± 0,6	2,8 ± 1,0	18 ± 0,7	1851 ± 27	182 ± 6,1	107 ± 1,2	0,1 ± 0,04
Dejeto de galinha (DG)	400°C	39 ± 3,0	27,2 ± 0,4	53 ± 0,9	38311 ± 571	280 ± 155	167 ± 0,4	29 ± 0,1
Micélio (M)	400°C	12 ± 4,7	3,5 ± 0,4	9,5 ± 4,8	832 ± 49	331 ± 18	22 ± 1,7	0
Torta de filtro (T)	400°C	8,6 ± 3,1	1,5 ± 0,5	96 ± 4,4	1526 ± 26	22 ± 16	230 ± 3,2	5,68
Lodo de ETE (LE)	400°C	61,8 ± 0,4	0,5 ± 0,4	1633 ± 7	1199 ± 15	1182 ± 171	96 ± 5,2	2,2 ± 0,06
Borra de café (B)	400°C	16,4 ± 1,4	1 ± 0,71	3,8 ± 0,3	553 ± 100	73 ± 51	16 ± 1,2	0
Lodo de cortume (LC)	400°C	109 ± 36	6,7 ± 2,6	342 ± 181	4689 ± 928	21663 ± 5787	578 ± 2,1	4,3 ± 0,01
Lodo de esgoto compostado(CO)	400°C	10 ± 3,8	1,5 ± 0,5	820 ± 2,1	6358 ± 205	5646 ± 270	89 ± 3,5	4,3 ± 0,22
Serragem de eucalipto (EU)	400°C	15 ± 2	4,9 ± 2,0	18 ± 0,8	2452 ± 36	205 ± 5,9	46 ± 1,2	0,07 ± 0,04
Dejeto de galinha (DG)	700°C	189 ± 21	48 ± 1,5	62 ± 1,8	44813 ± 2658	4110 ± 151	45 ± 1,5	27 ± 0,1
Micélio (M)	700°C	16 ± 3,4	4,9 ± 1,37	1,3 ± 0,2	119 ± 65	124 ± 57	22 ± 1	0
Torta de filtro (T)	700°C	11 ± 1,3	1,7 ± 0,8	115 ± 4,6	1478 ± 382	94 ± 28	52 ± 1	9,6 ± 0,0
Lodo de ETE (LE)	700°C	16 ± 0,6	6,7 ± 3,2	1830 ± 62	2952 ± 409	1435 ± 250	25 ± 1,5	4,9 ± 0,1
Borra de café (B)	700°C	4,6 ± 3,2	1,2 ± 0,8	6 ± 1,3	738 ± 91	148 ± 47	19 ± 3,5	0
Lodo de cortume (LC)	700°C	10 ± 3,8	3,4 ± 1,6	96 ± 11	3290 ± 446	19272 ± 839	87 ± 3,1	2,6 ± 0,07
Lodo de esgoto compostado(CO)	700°C	8,2 ± 2,9	3,7 ± 1,5	6717 ± 4141	1347 ± 20	1226 ± 56	34 ± 2	4,8 ± 0,2
Serragem de eucalipto (EU)	700°C	13 ± 0,07	9,2 ± 0,08	9,2 ± 1,4	4979 ± 2430	113 ± 17	14,9	0

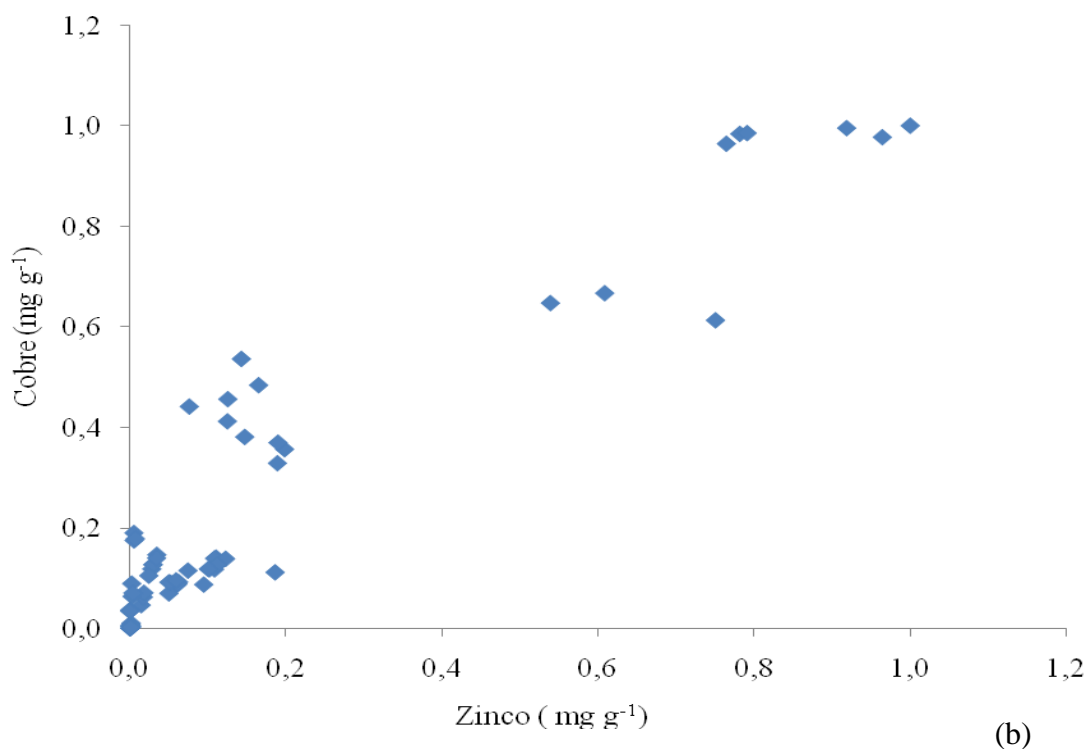


Figura 1 – Correlação entre P total e P em ácido cítrico (a) e correlação entre cobre e zinco (b) das amostras de biomassas e biocarvões pirolisados a 400 e 700°C.

Na nova PCA, verificou-se que as quatro primeiras componentes principais representavam 64,8% do conjunto experimental, e as duas primeiras componentes principais (PC1 versus PC2) são responsáveis por 41,8% da variância dos dados. Na análise dessas duas componentes foi possível identificar a separação das amostras em dois grandes grupos: àquelas em que os sólidos voláteis e o C orgânico tiveram maior peso, que foram as amostras compostas basicamente por material orgânico (M, EU e B), e as que continham metais em sua composição (T, LE, LC e CO). Na terceira componente principal (PC 3) foi possível identificar o efeito da temperatura de pirólise, que representou 13,3% da variância total dos dados. Os gráficos de pesos/loadings são mostrados na Figura 2.

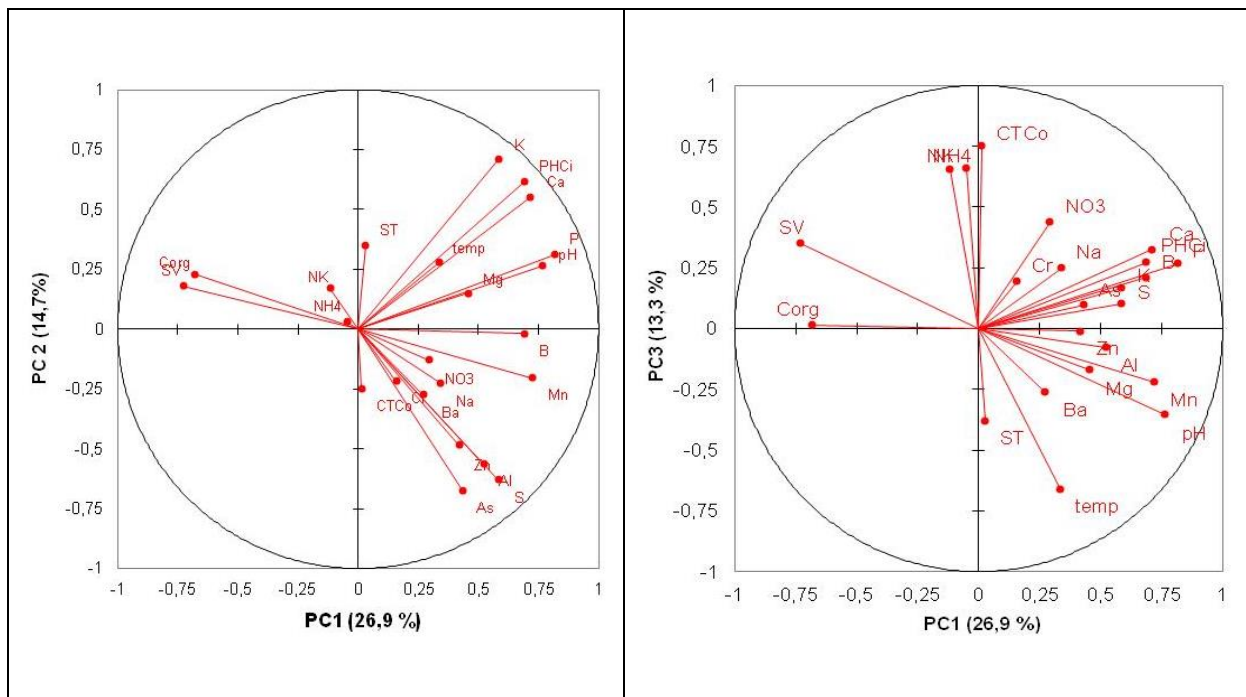


Figura 2 – Pesos das variáveis analisadas para as três primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3)

No gráfico de scores/amostras para PC1 *versus* PC2 (Figura 3) verificou-se a separação em quatro grupos: o grupo 1 formado por B, EU e M (biomassas e respectivos biocarvões); seguido pelo grupo 2 contendo apenas as amostras de biomassa de DG; o grupo 3 com LC, LE, CO e T (biomassa e respectivos biocarvões) e a direita, acima, o grupo 4 formado por amostras de biocarvão DG4 e DG7. A observação daquela figura com a Figura 2 indica, mais uma vez, a separação das amostras. Na extrema esquerda aquelas que contêm basicamente material orgânico (variáveis de maior peso são carbono orgânico - Corg e sólidos voláteis - SV) e na extrema direita as que contem maiores teores de metais (variáveis de maior peso são Zn, Al, Mn, B). A biomassa de dejetos de galinha possui uma composição intermediária entre estes grupos. Já a separação de DG4 e DG7 é dada pela PC2, destacando-se a presença de K, Ca, e P solúvel em ácido cítrico (PHCi), cujo enriquecimento relativo pode ser atribuído ao processo de pirólise.

O efeito da pirólise na composição das amostras analisadas somente ficou evidente na (PC3). No gráfico de amostras para PC1 *versus* PC3 foi possível verificar a separação das biomassas originais e de grupos de amostras de biocarvões queimados a 400 e a 700°C (Figura 4). Outras variáveis que contribuíram nesta separação foram o nitrogênio total, o amoniacal e a CTC.

A partir da PCA foi possível concluir que apesar da perda de material orgânico e a ocorrência de concentração de metais devido ao processo de pirólise, o efeito da temperatura sobre a química dos materiais analisados foi pequeno, dentro do conjunto de amostras avaliadas.

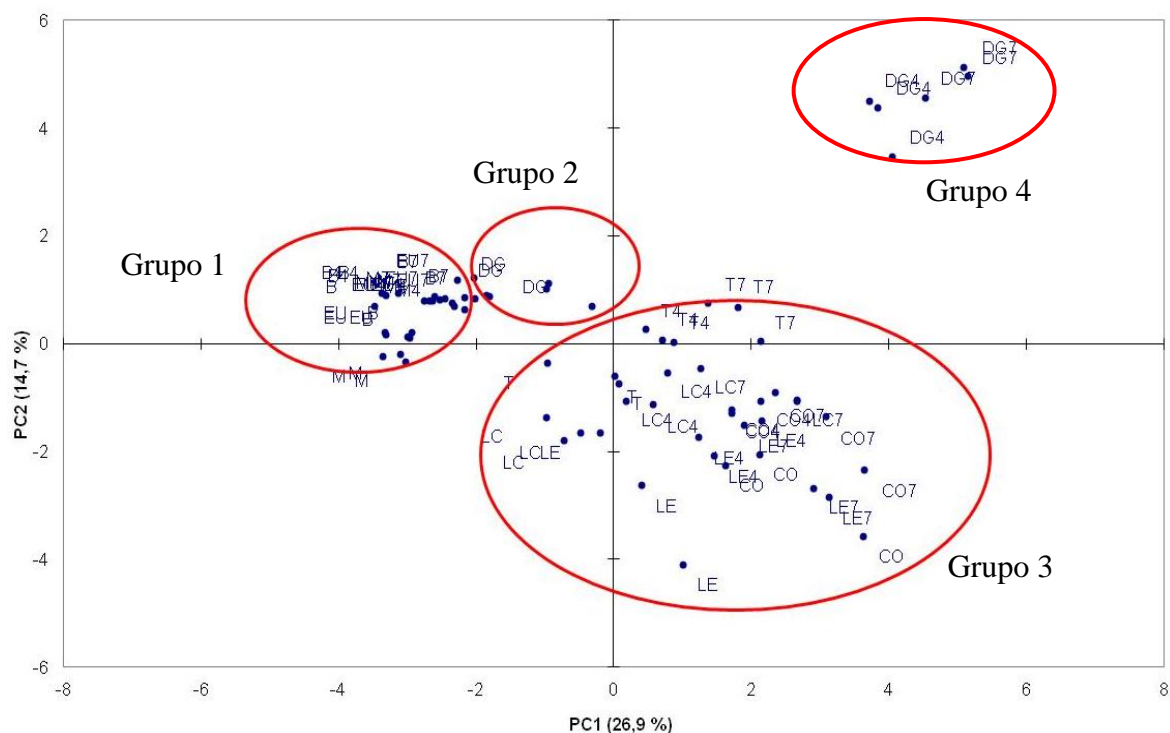


Figura 3 – Distribuição das amostras de biomassas e biocarvões analisadas em função das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2).

A partir da análise hierárquica de agrupamentos (ANEXO I) foi possível verificar que as amostras foram divididas em três classes. A primeira classe, posição superior na figura, foi composta pelas amostras correspondente ao grupo que continha os maiores teores de metais pesados na PCA. A biomassa de DG está contida nesta classe. A segunda classe, que se une a esta na dissimilaridade 15, é constituída pelas amostras DG4 e DG7, e pode-se concluir que estas amostras são mais similares à da classe um do que a da classe três, que é a próxima e constituída por biomassas e biocarvões com baixo teor de metais/menor proporção de material orgânico, de forma semelhante o que foi observado na PCA.

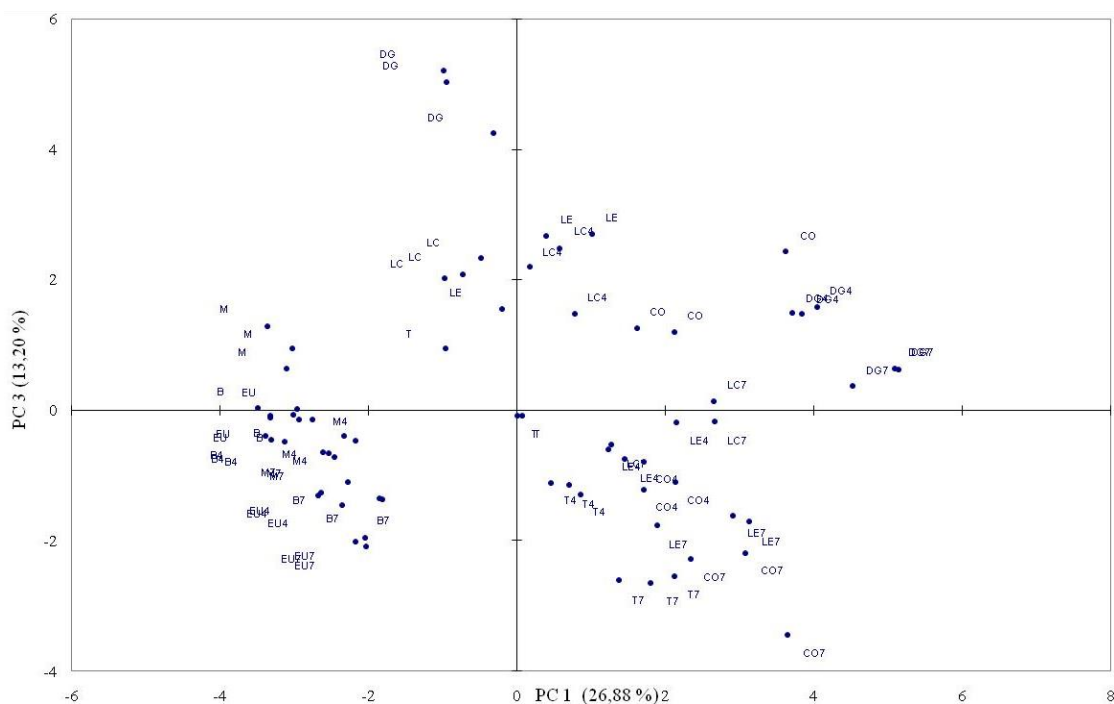


Figura 4 – Distribuição das amostras de biomassas e biocarvões em função da componente principal 1 (PC1) e 3 (PC3).

4.2 Análise elementar – diagrama van Krevelen

As razões molares dos elementos tem sido utilizadas para estimar a aromaticidade (H/C) e a polaridade (O/C) dos biocarvões. A variação dessas razões são características resultantes do processo de remoção dos grupos funcionais de superfície polares e formação de estruturas aromáticas com maior ou menor grau de carbonização (UCHIMIYA et al., 2011)

Na Figura 4, pode-se observar que, no geral, as relações molares diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise. Esta tendências de diminuição foram atribuídas à maior remoção de grupos funcionais de superfícies polares e, como consequência, maior grau de carbonização (CANTRELL et al., 2012). Seguindo essa lógica, os biocarvões pirolisados a 700°C seriam menos polares e mais aromáticos. Para aqueles com alta relação H/C, como o LC, CO, T e LE pirolisados a 400°C, é esperada baixa aromaticidade. A baixa aromaticidade do biocarvão de LE4 pode ser relacionada a disponibilidade de nitrogênio, uma vez que quanto mais aromático, mais dificilmente os elementos ficariam disponíveis devido à própria composição estrutural. Porém, o biocarvão de DG4 que também teve resposta à disponibilidade de nitrogênio no solo não apresentou alta relação H/C (Figura 5)

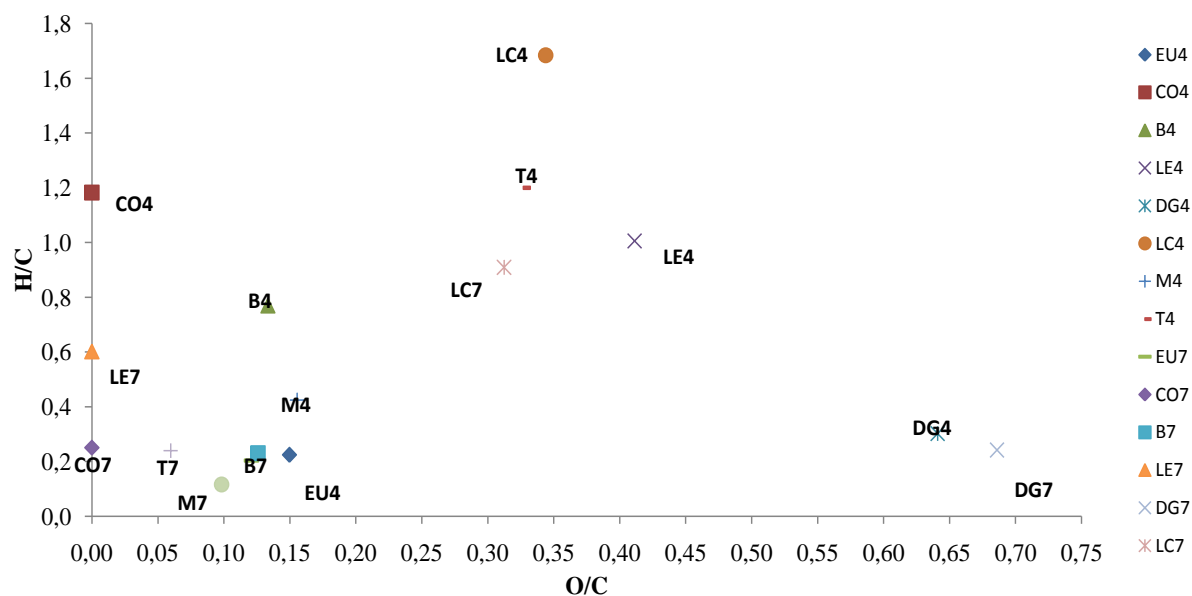


Figura 5 – Diagrama van Krevelen das amostras de biocarvões pirolisados a 400 e 700°C

Os biocarvões que apresentaram baixa relação O/C, como no caso do T, EU, B e M pirolisados a 700°C, são os menos polares. Essa baixa polaridade é bastante relacionada à hidrofobicidade dos biocarvões, porém, não foi possível observar tal característica nos biocarvões utilizados nesse trabalho, uma vez que os que foram pirolisados a 700°C apresentaram maior retenção de água que os pirolisados a 400°C, exceto para os biocarvões de dejetos de galinha.

Portanto, pode-se concluir que apesar do diagrama de van Krevelen ser utilizado para entender as principais transformações ocorridas no processo de pirólise e através disso, prever as características do material, neste caso essa ferramenta não mostrou relação com os resultados dos experimentos realizados. Da mesma forma, os teores de cinzas (não apresentados) também não apresentaram relação direta com os resultados obtidos dos experimentos realizados, uma vez que os biocarvões que continham maiores teores de cinzas não foram os que apresentaram maior disponibilidade de nutrientes no solo. A fração de cinza dos biocarvões contém nutrientes que podem contribuir para a fertilidade do solo, portanto, esperava-se que as amostras que continham as maiores frações responderiam melhor quanto à disponibilidade de nutrientes no solo.

4.3 Disponibilidade de metais dos biocarvões

Apesar do uso de resíduos orgânicos/biomassas na forma de biocarvão na agricultura ser promissor, estes, dependendo de sua origem, podem ter em sua composição teores elevados de elementos potencialmente tóxicos. Qualquer que seja o uso pretendido do biocarvão na agricultura, se este obtiver teores significativos de elementos potencialmente tóxicos poderá tornar-se inviável seu uso caso representem risco para a cadeia alimentar e o meio ambiente. Porém, não está claro na literatura como estes elementos e os micronutrientes metálicos são afetados após o processo de pirólise quanto à sua disponibilidade.

A determinação dos teores semi-totais pelo EPA 3051a permitiu separar as amostras em dois grupos: aqueles com baixos teores de metais (EU, T, M e B) e os com teores elevados (LE, LC, CO e DG). Neste grupo chamam a atenção resíduo de LC, que excedeu 500 mg kg^{-1} de Cr, permitido pela legislação (CETESB, 1999) para aplicação em solo agrícola. As biomassas de LE e CO apresentaram também teores altos de Cu, Cr e Cd (ANEXO II -Tabela 1), porém, não ultrapassaram o permitido por lei.

Como mencionado anteriormente, as características de cada biocarvão são governadas pela biomassa utilizada, e pelas condições do processo de queima. Devido à dificuldade de compreensão da relação causa-efeito quanto às propriedades do material produzido DEMIRBAS et al. (2004) dividiu os mecanismos de reação da pirólise de biomassas em três etapas: a primeira consiste na perda de umidade e alguns sólidos voláteis (SV) do material. Na segunda etapa, ocorre ainda perda de SV e há formação de um produto sólido (biocarvão). Na terceira etapa, esse biocarvão decompõe-se a uma velocidade bastante baixa, dando origem à biocarvões com estruturas ricas em C, alto pH e baixo teor de SV. Tais características têm grande influência no poder retenção de íons metálicos e foram encontradas na maioria das amostras estudadas. Em algumas amostras não houve aumento no pH dos BC pirolisados a 400°C . Porém, todos os biocarvão a 700°C tiveram um aumento do pH com relação ao resíduo original (ANEXO II -Tabela 2). Esse atributo interfere na desprotonação dos grupos OH da superfície do material, podendo agir de maneira positiva na retenção dos metais na estrutura dos biocarvões. O aumento do pH também induz a formação de óxidos metálicos na própria estrutura do biocarvões, deixando os metais menos disponíveis.

O decréscimo do teor de SV com o aumento da temperatura de pirólise era esperado, e isso foi evidenciado nas amostras estudadas. Nas amostras de B e M houve um comportamento anômalo com relação ao teor de SV, que pode ser confirmado pelo aumento da relação C/N. Porém, para os outros resíduos avaliados houve diminuição do teor de SV

(ANEXO II - Tabela 3), como também encontrado por UCHIMIYA et al., (2011). A carbonização é um processo que envolve o aumento de estruturas aromáticas e a polimerização, podendo contribuir também no poder de retenção de metais na estrutura do próprio BC.

Com o aumento da temperatura de pirólise, forma-se um material rico em C e pobre em N, já que este é bastante volátil. A relação C/N aumentou em todas as amostras de BC pirolisadas a 700°C (ANEXO II - Tabela 3). A elevada relação C/N desses materiais, em geral, está relacionada com o aumento relativo de O nos grupos funcionais de superfície, o que muitas vezes é associado diretamente ao poder de adsorção de metais na própria estrutura do BC, porém deve-se ter cuidado com tais associações uma vez que o poder de adsorção dos biocarvões também são dependentes de outros fatores. Não só o C, como também as relações H/C, O/C e C/N que controlam a formação dos grupos funcionais de superfície apresentam grande influência na sorção de metais (UCHIMIYA et al., 2011).

Considerando que as propriedades da superfície dos grupos funcionais dos BC controlam a capacidade de sorção de íons metálicos e tais propriedades são altamente dependentes dos fatores citados acima, esperava-se que os biocarvões pirolisados a 700°C tivessem menor disponibilidade de Cd, Cr, Pb e Zn nas amostras estudadas, em relação às biomassas e biocarvões obtido a 400°C, independente da biomassa utilizada.

A maior parte de Cd, Cr, e Zn, analisados por DTPA, não ficaram disponíveis nas amostras de biocarvões, mesmo quando os teores semi-totais eram elevados (ANEXO II - Tabela 6 e 7). No geral, os biocarvões pirolisados a 700°C apresentaram teores disponíveis mais baixos de Cr, o que pode ser devido à alta capacidade desse metal de formar óxidos (ALLOWEY, 1995), não ficando disponível. Vale ressaltar a indisponibilidade desse metal no biocarvão de LC pirolisado a 700°, que tinha um teor alto do elemento devido à composição da biomassa. Nos biocarvões pirolisados a 700°C de LE e CO, o Cd ficou disponível, porém outros estudos são necessários para entender esse processo (ANEXO II – tabela 6 e 7). Nas demais biomassas que tinham esse elemento, ele ficou pouco disponível após a pirólise. No LC, T e DG, a pirólise provocou menor disponibilidade de Zn, independente da temperatura. Já no LE e CO os teores detectados por DTPA foram menores nos biocarvões a 400°C e maiores nos de 700°C. Nos demais, não houve diferença na disponibilidade desse micronutriente.

O Cu tem alta afinidade com a matéria orgânica, devido a isso pode-se observar que os biocarvões de LC, M EU, T e B tiveram os teores determinados por DTPA mais altos que os biomassas (ANEXO II – Tabela 6 e 7). No caso da T e B, isso ocorreu somente no biocarvão

a 700°C. Isso se deve ao processo de pirólise, que provoca a desidratação e despolimerização do material, alterando as estruturas orgânicas e deixando assim o elemento disponível. Nas biomassas de DG, LE e CO esse elemento foi disponibilizado em menor quantidade nos biocarvões. A baixa disponibilidade de Zn e em alguns casos de Cu nos biocarvões também pode ser associada com o pH, pois em meios alcalinos esses elementos tem uma tendência de formar precipitados, ficando assim menos disponíveis (ANEXO III – Tabelas 4 e 5).

No caso do Cu e Zn, como além de metais potencialmente tóxicos esses elementos são micronutrientes considerados essenciais ao desenvolvimento das plantas, a disponibilidade pode ser desejada, desde que não seja em quantidades elevadas podendo provocar a toxicidade. Pode-se destacar que os biocarvões de LE e CO pirolisados a 700°C não disponibilizaram Cr e Cd, e disponibilizaram teores de Cu e Zn, portanto, é um material com alto potencial de uso na agricultura (ANEXO III – Tabelas 4 e 5).

4.4 Potencial de fornecimento de nitrogênio dos biocarvões

Devido à possibilidade do N inorgânico das amostras ser uma forma desse elemento que já estava disponível devido ao processo de pirólise, optou-se por utilizar, nesse trabalho, os termos disponibilidade/indisponibilidade ao invés de mineralização/imobilização de nitrogênio, uma vez que as avaliações foram feitas com base no nitrogênio inorgânico disponível das amostras de solo que receberam adição de biocarvão.

O perfil de disponibilização de N das amostras dos diferentes biocarvões são apresentadas na Figura 6, sem descontar a amostra controle de solo.

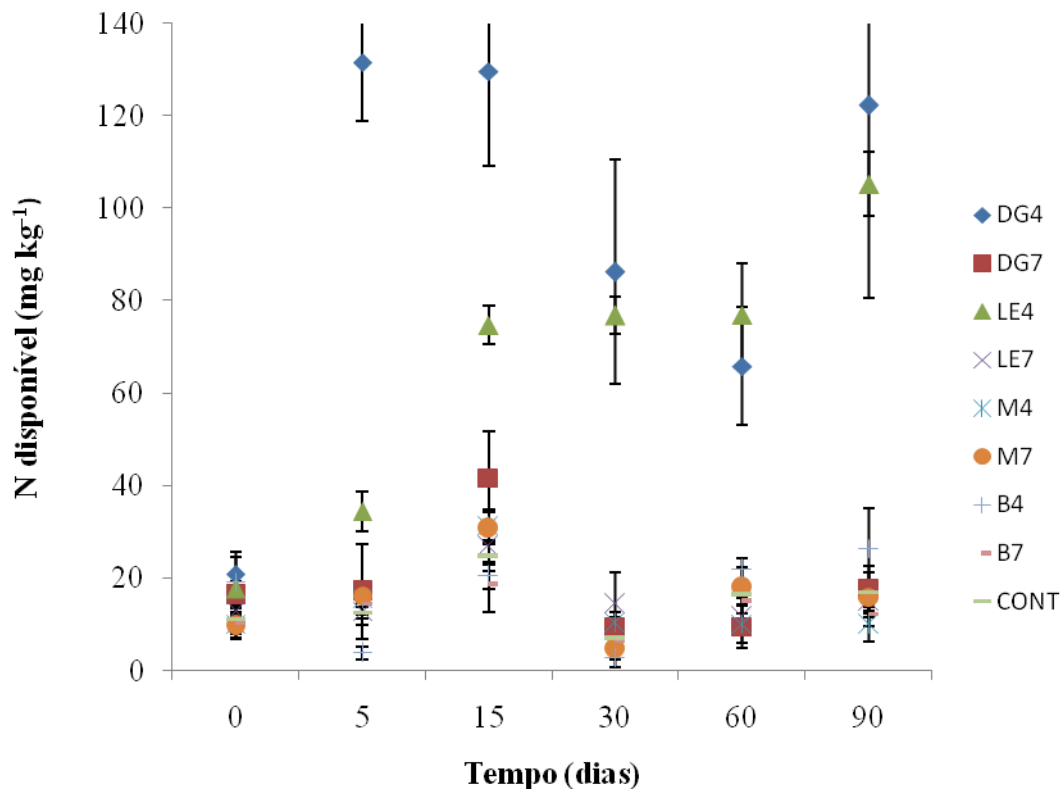


Figura 6 – Nitrogênio disponível de amostras de solo tratadas com biocarvões (DG: dejetto de galinha; LE: lodo de esgoto, M: micélio fúngico; e B: borra de café) obtidos por processo de pirólise a temperatura de 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente), em dose equivalente de N igual a 1.020 mg kg⁻¹. O controle (cont) refere-se ao solo que não recebeu biocarvão.

Pelo exame da figura, verifica-se que somente para dois materiais houve disponibilização de N ao longo do tempo: DG4 e LE4. Para as demais amostras, independente da biomassa original e da temperatura de pirólise, durante todo o período do estudo predominou a indisponibilização do nitrogênio. GALVEZ et al., (2012) encontrou comportamentos semelhantes incubando diferentes biomassas no mesmo solo, em que o biocarvão de “compostos orgânicos” levaram à indisponibilização do N enquanto outros biocarvões provenientes de dejetto líquido suíno digerido e sub-produtos da geração de etanol levaram à disponibilização do N quando adicionados no solo.

Imediatamente após a aplicação dos biocarvões no solo houve disponibilização de parte do N desses materiais, o que foi estimado por meio da diferença com relação ao N disponível do solo controle (Tabela 3)

Tabela 3 – Nitrogênio disponível aparente^a em solo tratado com biocarvões (M: micélio fúngico; LE: lodo de esgoto; B: borra de café e DG: dejetos de galinha) obtidos nas temperaturas de 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente).

Tempo	Temperatura	M	LE	B	DG
	----- °C -----	----- mg kg ⁻¹ -----			
0 dias	400	1,7 a A ^b	8,4 a A	9,9 a A	11,6 a A
	700	0,3 a A	3,4 a A	2,8 a A	7 a A
5 dias	400	15,6 ab A	34,4 b B	3,8 a A	119 c B
	700	16,2 a A	12,8 a A	14,5 a A	22,9 a A
15 dias	400	6,7 a A	50 b B	-4,2 a A	105 c B
	700	6,1 ab A	2,2 ab A	-6,1 a A	17 b A
30 dias	400	3,4 a A	70 b B	-4 a A	79 b B
	700	-2,1 a A	7,5 a A	-0,3 a A	2,6 a A
60 dias	400	-6,2 a A	60,6 b B	5,6 a A	49,5 b B
	700	1,7 a A	-4,7 a A	-1,3 a A	-3,5 a A
90 dias	400	-7,1 a A	88,2 b B	9,4 a A	105,3 b B
	700	-1 a A	-2,1 a A	-4,7 a A	0,3 a A

^a Nitrogênio disponível aparente = diferença de N inorgânico no solo tratado com biocarvão e no solo controle (sem biocarvão);

^b Médias seguidas de letras minúsculas iguais na linha indicam não existir diferenças entre as biomassas dentro de cada temperatura de pirólise e para cada tempo, enquanto médias seguidas de letras maiúsculas iguais indicam não existir diferença entre as temperaturas de pirólise dentro de cada tempo e para cada biomassa considerada.

No início da incubação (tempo zero), não houve diferença nos teores de nitrogênio disponível entre as diferentes biomassas e diferentes temperaturas de pirólise, diferentemente do esperado, uma vez que as doses foram igualadas em função do teor de N total. Somente no quinto dia de incubação os biocarvões de LE e DG, pirolisados a 400°C destacaram-se, apresentando teores significativamente mais altos de N disponível, e essa diferença se manteve até o período final de 90 dias.

A menor disponibilidade de N devido ao aumento da temperatura de pirólise também foi observada por BALDOCK & SMERNICK (2002) em um experimento de incubação realizado por 120 dias. Porém, além da temperatura, o tipo de biomassa também influencia diretamente a degradação do material e conseqüente disponibilidade de N. HAMER et al. (2004) constataram que biocarvões de palha de milho e de centeio foram mineralizados mais rapidamente que os provenientes de madeira.

Para a amostra LE4, os resultados foram ajustados ao modelo de cinética química de primeira ordem, o que permitiu o cálculo da meia-vida do material que foi igual a 10 dias. Além disso, o modelo estimou o N potencialmente mineralizável do biocarvão (76,5 mg kg⁻¹) e a velocidade de degradação (k = 0,06973).

Considerando a quantidade de N aplicado (1.020 mg kg^{-1} de N), a taxa de mineralização do nitrogênio (TDN) foi calculada com base nos resultados de N inorgânico (amoniacoal + nítrico) aos 90 dias de incubação (Tabela 4).

Tabela 4 – Taxa de disponibilização do nitrogênio (TDN), após 90 dias de incubação, dos biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto; M: micélio fúngico; e B: borra de café) pirolisados a temperatura de 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente).

Biocarvões	TDN (%)
DG4	9,4
DG7	-0,5
LE4	8,0
LE7	-0,3
M4	-0,6
M7	0,1
B4	0,1
B7	-0,4

Resultados negativos podem indicar o processo de imobilização do nitrogênio. Tal comportamento também foi constatado em outro experimento com a utilização de resíduos orgânicos (BOEIRA et al., 2002) ou mesmo com biocarvões (BRUNN et al., 2012; LEHMANN et al., 2003; NOVAK et al., 2010). Mesmo os biocarvões que tiveram disponibilidade de N no período final de incubação, em média, a disponibilidade de N dos biocarvões de LE4 e DG4 foi de 9%. Se comparada à taxa de mineralização do lodo de esgoto no solo, igual a 30%, pode-se observar que os biocarvões tiveram baixa disponibilidade de nitrogênio (CETESB, 1999).

A dinâmica de mineralização do N de resíduos orgânicos varia de um resíduo para o outro, evidenciando a dependência da composição química do resíduo e a interação do material com o solo (CARNEIRO et al., 2013). AMLINGER et al. (2003) afirmaram que a mineralização do N orgânico de compostos também é regulada pela relação C/N da matéria-prima em questão. Valores de relação C/N de resíduos de origem vegetal ou agroindustrial inferiores a 20 indicam rápida degradação da carga orgânica após aplicação no solo (VICTÓRIA et al., 1992), com predominância da mineralização do N em detrimento a imobilização pela microbiota edáfica, o que é interessante sob o ponto de vista de uso

agrícola, uma vez que isenta da possibilidade de deficiência temporária de N às culturas do local.

Considerando que alguns fatores poderiam influenciar a mineralização de N em resíduos orgânicos, foram selecionados os biocarvões com os teores mais elevados de N orgânico e também aqueles com baixa relação C/N, pois seriam os materiais que teoricamente teriam características propícias à disponibilizar N. Dentre as amostras incubadas com relação C/N menor do que 20 (DG4, LE4, LE7, M4), somente as duas primeiras disponibilizaram N no solo.

Frente a estes resultados, bem como o que foi efetivamente disponibilizado pelo LE4, embora pareça guardar relação com a mineralização original do lodo de esgoto, fica evidente que a fração de C e N total medida nas amostras de biocarvão, a exemplo do que acontece para alguns compostos orgânicos, não representa necessariamente a fração desses elementos que é realmente disponível aos microrganismos (PARÉ et al., 1998). Portanto, o uso da relação C/N dos biocarvões, considerando o teor total desses elementos pode não ser o melhor indicador desse processo. WANG et al., (2012), e um estudo realizado com biocarvão obtido a partir de misturas de bio sólido com casca de eucalipto e de esterco bovino com casca de eucalipto pirolisadas separadamente, nas temperaturas de 250, 350, 450 e 550°C em ensaio de incubação por 81 dias, verificaram que as concentrações de N mineral também apresentaram grandes flutuações. Após as amostras de biocarvão serem solubilizadas via hidrólise ácida, pode-se obter a relação de C lábil/ N lábil. A partir dessa relação foi possível constatar que os biocarvões que continham relações C/N baixa, indicando maior possibilidade de mineralização, não foram os que mais mineralizaram, devido à fração lábil desses elementos não ser diretamente proporcional à fração total.

4.5 Potencial de fornecimento de fósforo dos biocarvões

A aplicação dos biocarvões, independentemente da biomassa de origem ou da temperatura de pirólise, proporcionou teor de P disponível no solo superior ao controle, em todo o período de avaliação (Figura 7).

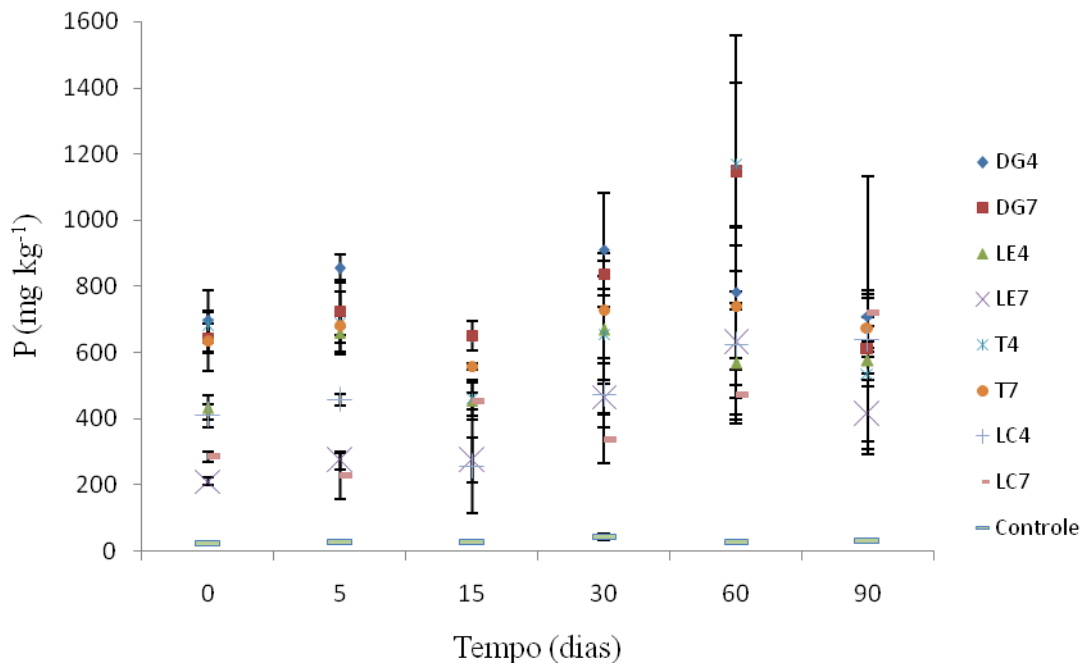


Figura 7 – Fósforo disponível extraído com solução Mehlich I a partir de amostras de solo tratadas com biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto, T: torta de filtro; e LC: lodo de curtume) obtidos por processo de pirólise a duas temperaturas 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente), em dose equivalente de P igual a 1.117 mg kg⁻¹. O controle (cont) refere-se ao solo que não recebeu biocarvão.

Imediatamente após a aplicação dos biocarvões houve disponibilização de parte do P desses materiais, o que foi estimado por meio da diferença com relação ao P disponível do solo controle (Tabela 5), cujo teor médio no período foi igual a 43 mg kg⁻¹.

Tabela 5 – Fósforo disponível aparente^a em solo tratado com biocarvões (LC – lodo de curtume; LE – lodo de esgoto; T – torta de filtro; e DG – dejetos de galinha) obtidos a partir de duas temperaturas de pirólise.

Tempo	Temperatura	LC	LE	T	DG
	---- °C ----	----- mg kg ⁻¹ -----			
0 dias	400	386 a A ^b	409 a A	657 a A	672 a A
	700	262 a A	187 a A	611 b A	620 b A
5 dias	400	430 a B	630 ab B	661 abA	827 b A
	700	200 a A	246 a A	654 b A	697 b A
15 dias	400	379 a A	456 a B	482 a A	623 a A
	700	437 abA	217 a A	531 b A	619 b A
30 dias	400	429 a A	625 abA	678 ab A	760 b A
	700	294 a A	423 abA	686 bc A	792 c A
60 dias	400	596 a A	784 a A	1142 bcA	753 a A
	700	445 a A	601 a A	711 a A	1116 b B
90 dias	400	610 a A	546 a A	505 a A	680 a A
	700	690 b A	385 a A	645 ab A	583 ab A

^a Fósforo disponível aparente = diferença de P extraído com solução Mehlich I no solo tratado com biocarvão e no solo controle (sem biocarvão);

^b Médias seguidas de letras minúsculas iguais na linha indicam não existir diferenças entre as biomassas dentro de cada temperatura de pirólise e para cada tempo, enquanto médias seguidas de letras maiúsculas iguais indicam não existir diferença entre as temperaturas de pirólise dentro de cada tempo e para cada biomassa considerada.

Os biocarvões obtidos na temperatura de 400 °C proporcionaram teores de P disponível no solo semelhantes entre si no tempo zero, enquanto os materiais pirolisados a 700 °C diferiram quanto ao P disponível inicial (Tabela 5). O solo tratado com DG e T à 700°C apresentou, em média, teor de P igual a 615 mg kg⁻¹, cerca de três vezes superior ao teor de P no solo com LE e LC.

De modo geral, poucas alterações no teor de P disponível no solo foram observadas durante o período de incubação, exceto para os lodos a 700°C e para o LE a 400°C (Figura 7). Nesses casos houve incremento do P disponível com o tempo de incubação, sendo que para LE os ajustes foram polinomiais de segundo grau, sugerindo máxima disponibilidade de P no solo em torno de 40 a 60 dias. Para o LC a 700°C o ajuste foi linear e o teor de P no solo aos 90 dias alcançou patamar semelhante ao encontrado nos tratamentos com DG e T na mesma temperatura de pirólise.

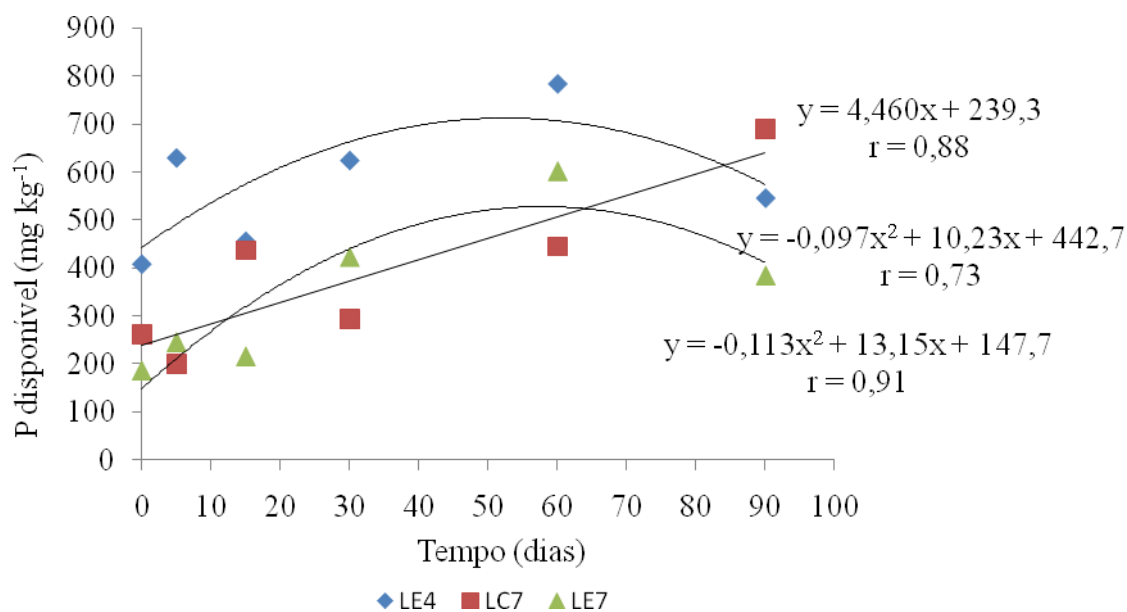


Figura 8 – Teor de P disponível no solo após adição de biocarvão de lodo de esgoto pirolisado a 400°C (LE4), lodo de esgoto pirolisado a 700°C (LE7) e lodo de curtume pirolisado a 700°C (LC7).

O efeito da temperatura de pirólise na disponibilidade de P de biocarvões foi investigado por CAO & HARRIS (2010), que observaram redução da disponibilidade com o aumento da temperatura. Os autores explicam que em altas temperaturas o P tende a formar ligações mais estáveis com Ca e Mg, inicialmente em estruturas amorfas, mas que evoluem o grau de cristalinidade com o tempo. Isso explica, pelo menos em parte, o comportamento dos lodos de esgotos pirolisados a 400 e 700 °C, conforme comentado anteriormente. Até mesmo o incremento de P com o tempo verificado nos biocarvões de lodo à 700°C (Figura 8) pode ser atribuído a solubilização parcial de P inicialmente ligado a Ca e Mg nesse materiais.

O pH do meio pode interferir não somente na solubilização de fosfatos, mas também na disponibilidade do elemento em função de reações de adsorção do P no solo. Estudos com calagem e disponibilidade de P no solo evidenciam maior competição entre íons OH⁻ e fosfatos pelos sítios de adsorção quando a acidez do solo foi corrigida, bem como aumento da repulsão dos fosfatos pela superfície das argilas com cargas variáveis, o que reduz a fixação do P, ou seja, aumenta a disponibilidade desse nutriente (SILVA et al., 1987; RAIJ & QUAGGIO, 1990).

Biocarvões apresentam, em geral, pH > 7,0 e, ao serem adicionados no solo podem corrigir, em alguma extensão, a acidez do sistema (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS,

2010; BIEDERMAN; HARPOLE, 2013; XU et al., 2013), interferindo na disponibilidade de P. Efeitos indiretos dessa natureza poderiam também influenciar os teores de P disponível avaliados na presente pesquisa e, por isso, o pH do solo foi monitorado durante o período experimental (Figura 9).

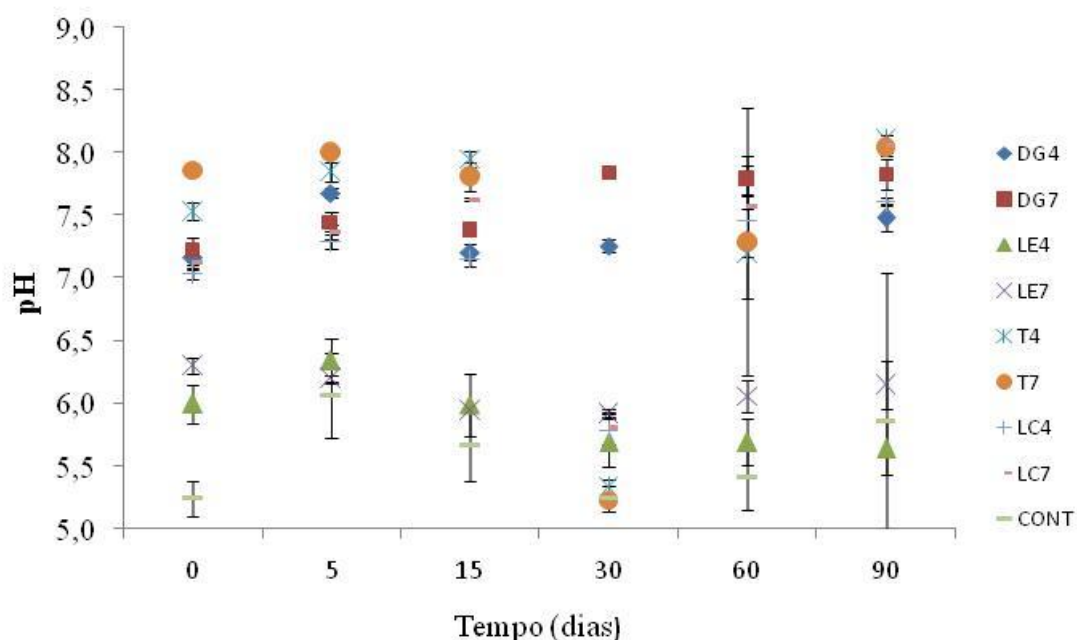


Figura 9 – Valores de pH do solo, ao longo de 90 dias de incubação, com biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto, T: torta de filtro; e LC: lodo de curtume) obtidos por processo de pirólise a duas temperaturas 400 e 700°C (4 e 7, respectivamente). O controle (cont) refere-se ao solo que não recebeu biocarvão.

De fato, a aplicação dos biocarvões proporcionou incremento no pH do solo (Figura 8), mas não houve correlação do pH com a disponibilidade de P, o que suporta a afirmação de que o incremento de pH não foi determinante nos resultados de P disponível no solo tratado com os biocarvões.

Outro efeito indireto dos biocarvões, e que poderia responder em parte o aumento da disponibilidade do P, refere-se à degradação de formas orgânicas de P da matéria orgânica do solo (MOS). Alguns estudos têm demonstrado que o biocarvão estimula a atividade microbiana edáfica (KOLB et al., 2009; GROSSMAN et al., 2010; ZIMMERMAN et al., 2011), principalmente em função da porosidade do material (THIES et al., 2009). O estímulo à atividade microbiana do solo em curto prazo conduz ao chamado efeito priming positivo, em que parte da MOS é mineralizada em resposta à presença do biocarvão (LUO et al., 2011).

Essa mineralização da MOS também pode liberar nutrientes para o meio, aumentando sua disponibilidade, o que na presente pesquisa, na incubação dos biocarvões com o solo, não se pode descartar a ocorrência. Dessa forma, os resultados de P disponível da incubação dos biocarvões com amostra de areia livre de matéria orgânica tornam-se fundamentais (Figura 10).

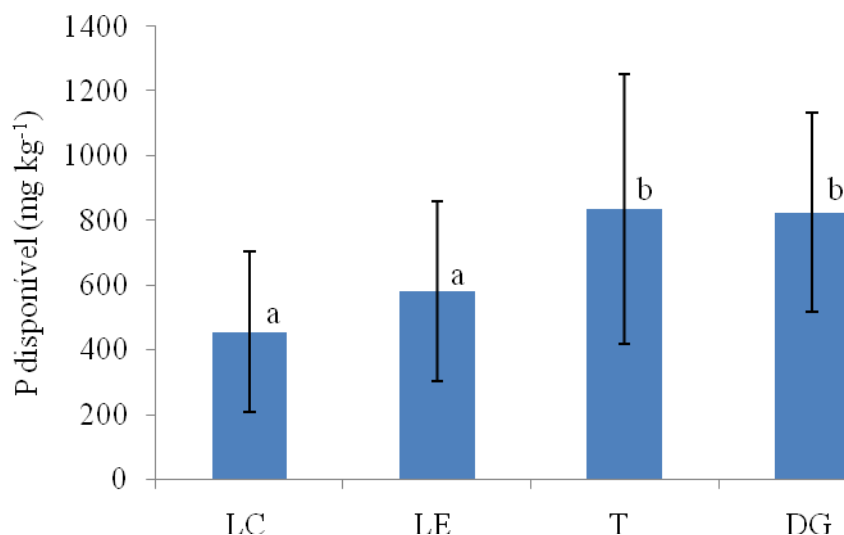


Figura 10 - Fósforo disponível aparente* de biocarvões (DG: dejetos de galinha; LE: lodo de esgoto, T: torta de filtro; e LC: lodo de curtume) incubados com amostra de areia livre de matéria orgânica, em dose equivalente a 1.117 mg kg⁻¹. Fósforo disponível aparente = diferença de P total no solo tratado com biocarvão e no solo controle (sem biocarvão);

A disponibilidade do P não variou ao longo do período de incubação com areia, ao contrário do ocorrido com o solo, sendo este fato relacionado à natureza das partículas de areia (sílica). Em função disso, o P disponível atribuído aos biocarvões (Figura 10) foi de magnitude semelhante ou pouco superior ao verificado para os mesmos materiais na incubação com solo (Tabela 5). Tal constatação é importante para se descartar qualquer contribuição expressiva de P proveniente da degradação da MOS, bem como atestar que os biocarvões testados foram fonte de P no sistema.

Semelhante à disponibilidade no solo, os biocarvões de DG e T proporcionaram maiores concentrações de P disponível aparente se comparados aos biocarvões provenientes de lodo (Figura 10).

Embora não tenha sido verificada interação entre os fatores biomassa e temperatura de pirólise, em média, os biocarvões pirolisados a 700°C disponibilizaram 53% do total

adicionado, enquanto os pirolisados a temperatura mais baixa disponibilizaram 62%, confirmando a observação realizada na incubação com solo.

De modo geral, os teores de P disponível variaram entre 35 e 62%, com valor médio de 48%, o que está de acordo com a faixa de valores reportada por WANG et al., (2014), em que 46 a 68% do P adicionado no solo via biocarvão foi disponível.

Considerando uma adubação com 70 kg ha^{-1} de P_2O_5 , o equivalente a 31 kg ha^{-1} de P, seriam necessárias cerca de 6 t ha^{-1} de biocarvão com teor de P igual a 11 g kg^{-1} e disponibilidade de 48% do aplicado. Estudos adicionais são necessários para verificar a forma de aplicação desse material no campo, especialmente porque o fertilizante fosfatado geralmente é localizado no sulco de plantio/semeadura. No caso da aplicação no sulco de plantio, juntamente com parte da adubação nitrogenada, além do fornecimento de P, são esperadas menores emissões de N_2O da fonte de N quando da presença do biocarvão, conforme será discutido mais adiante.

Com base nos resultados aqui apresentados e em outros da literatura (GUNDALE; DELUCA, 2006; XU et al., 2013), pode-se indicar biocarvões como fonte de P para aplicação no solo, estando a capacidade de fornecimento do nutriente muito relacionada ao próprio teor total de P presente no material, de forma que as doses não sejam excessivamente elevadas para a aplicação no campo.

Há que se considerar, no entanto, que a maior parte das pesquisas se restringem ao uso de algumas biomassas específicas, tornando o resultado restrito aos materiais testados e, conseqüentemente, com pouca possibilidade de extrapolação e aplicação prática dos resultados. Nesse sentido, foram realizadas análises de covariância considerando-se como fator de variação a temperatura de pirólise e as variáveis de caracterização das biomassas como auxiliares para estimar o teor de P nos biocarvões (Tabela 6).

Tabela 6 – Variáveis independentes da biomassa e respectivos coeficientes angulares e interceptos do ajuste do modelo de covariância para o P total dos biocarvões pirolisados a 400 e a 700°C.

Variável independente	Unidade	400°C	700°C
		Coeficiente angular	
P total	g kg ⁻¹	1,359	1,6283
Al	g kg ⁻¹	-0,0002	-0,00042
CTC	mmolc dm ⁻³	0,02639	0,04999
N amoniacal	mg kg ⁻¹	0,002434	0,002434
pH		0,9559	1,6929
CTC/Corg	mmolc g ⁻¹	-5,31	-11,213
Mg	g kg ⁻¹	-0,2247	-0,2247
Corg	g kg ⁻¹	-0,0233	-0,0233
C org/P	g kg ⁻¹	0,0008367	0,0008367
Intercepto		2,734	-3,045

Quanto às variáveis independentes de caracterização das biomassas para estimar o teor de P em biocarvões, foram identificadas como significativas o P total, Al, CTC, N amoniacal, pH, CTC/C orgânico, Mg, C orgânico e C orgânico/P total. Por meio dos resultados da Tabela 4, verificou-se que o pH das biomassas tem maior relevância no biocarvão pirolisado na temperatura mais alta, considerando que o coeficiente angular nesta temperatura é 1,8 vezes maior quando comparado ao de 400°C. Para a relação CTC/C orgânico isso também ocorreu, sendo que o coeficiente angular a 700°C foi 2,1 vezes menor que no biocarvão de temperatura mais baixa.

Para verificar a precisão dos modelos apresentados na Tabela 6 e considerando-se a faixa de valores de P nos biocarvões estudados, foram testadas correlações estatísticas entre o P determinado nos biocarvões e o P estimado pelos modelos (Figura 11).

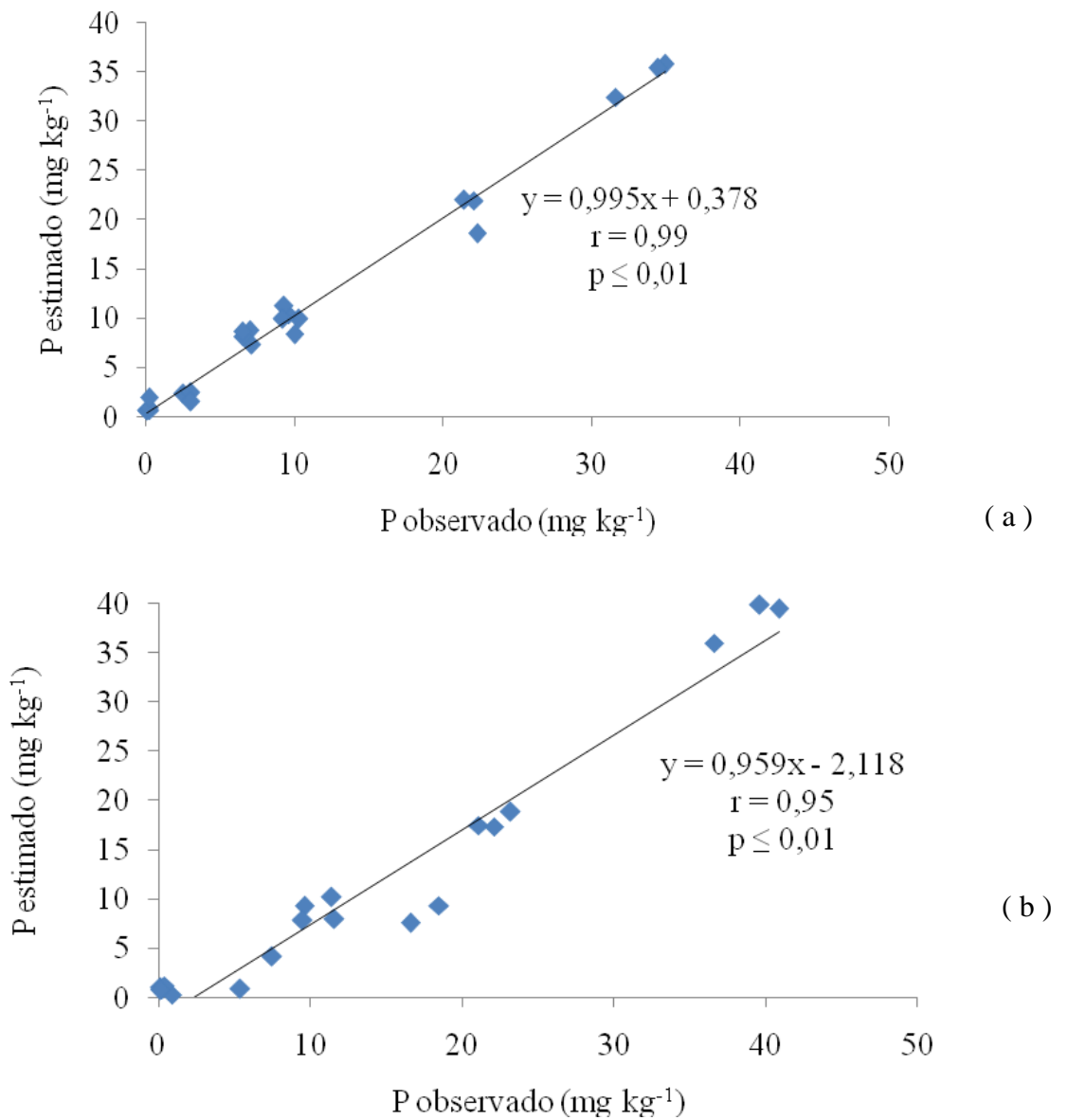


Figura 11 – Correlações estatísticas entre os valores estimados e valores observados de P total em biocarvões pirolisados a 400°C (a) e a 700°C (b).

Além dos elevados valores do coeficiente de correlação (r) entre os valores estimados e os observados de P nos biocarvões, em ambos os modelos (Figura 11), os coeficientes angulares foram próximos a 1, o que indica um bom ajuste do modelo.

4.6 Capacidade de troca de cátions (CTC) dos biocarvões

A CTC efetiva das biomassas originais e biocarvões foi determinada pelo método oficial do MAPA no qual há ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, proveniente de ácido clorídrico (HCl) e deslocamento desses, via acetato de cálcio.

Tabela 7 - Capacidade de troca de cátions de biomassas e biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C).

Biomassa	CTC	
	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
	----- mmol kg ⁻¹ -----	
LC	578 fB	87 eA
M	22 aA	22 abA
T	230 eB	52 dA
EU	46 bB	14 aA
B	16 aA	19 abA
DG	167 dB	45 cdA
LE	96 cB	25 abA
CO	89 cB	34 bcA

^a Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna e médias seguidas de letras maiúsculas iguais na mesma linhas não diferem pelo teste de Tukey 5% de significância; b LC: lodo de curtume, M: micélio fúngico, T: torta de filtro, EU: serragem de eucalipto, B: borra de café, DG: dejetos de galinha, LE: lodo de esgoto e CO: lodo de esgoto compostado de lodo de esgoto.

De acordo com a Tabela 7, pode-se identificar que a temperatura de pirólise influenciou a CTC da maioria dos biocarvões. Os biocarvões de LC, T, EU, DG, LE e CO apresentaram valores mais baixos de CTC quando pirolisados a 700°C, se comparados a temperatura de 400 °C. Essa diminuição da CTC dada pelo aumento da temperatura de pirólise também foi verificada em outros trabalhos em que CTC do biocarvão foi determinada (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011; SINGH et al., 2010; SONG; GUO, 2012; MELO et al., 2013) e deve-se à perda de grupos oxigenados de superfície que ocorre em temperaturas elevadas. Para os biocarvões de M e B, não houve efeito da temperatura, o que pode ser devido às características do próprio material. Entre os diferentes biocarvões pirolisados numa mesma temperatura, deu-se maior diferenciação naqueles pirolisados a 400°C mas em ambas as temperaturas, o biocarvão de LC foi o que apresentou CTC mais elevada em relação aos demais.

Solos, em geral, possuem CTC entre 30 a 400 mmolc kg^{-1} e solos muito argilosos podem chegar a 1000 mmolc kg^{-1} (BRAD & WEIL, 1984). GLASER et al. (2000) reportou que a CTC das Terras Prestas de Índio atingiam valores entre 100 e 150 mmolc kg^{-1} , dependendo do teor de carvão desses solos. (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011). Desse modo, é possível considerar que biocarvões podem ser materiais com alta CTC, dependendo do material de origem e das condições de pirólise e, após serem adicionado no solo, podem ser oxidados, o que aumentaria ainda mais essa capacidade de trocar cátions (CHENG et al., 2006).

Para que haja possibilidade de registro de produto como condicionador do solo, este deve atender a legislação vigente que, neste caso, é a Instrução Normativa nº35 que institui as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade, de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura. Esta norma define condicionador de solo como “produto que promove a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo, podendo recuperar solos degradados ou desequilibrados nutricionalmente”, e de acordo com o Capítulo II, Seção V deve ser classificado de acordo com a matéria-prima que é produzido. Além disso, no artigo 7º desse mesmo capítulo consta que a capacidade de troca de cátions mínima para registro de condicionadores de solo é de 200 mmolc kg^{-1} portanto, para registro como produto somente os biocarvões provenientes de lodo de curtume e torta de filtro, pirolisados a 400°C, poderiam ser registrados como condicionador de solo conforme a legislação vigente.

Os valores de CTC de alguns biocarvões determinados nesse estudo aproximaram-se de alguns resultados reportados em outros trabalhos. Os biocarvões pirolisados a 400°C, obtidos a partir de T, DG e LE tiveram valores de CTC semelhantes aos reportados por GUNDALE & DELUCA (2007) em um biocarvão de serragem de madeira (210 mmolc kg^{-1}) e por NGUYEN & LEHMANN (2009) em um biocarvão obtido a partir de lascas de carvalho (130 mmolc kg^{-1}). Neste último, os autores também determinaram a CTC do biocarvão produzido com a mesma biomassa, mas a 800°C e a CTC foi igual a 89 mmolc kg^{-1} , valor este próximo a CTC determinada no biocarvão de LC pirolisado a 700°C, neste estudo. Valores mais baixos de CTC, como dos biocarvões de M e B foram encontrados por CHENG et al., (2008).

Essa grande variação na CTC dos biocarvões pode ser devido ao tipo de material utilizado, a temperatura de pirólise, ou mesmo ao método utilizado (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011). Além das diferenças entre as metodologias já existentes para determinação da CTC, estas foram desenvolvidas para análise de solo ou mesmo de

fertilizantes, e podem não ser adequadas a esse tipo de material. O método oficial no Brasil para determinação da CTC em materiais orgânicos foi uma adaptação feita a partir de um método desenvolvido para turfa, ou seja, um material orgânico típico que não representa a natureza do carbono esperada em biocarvões, de modo geral. Devido principalmente à baixa densidade do material, grande dificuldade foi encontrada na realização desse método e isso demonstra a necessidade de outros estudos com o objetivo de encontrar a melhor metodologia a ser utilizada para esse tipo de material.

Considerando que biocarvões podem ser materiais com alta CTC e que a maioria dos trabalhos envolvem algumas biomassas específicas para a obtenção dos biocarvões, restringindo a aplicação prática dos resultados, foi realizada a Análise de Covariância com os resultados obtidos da CTC considerando-se como fator de variação a temperatura de pirólise e as variáveis de caracterização das biomassas como auxiliares para estimar a CTC nos biocarvões.

Tabela 8 –Variáveis independentes da biomassa, coeficientes angulares e interceptos do ajuste do modelo de covariância para a CTC dos biocarvões pirolisados a 400 e 700°C.

Variável independente	Unidade	400°C	700°C
		Coeficiente angular	
CTC	mmolc dm ⁻³	1,608	0,125
pH		83,31	14,44
CTC/Corg	mmolc g ⁻¹	-369,7	0,2
Al	g kg ⁻¹	0,00267	0,00027
Corg	g kg ⁻¹	-0,696	0,0808
K	g kg ⁻¹	-0,0279	-0,0017
Mg	g kg ⁻¹	-16,13	-2,2
Zn	mg kg ⁻¹	-0,0668	-0,009
Intercepto		-104,5	-104,5

Quanto às variáveis independentes de caracterização das biomassas para estimar a CTC em biocarvões, foram identificadas como significativas: CTC, pH, CTC/C orgânico, Al, C orgânico, K, Mg e Zn.

De acordo com a tabela 7, identificou-se que na pirólise a 400°C, a CTC, pH, Al, K e Zn da biomassa, diretamente relacionadas à CTC do biocarvão, são variáveis com maior relevância do que quando pirolisado a 700°C, dado que os coeficientes angulares foram

consideravelmente mais elevados naquela temperatura. Já para CTC/C orgânico e C orgânico pode-se observar a relevância na pirólise a 700°C, dado que a 400°C os coeficientes são negativos.

Para verificar a precisão dos modelos apresentados na Tabela 7 foram testadas correlações estatísticas entre a CTC determinada e a CTC estimada pelos modelos (Figura 12).

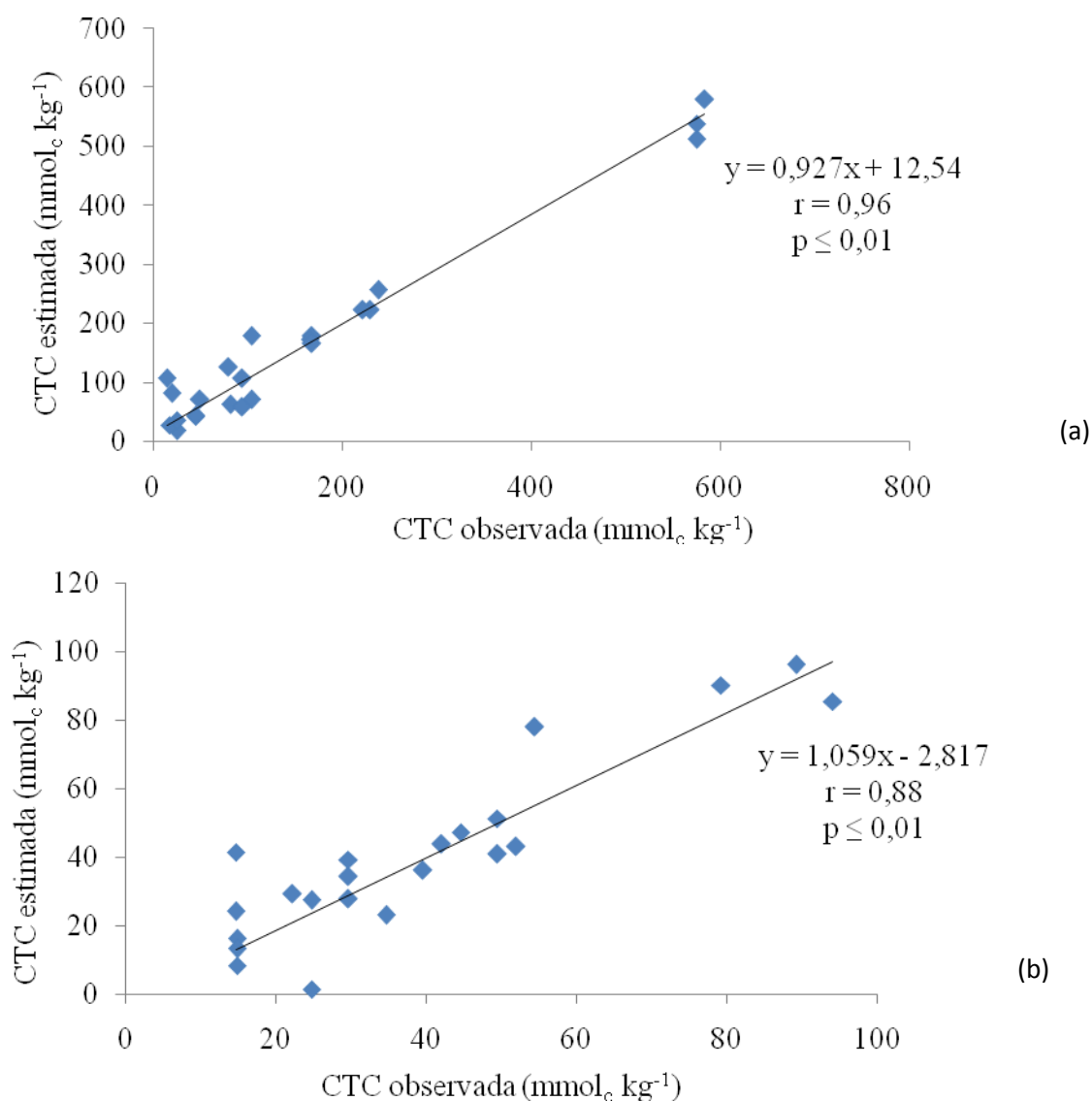


Figura 12 – Correlações estatísticas entre os valores estimados e valores observados de CTC total em biocarvões pirolisados a 400°C (a) e a 700°C (b).

Devido ao erro residual do modelo para a temperatura de 400°C ser maior, pode-se concluir que o ajuste do modelo a 700°C foi mais adequado porém há que se considerar que devido aos elevados valores do coeficiente de correlação (r) entre os valores estimados e os observados de P nos biocarvões, em ambos os modelos (Figura 12) e os coeficientes angulares próximos a 1, ambos os modelos apresentaram um bom ajuste.

4.7 Capacidade de retenção de água (CRA)

A capacidade de retenção de água das amostras de biocarvão foram determinadas de acordo com a metodologia exigida pelo MAPA para amostras de substratos. Dessa forma, foram calculadas as capacidades de retenção de água de 14 amostras de biocarvões (Tabela 9)

Tabela 9 – Capacidade de retenção de água (CRA) dos biocarvões de LE, LC, DG, M, CO, EU e B, pirolisados a duas temperaturas (400 e 700°C).

Biomassa	CRA	
	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
	-----%-----	
LC	23 bA	33 aB
M	44 cA	45 bA
EU	80 eA	81 dA
B	7 aA	63 cB
DG	55 dB	48 bA
LE	12 aA	61 cB
CO	12 aA	76 dB

a Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna e médias seguidas de letras maiúsculas iguais na mesma linhas não diferem pelo teste de Tukey 5% de significância; LE (lodo de esgoto); LC (lodo de curtume); DG (dejeito de galinha); M (micélio fúngico); CO (lodo de esgoto compostado); EU (serragem de eucalipto); B (borra de café) e os números 4 e 7 representam temperatura de pirólise, 400 e 700°C respectivamente.

Estudos sobre a capacidade de retenção de água de biocarvões são bastante escassos e o progresso na compreensão dos mecanismos que influenciam essa característica é lento devido aos biocarvões serem derivados de uma ampla variedade de biomassas (BRENNAN et al., 2001). Alguns estudos afirmam que o biocarvão é um material bastante hidrofóbico (PETTER; MADARI, 2012) devido à predominância de alguns grupos funcionais que repelem a água. Segundo ATKINSON et al. (2010) a composição heterogênea dos biocarvões faz com que sua superfície possa apresentar propriedades hidrofílicas, hidrofóbicas, ácidas ou básicas, o que provoca reações diferentes quando adicionado ao solo. Ainda assim, o

biocarvão é bastante citado como um material que tem a capacidade de aumentar a retenção de água no solo devido à sua alta porosidade (PETTER; MADARI, 2012; THIES; RILLING, 2009)

A retenção de água no solo é determinada pela distribuição e conectividade dos poros e largamente regulada pelas características do mesmo (textura, teor de matéria orgânica, agregação, etc.). TRYON (1948) afirmou que a capacidade de retenção de água do solo através da adição de biocarvão é altamente dependente da textura do solo. KAMMAN et al. (2011) encontraram um aumento na CRA de 23,9% com adição de 100 t ha⁻¹ e 36,1% com o dobro da dose de biocarvão aplicada e afirmou que o efeito não foi ainda maior devido as características hidrofóbicas do biocarvão, que são ditadas pela matéria-prima utilizada para sua fabricação.

Para que haja possibilidade de registro de produto como condicionador do solo, este deve atender a legislação vigente que, neste caso, é a Instrução Normativa nº35 que institui as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade, de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura.

Esta norma define condicionador de solo como “produto que promove a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo, podendo recuperar solos degradados ou desequilibrados nutricionalmente”, e de acordo com o Capítulo II, Seção V deve ser classificado de acordo com a matéria-prima que é produzido. Considerando que biocarvão é a pirólise de biomassas que podem ser de origem animal, vegetal ou de processamento da agroindústria e que podem ter sódio (Na⁺), metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos em sua composição, este material pode ser classificado segundo a legislação como Condicionador de solo “Classe B”. Além disso, no artigo 7º desse mesmo capítulo consta que a capacidade de retenção de água mínima para registro de condicionadores de solo é de 60%., portanto, somente os biocarvões provenientes de borra de café, lodo de esgoto e lodo de esgoto compostado, pirolisados a 700°C e os biocarvões provenientes de serragem de eucalipto, nas duas temperaturas de pirólise poderiam ser registrados como condicionador de solo de acordo com a legislação vigente.

A temperatura de pirólise é o fator de maior influência nas propriedades físicas dos biocarvões (TROMPOWSKY et al., 2005). Isso porque a temperatura tem ação direta na conversão das estruturas químicas desses materiais. Essas trocas que ocorrem na estrutura dos biocarvões provocam perda de massa (diminuição de sólidos voláteis), e essa perda tem como consequência a formação de poros, que contribuem para o aumento da área superficial do

material (KRULL et al, 2003). A porosidade do biocarvão é responsável pela maioria das áreas reativas de superfície, e essas áreas podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas. Essa variação deve-se à eletronegatividade dos grupos funcionais de superfície que estão ligados aos carbonos das estruturas aromáticas (BRENNAN et al., 2001). Tais características puderam ser observadas claramente nas amostras estudadas, uma vez que a maioria das amostras de biocarvões que foram pirolisadas a 400°C tiveram comportamento hidrofóbico, não absorvendo ou absorvendo pouca água após 72h em contato, o que refletiu diretamente nos resultados das análises. Esse comportamento não foi observado somente nas amostras de biocarvões de DG e EU pirolisados a 400°C.

Assim, pode-se concluir que das amostras pirolisadas a 400°C, somente o biocarvão de EU atingiu o mínimo exigido pela legislação. As demais amostras não atingiram o estabelecido pela legislação, impossibilitando-as de serem registrados como condicionadores de solo. Portanto, considerando a porcentagem mínima de retenção de água prevista pela IN nº35, somente os biocarvões de LE, CO, EU e B pirolisados a 700°C e o biocarvão de EU pirolisado a 400°C poderiam ser registrados perante o MAPA.

Semelhante ao realizado para fósforo e CTC, a análise de variância também foi feita para a capacidade de retenção de água (CRA).

Tabela 10 – Variáveis independentes da biomassa, coeficientes angulares e interceptos do ajuste do modelo de covariância para a CRA dos biocarvões pirolisados a 400 e 700°C.

Variável independente	Unidade	400°C	700°C
		Coeficiente Angular	
C total	g kg ⁻¹	-0,1885	-0,0432
N total	g kg ⁻¹	1,7248	1,0169
C/N total	g kg ⁻¹	0,4807	0,0804
N kjeldahl	g kg ⁻¹	-1,1867	-1,1867
CTC/C total	mmolc g ⁻¹	-78,17	9,63
CTC	mmolc kg ⁻¹	0,1159	-0,1472
Intercepto		101,7	101,7

As variáveis independentes de caracterização das biomassas para estimar a CRA em biocarvões que identificadas como significativas foram: C total, N total, C/N total, N kjeldahl, CTC/C total e CTC.

De acordo com a tabela 10, identificou-se grande diferenciação da relação CTC/C total bem como da CTC, quanto à temperaturas de pirólise.

Para verificar a precisão dos modelos apresentados na Tabela 10 foram testadas correlações estatísticas entre a CRA determinada e a CRA estimada pelos modelos (Figura 13).

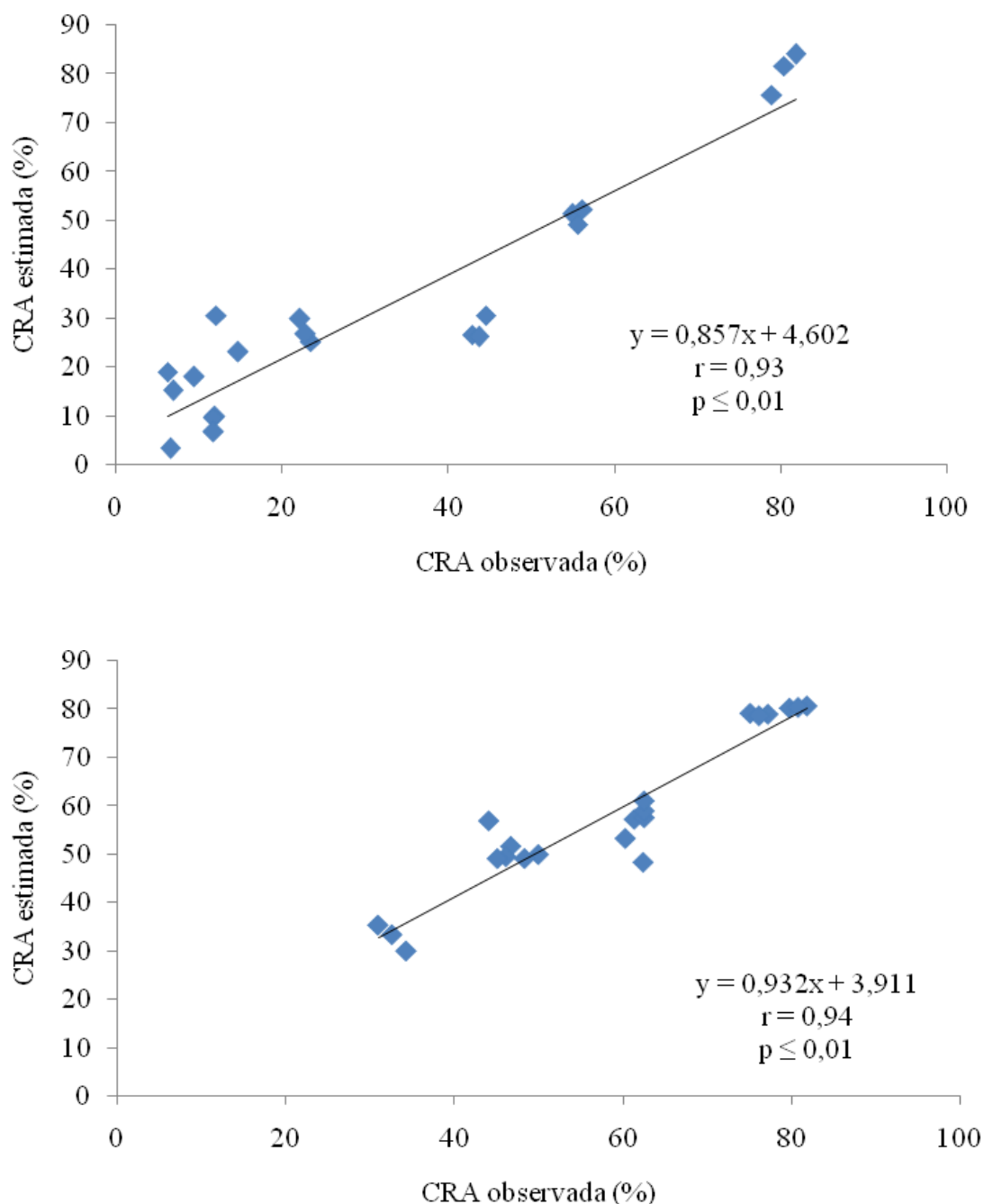


Figura 13 – Correlações estatísticas entre os valores estimados e valores observados de CRA total em biocarvões pirolisados a 400°C (a) e a 700°C (b).

Para a CRA foi possível identificar que apesar do ajuste, de ambos os modelos, ter sido bom, o erro residual foi elevado. Isso faz com que haja superestimação dos valores, o que pode não ser um bom indicador na estimativa dos resultados.

4.8 A degradação das biomassas e dos biocarvões

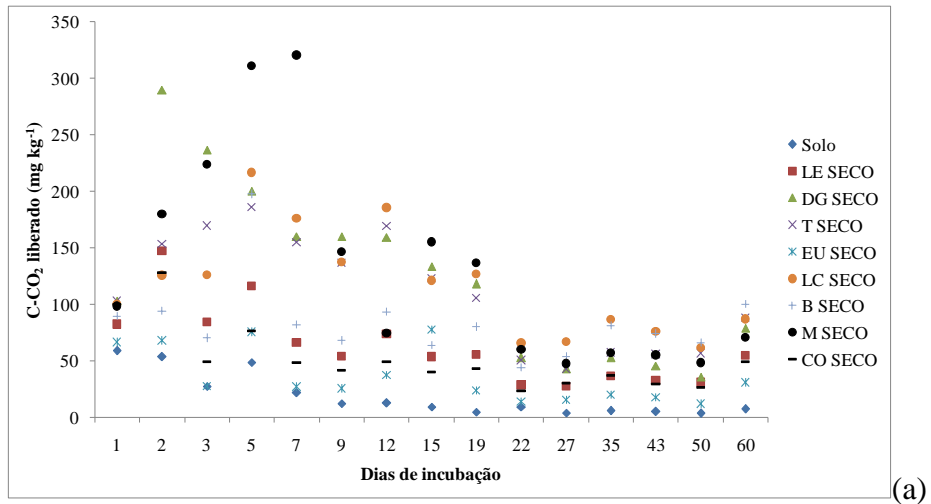
A liberação de C-CO₂, durante 60 dias de incubação, de amostras de solo com oito biomassas revelou diferenças marcantes no processo de mineralização do C presente (Figura 14a). Dentre as biomassas estudadas, EU e CO apresentaram os menores valores de C-CO₂ liberado, somente superando o controle. DG, M, LC e T foram as biomassas que apresentaram os maiores valores de C-CO₂ liberado, com picos nos primeiros 20 dias de incubação.

Diferenças na degradação dos materiais são, muitas vezes, relacionadas com a relação C/N dos materiais e/ou com algum processo de estabilização parcial do material orgânico. A menor liberação de C-CO₂ no tratamento com EU é provavelmente em função da relação C/N superior a 200. Sabe-se que materiais orgânicos com relação C/N inferiores a 25 e 30/1 apresentam maior velocidade de mineralização, uma vez que não há limitação em N para o metabolismo microbiano (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006). Exceção a esta regra refere-se à biomassas ou resíduos orgânicos que passaram por algum processo de estabilização parcial da matéria orgânica, como é o caso do processo de compostagem. Nesse caso, valores de relação C/N próximos a 10/1 – 15/1 não indicam rápida degradação após aplicação no solo (LEVI-MINZI et al., 1986; BERNAL et al., 1998), mas sim predominância de compostos mais estáveis, que foram trabalhados pela comunidade microbiana e refletem valores de C/N semelhantes a média entre fungos e bactérias presentes.

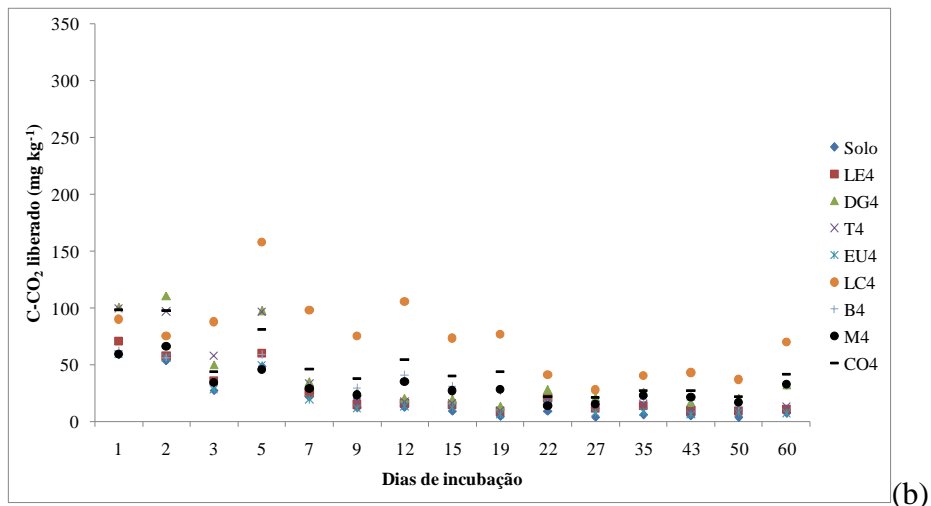
Quando os biocarvões foram adicionados ao solo, a liberação de C-CO₂ em comparação com as respectivas biomassas originais foi bastante reduzida (Figuras 14b e 14c), indicando que frações de material orgânico potencialmente mineralizável são drasticamente reduzidas no processo. Mesmo assim, maiores valores de C-CO₂ foram observados nos primeiros 20 dias de incubação.

É importante destacar que independentemente da temperatura de pirólise ou da biomassa, não houve restrição dos biocarvões à atividade microbiana edáfica durante o período avaliado. Essa observação é fundamental quando se discute o biocarvão como

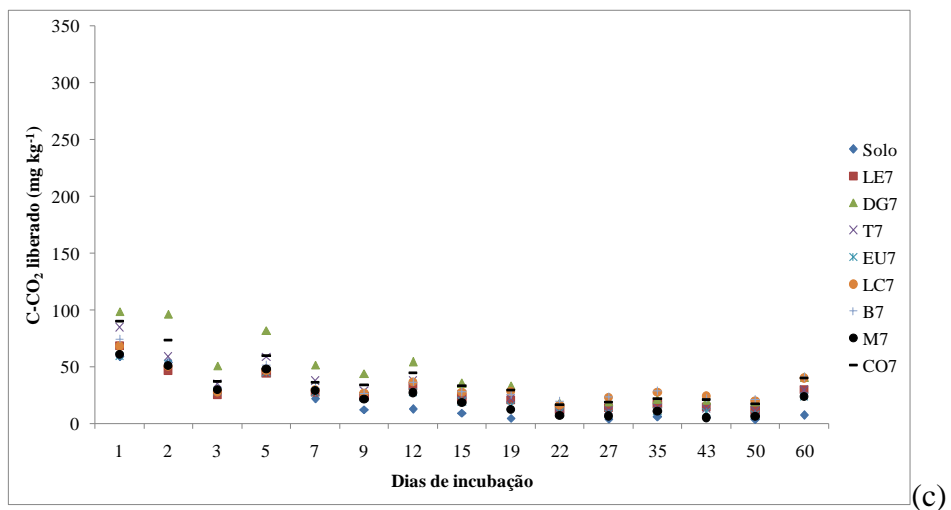
alternativa para seqüestro de C no solo e, conseqüentemente, como medida mitigadora do aquecimento global.



(a)



(b)



(c)

Figura 14 – Fluxos de carbono emitido na forma de CO₂ (C-CO₂) a partir de amostra de solo e solo misturado com biomassas (a) ou biocarvões pirolisados a 400 °C (b) e 700 °C (c). Biomassas e biocarvões: LE – lodo de esgoto; DG – dejetos de galinha, T – torta de filtro; EU – serragem de eucalipto; LC – lodo de curtume; B – borra de café; M – micélio fúngico; e CO – lodo de esgoto compostado.

Com os valores acumulados de C-CO₂ no tempo foram feitos ajustes à modelo de cinética química de primeira ordem para obtenção do C potencialmente mineralizável (C₀) e, posteriormente, foi calculada a taxa de mineralização do C presente nos materiais. Os valores de C₀ são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de carbono potencialmente mineralizável (C₀) obtidos em 60 dias de incubação de misturas de oito biomassas e respectivos biocarvões com amostras de solo em dose equivalente de C igual a 5000 mg kg⁻¹.

	Biomassa ⁽¹⁾		Biocarvão 400°C		Biocarvão 700°C	
	----- mg kg ⁻¹ de C -----					
LC ⁽²⁾	1886 ± 66	dC	1020 ± 7	dB	435 ± 28	abA
M	1888 ± 24	deB	418 ± 11	aA	319 ± 8	a A
T	1643 ± 58	dC	691 ± 76	bcB	432 ± 10	abA
EU	497 ± 39	aA	417 ± 16	aA	327 ± 16	a A
B	1142 ± 42	cB	441 ± 22	aA	460 ± 65	abA
DG	1962 ± 57	eC	849 ± 122	cdB	616 ± 9	b A
LE	779 ± 48	bB	532 ± 23	abA	362 ± 38	a A
CO	686 ± 20	abA	632 ± 17	abA	509 ± 20	abA

⁽¹⁾ C₀ do controle (somente solo) = 378 ± 11 mg kg⁻¹ de C.

⁽²⁾ LC – lodo de curtume; M – micélio; T – torta de filtro de cana-de-açúcar; EU – serragem de eucalipto; B – borra de café; DG – dejetos de galinha; LE – lodo de esgoto; CO – lodo de esgoto compostado.

De modo geral, o processo de pirólise aumenta o grau de estabilidade do C após aplicação no solo, o que pode ser comprovado pelos menores valores de C₀ dos biocarvões em relação à biomassa original (Tabela 11). Também é possível observar que a 700 °C houve redução adicional da fração mineralizável em relação a temperatura de 400 °C para três dos quatro biocarvões provenientes de biomassas cujos valores de C₀ superaram 1500 mg kg⁻¹.

Outra observação importante refere-se à menor diferenciação entre as fontes de C com relação a pirólise, ou seja, o material pirolisado tendeu a ser mais homogêneo quanto a fração mineralizável de C, inclusive com o aumento da temperatura empregada no processo.

Descontando-se o valor médio de C_0 do solo controle ($378 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$ de C) daqueles apresentados na Tabela 11, foram obtidos os valores de C mineralizável das biomassas ou dos biocarvões (Tabela 12).

Tabela 12 – Valores de carbono potencialmente mineralizável (C_0) das biomassas e respectivos biocarvões.

	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
	----- mg kg ⁻¹ de C -----		
LC⁽¹⁾	1508 dC	642 dB	57 abA
M	1510 deB	40 aA	-59 aA
T	1265 dC	313 bcB	54 abA
EU	119 aA	39 aA	-51 aA
B	764 cB	63 aA	82 abA
DG	1584 eC	471 cdB	238 bA
LE	401 bC	154 abA	-16 aA
CO	308 abB	254 abA	131 abA

⁽¹⁾ LC – lodo de curtume; M – micélio; T – torta de filtro de cana-de-açúcar; EU – serragem de eucalipto; B – borra de café; DG – dejetos de galinha; LE – lodo de esgoto; CO – lodo de esgoto compostado.

A redução do carbono potencialmente mineralizável das biomassas pirolisadas a 400 °C, comparativamente aos valores originais das biomassas, variou de 18% (CO) a 97% (M); enquanto para a temperatura de pirólise de 700 °C esses valores ficaram entre 57% do CO e 100% para M, EU e LE. Independentemente da fração mineralizável inicial das biomassas, a pirólise reduziu tal compartimento e isso significa que o C adicionado ao solo via biocarvão tende a permanecer por mais tempo no meio, o que concorda com resultados da literatura (SONG; GUO, 2012).

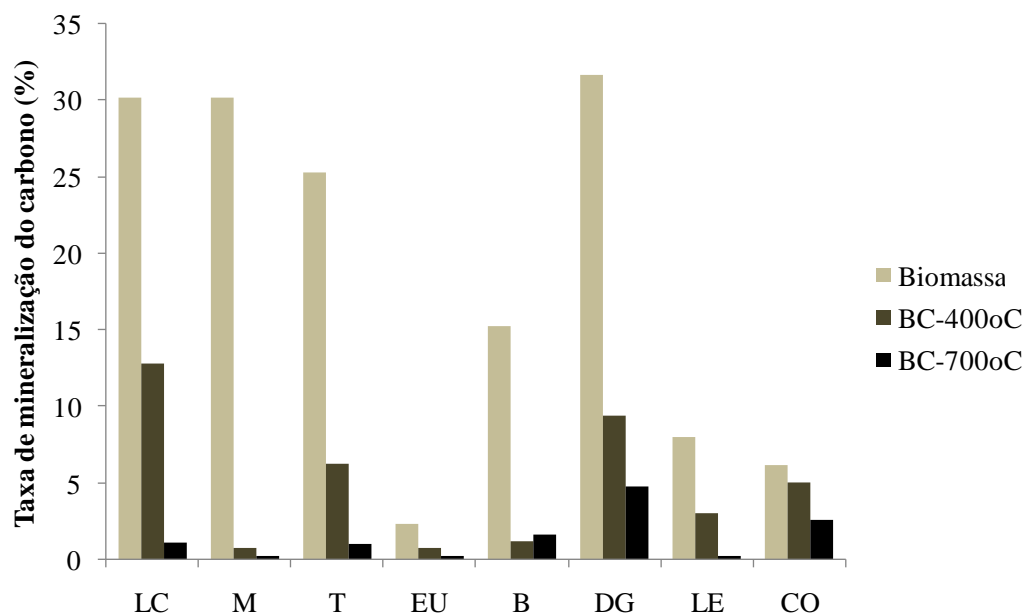
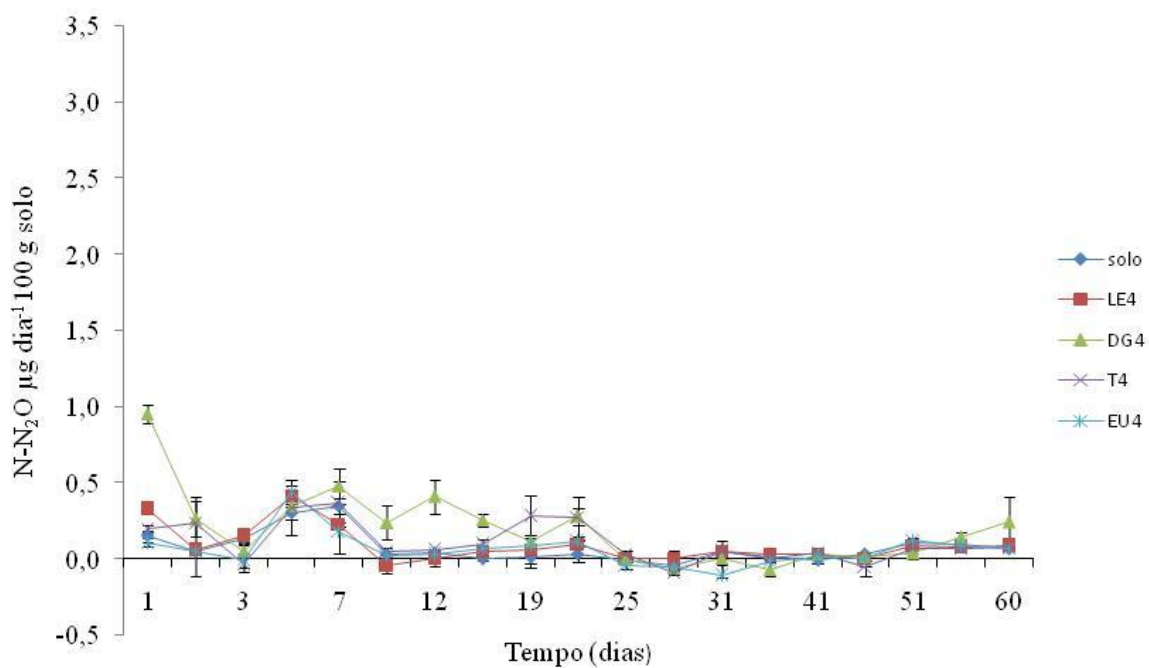


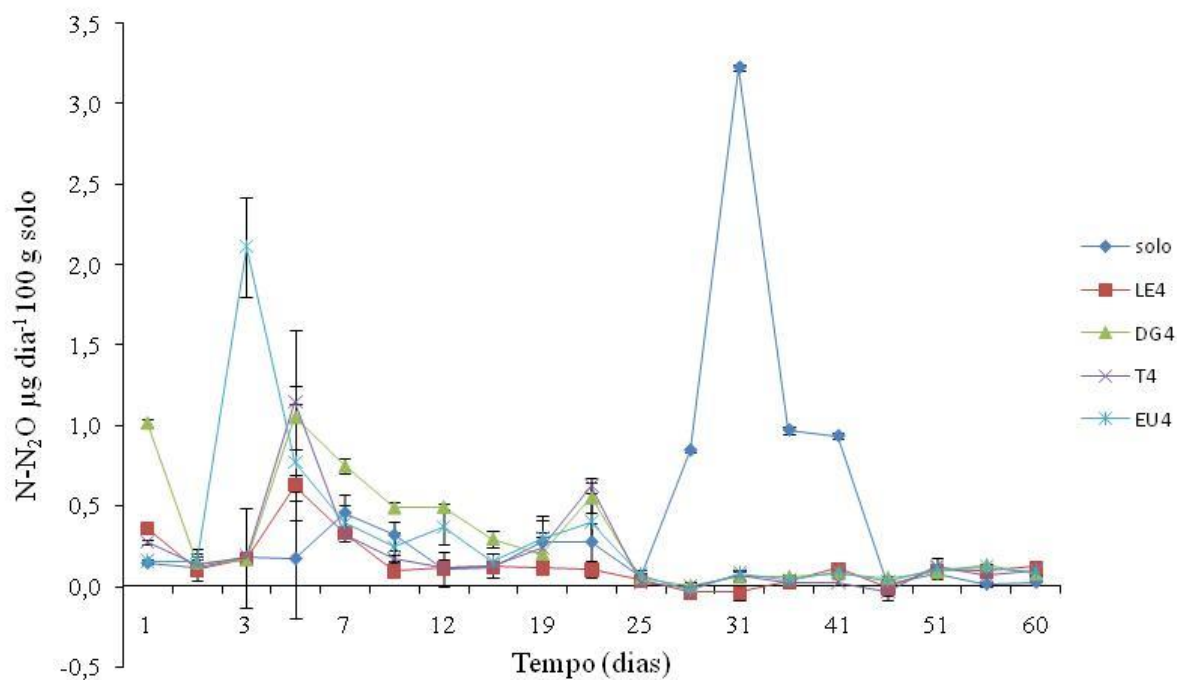
Figura 15 – Taxa de mineralização do carbono das biomassas e biocarvões pirolisados a 400 e 700°C.

4.9 Potencial de mitigação das emissões de N₂O a partir de fertilizante mineral nitrogenado

Os fluxos de N-N₂O a partir do solo tratado com os biocarvões, e com ou sem fertilizante nitrogenado mineral, variaram durante o período de incubação, conforme apresentado na Figura 15.



(a)



(b)

Figura 16 – Fluxos de N-N₂O a partir de solo incubado com adição de biocarvões (pirolisados a 400°C) de LE - lodo de esgoto, DG - dejetos de galinha, T - torta de filtro e EU - serragem de eucalipto (a); e com adição dos biocarvões e fertilizante mineral nitrogenado (b), em dose equivalente a 280 kg ha⁻¹.

Nos tratamentos sem aplicação de fonte mineral de N (Figura 16a), os fluxos variaram entre $-0,1138 \pm 0,07$ e $0,9534 \pm 0,06 \mu\text{g dia}^{-1} 100 \text{ g}^{-1}$ de solo, com picos de emissão mais concentrados na primeira metade do período de incubação. Nesse mesmo período, o tratamento com biocarvão de DG destacou-se dos demais, com fluxos superiores em cerca de duas vezes.

Com a aplicação de fonte mineral de N (Figura 16b), os fluxos de N_2O foram aumentados em relação ao solo ou solo + biocarvão (Figura 16b). Apesar disso, a dinâmica de emissão do N- N_2O no solo com os biocarvões e fertilizante nitrogenado foi semelhante ao verificado nos tratamentos sem a fonte mineral de N, ou seja, houve predominância dos picos de emissão durante a primeira metade do período de incubação, com valores próximos a zero a partir do 25º dia (Figura 16b). Exceção foi o tratamento solo + fertilizante nitrogenado, cujos picos de emissão ocorreram na segunda metade do período de incubação (Figura 16b).

Pela análise dos fluxos de N- N_2O , torna-se evidente que a fonte nitrogenada (nitrato de amônio) apresentou efeito diferenciado no estímulo às emissões do referido gás quando da presença ou não dos biocarvões e, parte dessa diferença, pode estar relacionada com a capacidade de retenção de cátions pelo biocarvão (LEHMANN *et al.*, 2006). Considerando-se que o N_2O é também produzido no processo de nitrificação, a retenção de NH_4^+ pelo biocarvão reduziria as concentrações dessa espécie química na solução do solo e, conseqüentemente, os fluxos de N_2O pelo processo de nitrificação seriam restritos. No caso do solo que recebeu a adubação nitrogenada mineral, mas sem biocarvão, o NH_4^+ estaria disponível aos microrganismos para a nitrificação e o acúmulo de NO_3^- pode ter sido responsável pelos picos de emissão de N_2O na segunda metade do período de incubação, nesse caso pelo processo de desnitrificação. Apesar de a desnitrificação ser um processo anaeróbico, sua ocorrência sob condição geral de presença de O_2 no meio é explicada pela formação de microsítios com baixa pressão de O_2 , que favorecem a ocorrência concomitante da nitrificação e da desnitrificação (KHALIL *et al.*, 2004).

A emissão de N- N_2O acumulada em 60 dias de incubação não diferiu em função da aplicação ou não dos biocarvões, na ausência de fertilização mineral nitrogenada (Figura 17). Como os biocarvões não são fonte de N (ver item 4.5), bem como a fração de C mineralizável desses materiais também é relativamente baixa (ver item 4.7), tal resultado é esperado.

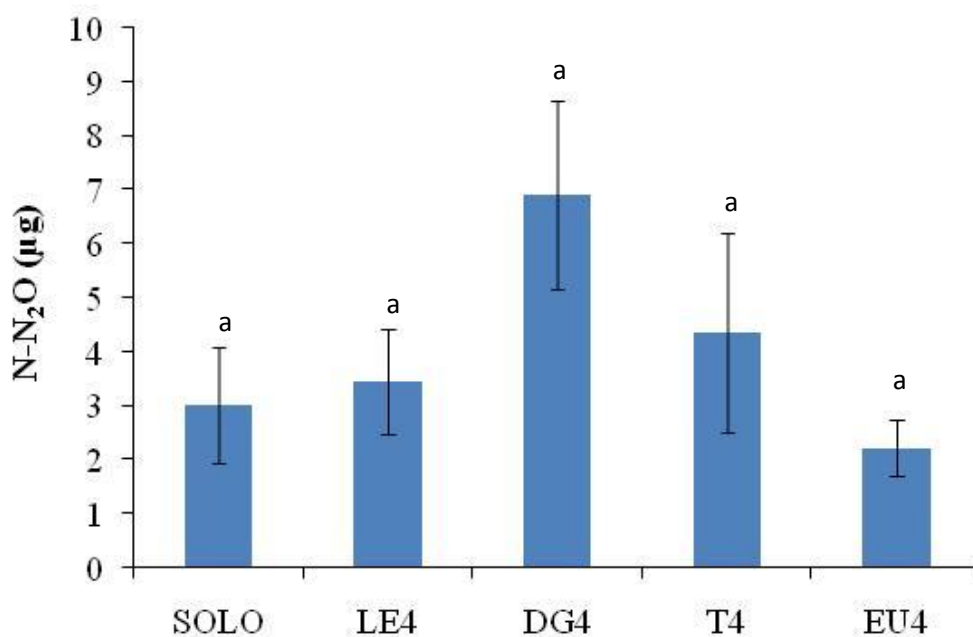


Figura 17 – Emissão média acumulada de N-N₂O a partir de 100g do solo controle e do solo com adição de biocarvões (LE - lodo de esgoto; DG - dejetos de galinha; T - torta de filtro; e EU - serragem de eucalipto). – legenda da figura falta 100 g de solo-1

Para os tratamentos com aplicação de N mineral, a emissão acumulada de N-N₂O do solo com os biocarvões de LE, T e DG foi, em média, $8,39 \pm 0,99 \mu\text{g N-N}_2\text{O}$ e diferiu da emissão do solo, cujo valor foi de $30,35 \pm 11,13 \mu\text{g N-N}_2\text{O}$ (Figura 17). Dessa forma, considerando o uso da fonte nitrogenada mineral, os biocarvões de LE, T e DG reduziram a emissão de N-NO₂ em relação ao solo em 72%, em média.

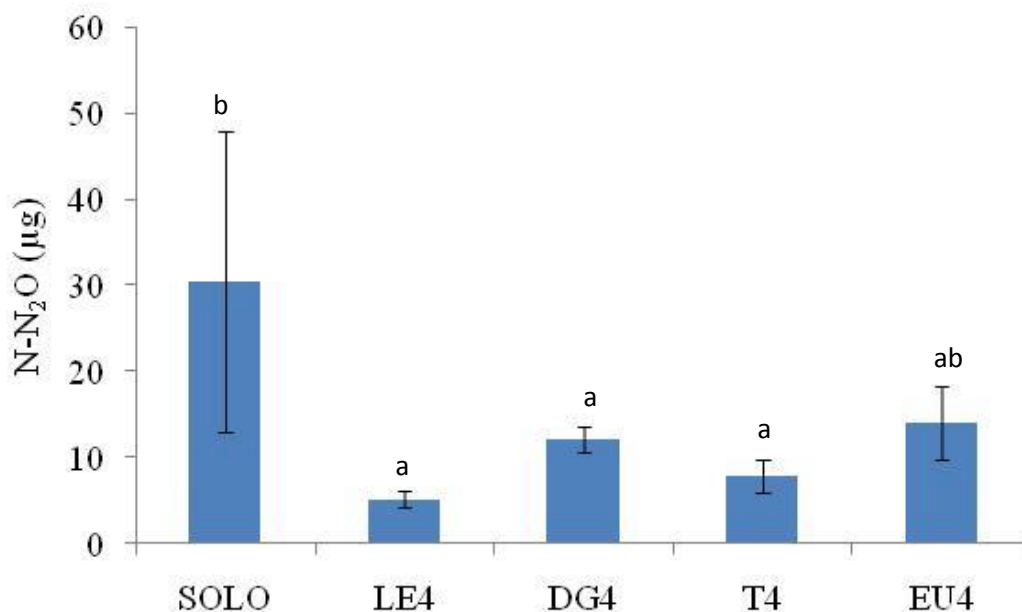


Figura 18 – Emissão média acumulada de N-N₂O a partir do solo controle e do solo com adição de biocarvões (LE - lodo de esgoto; DG - dejetos de galinha; T - torta de filtro; e EU - serragem de eucalipto), na presença de adubação nitrogenada mineral.

No caso do biocarvão de EU aplicado ao solo com fertilização nitrogenada mineral, a emissão acumulada de N-N₂O não se diferenciou dos demais tratamentos (Figura 18). De forma geral, a aplicação de biocarvão no solo não proporcionou aumento das emissões de N-N₂O, mas reduziu as emissões a partir da fonte nitrogenada mineral, o que concorda com resultados reportados na literatura (TAGHIZADEH-TOOSI et al., 2010; ZHANG et al., 2010; ZHENG; STEWART; COTRUFO, 2012). Sob condições de campo, resultados semelhantes aos aqui apresentados também foram obtidos, como no trabalho de Zhang *et al.* (2010), em que foi avaliada a influência de biocarvão de palha de trigo na emissão de N₂O na cultura do arroz adubada com 300 kg ha⁻¹ de N na forma de uréia.

Uma das formas para expressar o N-N₂O emitido a partir da fonte nitrogenada aplicada ao solo é por meio do fator de emissão. Tal fator é utilizado em estimativas para diversas finalidades no contexto de mudanças climáticas globais e balanços de GEE, sendo que o IPCC (IPCC, 2006) recomenda o valor de 1%, independentemente da fonte nitrogenada utilizada, tipo de solo, cultura agrícola, etc.

O fator de emissão do N aplicado via nitrato de amônio ao solo sem a adição de biocarvão foi igual a 0,2%, ou seja, isso equivale a dizer que 0,2 kg de N-N₂O são emitidos a

cada 100 kg de N aplicado. Percebe-se, portanto, que o fator de emissão obtido é inferior ao 1% citado pelo IPCC.

Nos tratamentos com biocarvão, o fator de emissão do N do fertilizante variou entre 0,01 e 0,08%, com destaque para os biocarvões T e LE que proporcionaram o menor valor (Figura 19).

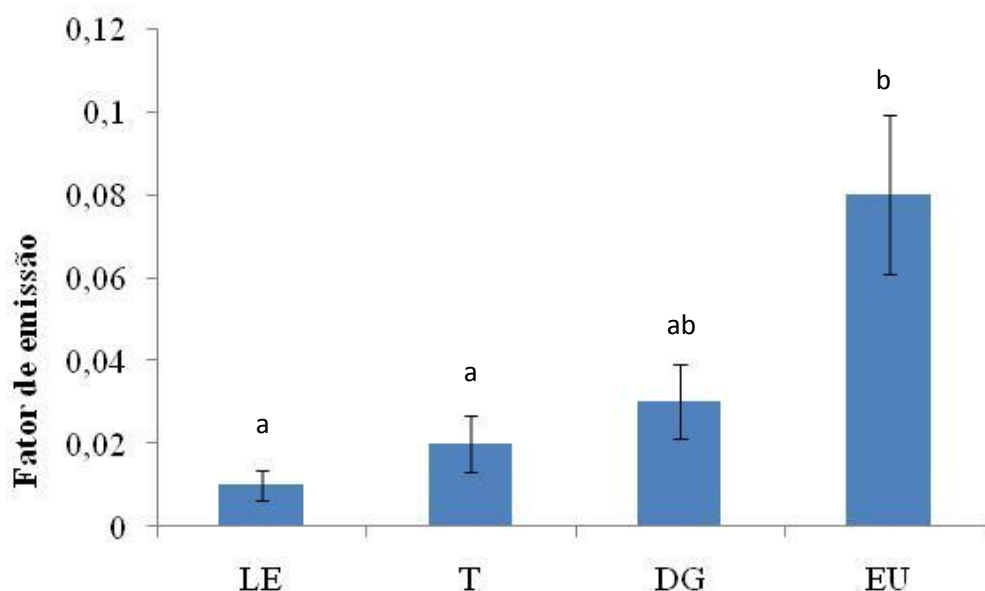


Figura 19 – Fator de emissão de N-N₂O a partir de nitrato de amônio aplicado ao solo em dose equivalente a 280 kg ha⁻¹ de N e na presença de biocarvões de LE - lodo de esgoto; DG - dejetos de galinha; T - torta de filtro; e EU - serragem de eucalipto.

Independentemente do biocarvão testado, o fator de emissão do N do fertilizante mineral foi reduzido de 2,5 a 20 vezes em 60 dias de avaliação, o que confirma esse tipo de material como opção para mitigação do efeito estufa, pois além de representar forma recalcitrante de C no solo (seqüestro de carbono), reduz a emissão de N₂O.

A menor emissão de N₂O nos tratamentos com biocarvão poderia ser creditada a algum efeito adverso causado à microbiota edáfica, porém correlacionando-se as emissões acumuladas de N-N₂O e C-CO₂ (p = 0,0009), observa-se que isso não foi verdadeiro (Figura 20).

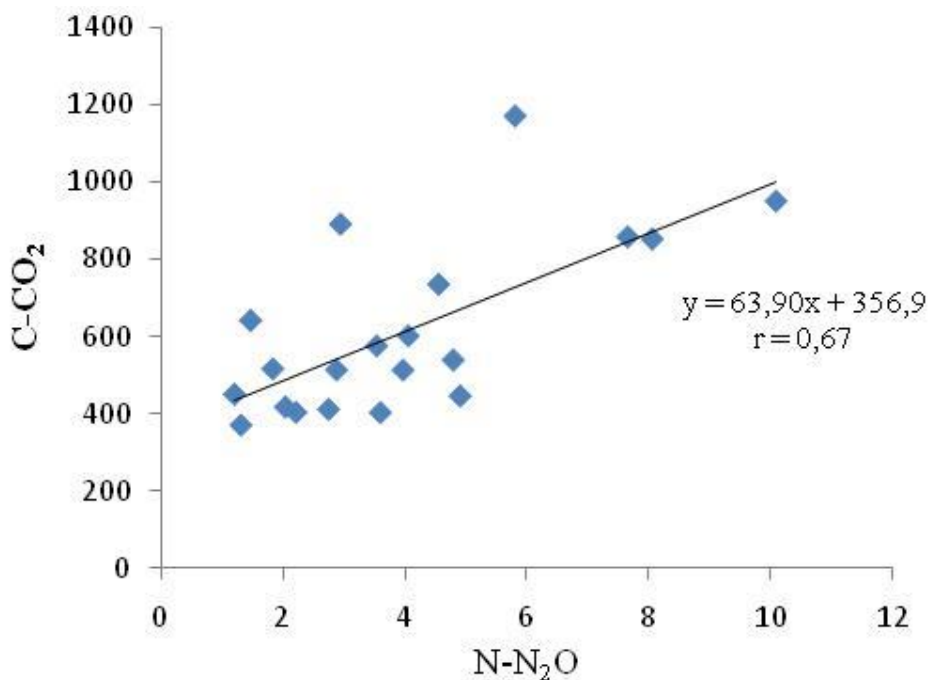


Figura 20 – Correlação entre as emissões acumuladas de N-N₂O e C-CO₂ nos tratamentos com adição de biocarvão, porém sem uso de fonte mineral nitrogenada.

A Figura 20 evidencia também que para cada 1 µg de N-N₂O emitido, 64 mg de C-CO₂ são liberados, o que sugere certa dependência na emissão do óxido nitroso em função da degradação aeróbia de frações da matéria orgânica do solo ou remanescente do biocarvão. De fato, considerando que esta correlação somente ocorreu para os tratamentos sem adição de fonte nitrogenada mineral, os fluxos de N₂O seriam realmente regulados pelo NO₃⁻ presente, pois o processo de nitrificação gera N₂O e a desnitrificação é parcialmente determinada pela concentração de NO₃⁻ no meio.

Por fim, a eficiência de redução de emissão do fertilizante mineral nos tratamentos com biocarvão também foi calculada, sendo que o biocarvão de LE foi o mais eficiente em reduzir as emissões de N-N₂O em relação ao solo fertilizado com N (83%), seguido de T (74%), DG (60%) e EU (54%).

Os fatores responsáveis pela redução das emissões de N₂O a partir de fertilizante mineral nitrogenado devido à adição de biocarvão no solo ainda não são completamente compreendidos, porém, algumas hipóteses são levantadas. O aumento do pH provocado pela adição do biocarvão pode provocar mudanças nas taxas de desnitrificação, favorecendo a atividade dos microrganismos responsáveis por esse processo (YANAI et al., 2007) ou mesmo inibir a atividade das enzimas responsáveis pela redução do N₂O a N₂ (ZWIETEN et al., 2010).

A alta porosidade dos biocarvões também é relacionada com um ambiente favorável para o desenvolvimento da comunidade microbiana, que pode alterar o ciclo do N (LEHMANN et al., 2011). Os poros também servem de local para absorção de gases (ex: NH_3), sendo responsáveis pela redução de até 50% das emissões de N_2O partir de urina de bovinos (TAGHIZADEH-TOOSI et al., 2010). Ainda relacionada a porosidade dos biocarvões, a retenção de água pode ser aumentada pela aplicação desses materiais ao solo, resultando em trocas na disponibilidade de oxigênio, o que influencia diretamente os processos de nitrificação e desnitrificação (DOWNIE et al., 2006).

Conforme citado anteriormente, a capacidade de troca de cátions dos biocarvões é outro fator potencialmente relacionado com a emissão de N_2O , uma vez que a retenção de NH_4^+ provoca a redução na nitrificação e menores concentrações de NO_3^- suscetíveis à desnitrificação (LEHMANN et al., 2006).

5. CONCLUSÕES

a. Apenas o teor total de N e/ou a relação C:N dos biocarvões não foi suficiente para determinar o potencial de fornecimento desse elemento. Biocarvões pirolisados a temperaturas mais baixas tem maior potencial de disponibilização de N porém, esta é altamente dependente do tipo de matéria-prima utilizada para sua obtenção.

b. Todos os biocarvões testados apresentaram potencial como fonte de P (em média, 40% de P disponível) e a disponibilidade não foi dependente da temperatura de pirólise e do tipo de matéria-prima utilizada.

c. A temperatura de pirólise mais elevada provocou maior capacidade de retenção de água nos biocarvões, porém a capacidade de troca de cátions destes foi mais baixa, o que representa uma barreira quanto ao registro do produto como condicionador de solo.

d. O potencial de mitigação de N_2O a partir de fonte nitrogenada foi dependente da matéria-prima utilizada para obtenção dos biocarvões. Porém, dos quatro biocarvões testados, pirolisados a 400°C , apenas o biocarvão de serragem de eucalipto não reduziu as emissões de

N₂O quando adicionado no solo, o que evidencia o potencial desse material em reduzir as emissões provenientes da adição de fonte mineral nitrogenada.

e. A degradação do carbono na forma de C-CO₂ foi menor em todos os biocarvões testados, com relação à biomassa original e os biocarvões pirolisados na temperatura mais alta (700°C) foram mais recalcitrantes, o que confirma maior potencial de seqüestro de carbono.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABREU, M.F.; ABREU, C.A. & ANDRADE, J.C. Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, ferro, manganês, zinco, níquel, cádmio, cromo e chumbo em ácido nítrico usando métodos de US-EPA. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A., eds. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. p.151-161.

ABREU JUNIOR, C.H.; BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J.C. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. *Tópicos Ciência do Solo*, 4:391-470, 2005.

ALMENDROS, G., KNICKER, H., GONZÁLEZ-VILA, F.J. Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state ^{13}C - and ^{15}N -nmr spectroscopy. **Organic Geochemistry** v. 34, p. 1559–1568, 2003.

AMELOOT, N., STEVEN, S., DAS, K. C., KANAGARATNAM, J., STEFAAN DE, N. Biochar amendment to soils with contrasting organic matter level: effects on N mineralization and biological soil properties. *Global Change Biology Bioenergy*, p. n/a–n/a, 2013.

AMLINGER, F. et al. Nitrogen in biowaste and yard waste compost: dynamics of mobilisation and availability: a review. **European Journal of Soil Biology**, Wageningen, v. 39, p. 107-116, 2003.

AMONETTE JE, JOSEPH S. Characteristics of biochar: microchemical properties. Chapter 3. In: Lehmann J, Joseph S (eds) *Biochar for environmental management science and technology*. Earthscan, London, p. 33–52, 2009.

AQUINO NETO, V. Avaliação do aproveitamento agrícola de lodos de curtume. 1998. 111 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – USP/ESALQ, Piracicaba-SP.

AUGUSTO, K.V.Z. 2007. Caracterização quantitativa e qualitativa dos resíduos em sistemas de produção de ovos: compostagem e biodigestão anaeróbia. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 131p.

ASAI, H. et al. Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos. **Field Crops Research**, v. 111, n. 1-2, p. 81–84, 2009.

ATKINSON, C. J., FITZGERALD, J. D., HIPPS, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant and Soil**, v. 337, n. 1-2, p. 1–18, 2010.

BALDOCK, J.A., SMERNIK, R.J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. **Organic Geochemistry** v. 33, p. 1093–1109, 2002.

BAMMINGER, C., MARSCHNER, B., JÜSCHKE, E. An incubation study on the stability and biological effects of pyrogenic and hydrothermal biochar in two soils. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 72–82, 4 jan. 2014.

BEAUCLAIR, E. G. F.; OTAVIANO, J. A.; MALFATO, C.A.. Condicionador orgânico de solo no incremento da produtividade da cana. **Idea News**, Ribeirão Preto, SP, 2007, 30 p.

BEESELEY, L. et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental pollution* (Barking, Essex: 1987), v. 159, n. 12, p. 3269–3282, 2011.

BEESELEY, L.; MARMIROLI, M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental pollution* (Barking, Essex: 1987), v. 159, n. 2, p. 474–480, 2011.

BERNARDI, A.C.C.; MENDONÇA, F.C.; HAIM, P.G.; WERNECK, C.G.; MONTE, M.B. Disponibilidade de água e produção de arroz em função de doses de concentrado zeolítico. **Irriga**, Botucatu, v. 14, n. 2, p. 123-134, 2009.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. A disposição de Lodo de Esgoto em solo agrícola. In: *Lodo de Esgoto: Impactos ambientais na agricultura*. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente. 2006. 347p.

BIEDERMAN, L. A.; HARPOLE, W. S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 202–214, 2013.

BOEIRA, R.C.; LIGO, M.A.V.; DYNIA, J.F. Mineralização de nitrogênio em solo tropical tratados com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 1639-1647, 2002.

BRADY, N.C. & Weil, R.R. *The Nature and Properties of Soils*. Macmillan, New York, 1984.

BRASIL, INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA Nº 17, DE 21 DE MAIO 2007.

BRENNAN, J.K.; BANDOSZ, T.J.; THOMSON, K.T.; GUBBINS, K.E. Water in porous carbon. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 187-188, p. 539–568, 2001.

BREMNER, J.M.; KEENEY, D.R. Exchangeable ammonium, nitrate and nitrite by steam-distillation methods. In: BLACK, C.A. (Ed.). *Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties*. Madison: American Society of Agronomy; Soil Science Society of America, p. 1191-1206, 1965.

BREMNER, J.M. Sources of nitrous oxide in soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 49, n. 1/3, p. 7-16, 1997.

BREWER, C. E. et al. Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties. **BioEnergy Research**, v. 4, n. 4, p. 312–323, 2011.

BRUUN, E. W. et al. Application of biochar to soil and N₂O emissions: potential effects of blending fast-pyrolysis biochar with anaerobically digested slurry. **European Journal of Soil Science**, v. 62, n. 4, p. 581–589, 2011.

BRUNN, E.W., AMBUS, P., EGSGAARD, H., HAUGGAARD-NIELSEN, H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology and Biochemistry** v. 46, p. 73–79, 2012.

BUENO, J.R.P.; BERTON, R.S.; SILVEIRA, A.P.D.; CHIBA, M.K.; ANDRADE, C.A.; DE MARIA, I.C. Chemical and microbiological attributes of an oxisol treated with successive applications of sewage sludge. **R. Bras. Ci. Solo**, v.35, n.4, p.1461-1470, 2011.

CAMARGO, O.A., MONIZ, A.C., JORGE, J.A., VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Ed.rev.atual. Campinas: Instituto Agronômico, 2009. 77p. (IAC. Boletim técnico, 106).

CANTARELLA, H. Nitrogênio. p. 375-470. In: Novais, R. F., ALVAREZ, V. H. V., BARROS, N. F., FONTES, R. L. F., CANTARUTTI, R. B., NEVES, J. C. L. (Ed.) Fertilidade do solo. Viçosa, Sociedade Brasileira Ciência do Solo. 2007. 1017 p.

CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource technology**, v. 107, p. 419–428, 2012.

CARNEIRO, W.J.O.; SILVA, C.A.; MUNIZ, J.A., SAVIAN, T.V. Mineralização de nitrogênio em latossolos adubados com resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 715-725, 2013.

CASTALDI, S. et al. Impact of biochar application to a Mediterranean wheat crop on soil microbial activity and greenhouse gas fluxes. **Chemosphere**, v. 85, n. 9, p. 1464–1471, 2011.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação (Norma P4.230), São Paulo, 1999, 32p.

CHAN K. Y, V. Z. L., MESZAROS I., DOWNIE A., JOSEPH S. Using poultry litter biochars as soil amendments. **Australian Journal of Soil Research**, v. 46, p. 437–444, 2008.

CHAN K.Y, Xu Z. Biochar: nutrient properties and their enhancement. Chapter 5. In: Lehmann J, Joseph S (eds) Biochar for environmental management science and technology. Earthscan, London, p. 67–84, 2009.

CHAVES L. H. G.; TITO G. A.; CHAVES I. B.; LUNA J. G. & SILVA P. C. M. Propriedades químicas do solo aluvial da Ilha de Assunção – Cabrobó (Pernambuco). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 431-437, Viçosa. maio/jun. 2004.

CHENG, C. H., LEHMANN, J., THIES, J. E., BURTON, S.D. & ENGELHARD, M. H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes, **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 1477–1488, 2006.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos para uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. 32p.

COSCIONE, A.R.; ANDRADE, C.A. Protocolos para a avaliação dinâmica de resíduos orgânicos no solo. In: ANDRADE, J.C.; ABREU, M.F. Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais. Campinas: Instituto Agronômico, 2006. p. 159-177.

CLOUGH, T. J.; CONDRON, L. M. Biochar and the Nitrogen Cycle: Introduction. *Journal of Environment Quality*, v. 39, n. 4, p. 1218, 2010.

CLASS, I. C.; MAIA, R. A. M. Manual básico de resíduos industriais de curtume. Porto Alegre: SENAI Rio Grande do Sul, 1994. 664 p.

CROMBIE, K. et al. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 122–131, 2013.

CROSS, A., SOHI, S. P. A method for screening the relative long-term stability of biochar. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 215–220, 2013.

CUI, H.-J. et al. Enhancing phosphorus availability in phosphorus-fertilized zones by reducing phosphate adsorbed on ferrihydrite using rice straw-derived biochar. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 7, p. 1135–1141, 2011.

DELUCA, T. H. et al. Wildfire-Produced Charcoal Directly Influences Nitrogen Cycling in Ponderosa Pine Forests. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 2, p. 448, 2006.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 243–248, 2004.

DEMPSTER, D. N. et al. Decreased soil microbial biomass and nitrogen mineralisation with Eucalyptus biochar addition to a coarse textured soil. **Plant and Soil**, v. 354, n. 1-2, p. 311–324, 2011.

DEL GROSSO, S., OGLE S. M., PARTON W. J., and BREIDT F. J. Estimating uncertainty in N₂O emissions from U.S. cropland soils. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 24, p.1009, 2010.

DENMAN, K. L., BRASSEUR G., CHIDTHAISONG A., P. CIAIS P., P. M. COX P. M., DICKINSON R. E., HAUGLUSTAINE D., HEIENZE C., HOLLAND E., JACOB D., LOHMANN U., RAMACHANDRAN S., SILVA DIAS P. L., WOFYSY S. C., and ZHANG X. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. p. 499–587. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Avery, M. Tignor, and H. L.

Miller (eds.). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

DOWNIE, A., CROSKY, A., MUNROE, P. Chapter 2: Physical Properties of Biochar In: Lehmann, J. and Joseph, S. (Eds), *Biochar for environmental management*, Earthscan, London, 2009.

EL-SAIED, H.; WALEY, A.I.; BASTA, A.H.; EL-HADIO. High water absorbents from lignocelluloses II. Novel soil conditioners for Sandy soil from lignocellulosic wastes. **Polymer – Pastic Tchnology and Engineering**, London, v. 43, n. 3, p. 779-795, 2004.

ENDERS, A. et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource technology**, v. 114, p. 644–653, 2012.

FANG, Y. et al. Biochar carbon stability in four contrasting soils. *European Journal of Soil Science*, v. 65, n. 1, p. 60–71, 2014.

FERREIRA, E. S.; ZOTARELLI, E.M.M.; SALVIATI, L. Efeitos da utilização da torta de filtro na produtividade da cana-de-açúcar. SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA AGRONÔMICA. 4., 1988, Piracicaba. **Anais de periódicos ...**Piracicaba: Copersucar, 1988. p.321-331.

GALVEZ, A., SINICCO, T., CAYUELA, M.L., MINGORANCE, M.D., FORNASIER, F., MONDINI, C. Short term effects of bioenergy by-products on soil C and N dynamics, nutrient availability and biochemical properties. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 160, p. 3-14, 2012.

GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J.; MÉNDEZ, A. Thermal analysis of soil amended with sewage sludge and biochar from sewage sludge pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 2, p. 769–775, 2011.

Gaskin, J.W., Speir, A., Morris, L.M., Ogden, L., Harris, K., Lee, D., Das, K.C. (2007) Potential for pyrolysis char to affect soil moisture and nutrient status of loamy sand soil. In: Georgia Water Resources Conference. University of Georgia.

GIACOMINI, S. J. et al. Mineralização do carbono da palha de aveia e dejetos de suínos aplicados na superfície ou incorporados ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2661-2668, 2008.

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

GUNDALE, M. J.; DELUCA, T. H. Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. **Forest Ecology and Management**, v. 231, n. 1-3, p. 86–93, 2006.

GUNDALE, M.J., DELUCA, T.H. Charcoal effects on soil solution chemistry and growth of *Koeleria macranthain* the ponderosa pine/Douglas-fir ecosystem. **Biology and Fertility of Soils**.v. 43, p. 303-311, 2007.

GUNDALE, M.J., SUTHERLAND, S. and DELUCA, T.H. Fire, native species, and soil resource interactions regulate the spatio-temporal invasion pattern of *Bromus tectorum*, *Ecography*, v. 31, p. 201-210, 2008.

HAMER, U., MARSCHNER, B., BRODOWSKI, S., AMELUNG, W. Interactive priming of black carbon and glucose mineralization. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 823–830, 2004.

HOSSAIN, M. K. et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 1, p. 223–228, 2011.

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMERMANN, A.R.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, v. 101, n. 22, p. 8868–8872, 2010.

International Biochar Initiative (IBI) Guidelines (2012) Standardized Product Definition and international.org/sites/default/files/Guidelines_for_Biochar_That_Is_Used_in_Soil_Fial.pdf (acessado em 16 outubro de 2013).

IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change. Greenhouse Gas Inventory Programme. Guidelines for national greenhouse gas inventories. Hayama, Japan: Institute for Global Environmental Strategies, 2006. Disponível em: < <http://www.ipcc-nggi.iges.or.jp/public/2006gl>> Acesso em 28 de fevereiro de 2014.

IPCC. Intergovernment Panel on Climate Change. The physical Science basis: Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernment Panel on Climate Change. Paris, 2007.

KAMMANN, C. I. et al. Influence of biochar on drought tolerance of *Chenopodium quinoa* Willd and on soil–plant relations. **Plant and Soil**, v. 345, n. 1-2, p. 195–210, 2011.

KARAMI, N. et al. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, n. 1-3, p. 41–48, 2011.

KHALIL, K.; MARY, B.; RENAULT, P. Nitrous oxide production by nitrification and denitrification in soil aggregates as affected by O₂ concentration. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 36, n. 4, p. 687-699, 2004.

KLOSS, S., ZEHETNER, F., DELLANTONIO, A., HAMID, R., OTTNER, F., LIEDTKE, V., SCHWANNINGER, M., GERZABEK, M.H., SOJA, G. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, p. 990–1000, 2012.

- KRULL, E.S., BALDOCK J.A., SKJEMSTAD J.O., SMERNIK R. J. Characteristics of biochar: organo-chemical properties. **Science and technology**, p. 53-66, 2009.
- KRULL, E. S., SWANSTON, C. W., SKJEMSTAD, J. O., MCGOWAN, J.A. Importance of charcoal in determining the age and chemistry of organic carbon in surface soils. **Journal of Geophys Research Biogeosciences**, v. 111, (G4), 2006.
- KUZYAKOV Y., SUBBOTINA I., CHEN H., BOGOMOLOVA I., XU X. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 41, p. 210-219, 2009.
- LAIRD, D. A. The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. **Agronomy Journal**, v. 100, p. 178-181, 2008.
- LAIRD, D.; FLEMING, B.Q.; WANG, R.H.; KARLEN, D. et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, n. 3-4, p. 436–442, 2010.
- LATHAM, J.L. Cinética elementar de reação. São Paulo: E.Blücher, 1974. 112p.
- LEHMANN J., GAUNT J., RONDON M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, v. 11, p. 403–427, 2006.
- LEHMANN J., JOSEPH S. Biochar for Environmental Management – Science and Technology. Earthscan, London, 2009. 416p.
- LEHMANN, J., DA SILVA, J., STEINER, C., NEHLS, T., ZECH, W. & GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, v. 249, p. 343–357, 2003.
- LEHMANN, J. et al. Soil Biology & Biochemistry Biochar effects on soil biota e A review. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011.
- LYRA, W. S.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D.; VERAS, G. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais). **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010.
- MAPA-Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 31, de 23 de outubro de 2008. Altera os subitens 3.1.2, 4.1 e 4.1.2, do Anexo à Instrução Normativa DAS nº 17 de 21 de maio de 2007.
- MALAVOLTA, E. ABC da adubação. São Paulo: Ceres, 1979. 292 p.
- MAŠEK, O. et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel*, v. 103, p. 151–155, 2013.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh, University of North Carolina, 1953.

- MELO, L. C. A. et al. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw-derived biochar. **BioResources**. v. 8, p. 4992-5004, 2013.
- MÉNDEZ, A et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. **Chemosphere**, v. 89, n. 11, p. 1354–9, 2012.
- MENGEL, K. Turnover of organic nitrogen in soil and its availability to crops. **Plant Soil**, v. 181, p. 83-93, 1996.
- MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, p. 467- 469, 1998.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Microbiologia e bioquímica do solo. 2 ed. Lavras: Ed. UFLA, 2006. 729p.
- MORALES, M. M. et al. Sorption and desorption of phosphate on biochar and biochar-soil mixtures. **Soil Use and Management**, v. 29, n. 3, p. 306–314, 2013.
- MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma**, v. 163, n. 3-4, p. 247–255, 2011.
- MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar–soil mixtures. **Geoderma**, v. 193-194, p. 122–130, 2013.
- MULVANEY, R. L. Evaluation of nitrogen-15 tracer techniques for direct measurement of denitrification in soil: III. Laboratory studies. **Soil Science Society American Journal**, v. 52, p. 1327-1332, 1988.
- MUNHOZ, R. O.; BERTON, R. S. Disponibilidade de fósforo para o milho em solo que recebeu LE. In: Lodo de Esgoto: Impactos ambientais na agricultura. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente. 2006. p.91-124.
- NACHENIUS, R. W. et al. Biomass Pyrolysis. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2013. v. 42, p. 75–139.
- NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J. Black carbon decomposition under varying water regimes. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 8, p. 846–853, 2009.
- NOLASCO, A.M.; GUERRINI, I.A.; BENEDETTI, V. Uso de resíduos urbanos e industriais como fonte de nutrientes e condicionadores de solos em plantas florestais. In: SIMPÓSIO DE FERTILIZAÇÃO E NUTRIÇÃO FLORESTAL, 1999. Piracicaba. Resumos expandidos. Piracicaba: IPEF – ESALQ/USP, 1999. Publicação apresentada em CD Rom.
- NOVAK, J. M. et al. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal **Plain Soil**. v. 174, n. 2, p. 105–112, 2009.

NOVAK, J.M., BUSSHER, W.J., WATTS, D.W., LAIRD, D.A., AHMEDNA, M.A. & NIANDOU, M.A.S. Short-term CO₂ mineralization after addition of biochar and switchgrass to a Typic Kandudult. **Geoderma**, v. 154, p. 281–288, 2010.

OLIVEIRA, M. D. L. 1991. Avaliação das fezes de galinhas poedeiras e de sua associação com o bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado na alimentação de bovinos. Tese (Doutorado em Produção Animal) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 108p.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils Biochar: Potencial ambiental e agrônômico em solos de cerrado. p. 761–768, 2012.

PÖTTKER, D. & TEDESCO, M.J. Efeito do tipo e tempo de incubação sobre a mineralização da matéria orgânica e nitrogênio total em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 3, p. 20-24, 1979.

RAIJ, B. van. Acidez e calagem. In: VALE, D. W.; SOUSA, J. I.; PRADO, R. M. Manejo da fertilidade do solo e nutrição de plantas. Jaboticabal: FCAV, 2010, p. 37-68.

RAIJ, B. VAN. Fertilidade do solo e adubação. São Paulo, Piracicaba: Ceres, Potafos. 1991, 343p.

RAIJ, B. Van., ANDRADE, J.C., CANTARELLA, H., QUAGGIO, J.A. (Ed.). Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

REVIEW, A. C. S. Biochar Application to Soils. [s.l.: s.n.].

RODELLA, A. A., SABOYA, L. V. Calibration for conductimetric determination of carbon dioxide. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 31, p. 2059-2060, 1999.

RHODEN, A.C., SILVA, L.S., CAMARGO, F.A.O., BRITZKE, D. & BENEDETTI, E.L. Mineralização anaeróbia do nitrogênio em solos de várzea do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 36, p. 1780-1787, 2006.

RODRIGUES, T. E. Solos da Amazônia. In: ALVAREZ, V. H. et al (Ed.). O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. Cap.60. p. 19.

ROGOVSKA, N., LAIRD, D., CRUSE, R., FLEMING, P., PARKIN, T., MEEK, D. Impact of biochar on manure carbon stabilization and greenhouse gas emissions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 75, p. 871–879, 2011.

SANTOS, K.G. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. 2011. 261p. Tese – Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química. Uberlândia, 2011.

SELBACH, P.A.; TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; CAVALLET, L.E. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. **Revista do Couro**. v.4, p. 51-62, 1991.

SCHEER, C.; GRACE, P.R.; ROWLLINGS, D.W.; KIMBER, S.; VAN ZWIETEN, L. Effect of biochar amendment on the soil-atmosphere exchange of greenhouse gases from an intensive subtropical pasture in northern New South Wales, Australia. **Plant and Soil**, v. 345, n. 1-2, p. 47–58, 2011.

SCHULZ, H.; GLASER, B. Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 175, n. 3, p. 410–422, 2012.

SCHMIDT, M. W. I.; SKJEMSTAD, J. O. Carbon isotope geochemistry and nanomorphology of soil black carbon: black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning. **Global Biogeochemistry Cycles**, Mainz, v. 16, p. 1123, 2002.

SHAFIE, T. S.; SALLEH, M.A.M.; HANG, L.L.; RAHMAN, M.M.; GHANI, W.A.W.A.K. Effect of pyrolysis temperature on the biochar nutrient and water retention capacity. **Journal of Purity, Utility Reaction and Environment**, v. 1, n.6, p. 323-337, 2012.

SINGH, B. P. et al. Influence of Biochars on Nitrous Oxide Emission and Nitrogen Leaching from Two Contrasting Soils. **Journal of Environment Quality**, v. 39, n. 4, p. 1224, 2010.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 138–145, 2012.

SNYDER, C.S.; BRUULSEMA, T.W.; JENSEN, T.L.; FIXAN, P.E. Review of greenhouse gas emissions from cropping production systems and fertilizer management effects. **Agriculture Ecosystems and environment**, Amsterdam, v. 133, n. 3/4, p. 247-266, 2009.

SOUSA, D., M. G., REIN, T. A., GOEDERT, W. J., LOBATO, E., NUNES, R. S. Fósforo. In: PROCHNOW, L. I.; CASARIN, V. e STIPP, S. R. (Ed). Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes. Vol. 2. Piracicaba: IPNI –Brasil, 2010. p 71-126.

SOUZA, A. M.; & POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, p. 223-229, 2012.

SPOKAS, K.A., & REICOSKY, D. C. Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. **Annals of Environmental Science**, v. 3, p. 179–193, 2009.

STEINER, C.; BLUM, W.E.H.; ZECH, W.; DE MACEDO, J.L.V.; TEIXEIRA, W.G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant Soil**. v. 291, p. 275-290, 2007.

STEWART, C. E. et al. Co-generated fast pyrolysis biochar mitigates green-house gas emissions and increases carbon sequestration in temperate soils. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 153–164, 2013.

TAGHIZADEH-TOOSI, A.; CLOUGH, T.J.; CONDRON, L.M.; SHERLOCK, R.R., ANDERSON, C.R.; CRAIGIE, R.A. Biochar Incorporation into Pasture Soil Suppresses in situ Nitrous Oxide Emissions from Ruminant Urine Patches. **Journal of Environmental Quality**, 40 (2): 468-476, 2010.

TAGHIZADEH-TOOSI, A. et al. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. **Plant and Soil**, v. 350, n. 1-2, p. 57–69, 2011.

TANG, J. et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, n. 6, p. 653–659, 2013.

THIES, J. E. AND RILLING, M.C. Characteristics of Biochar: Biological Properties (Chapter 6). In: LEHMANN, J., JOSEPH, S., editors. *Biochar for environmental management: science and technology*. London: Earthscan; 2009. p. 85-102.

TRAUTMANN-MACHADO, R. J. Uso de resíduo do rúmem bovino como fonte de nutrientes na agricultura – benefícios agrônômicos e conhecimento popular. Cáceres: UNEMAT, 2010. 123p.

TROMPOWSKY, P. M. et al. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 11, p. 1480–1489, 2005.

TROY, S. M. et al. Impact of biochar addition to soil on greenhouse gas emissions following pig manure application. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 60, p. 173–181, 2013.

TRYON, E. H. Effect of charcoal on certain physical, chemical, and biological properties of forest soils. **Ecological Monographs**, v. 18, p. 81-115, 1948.

UCHIMIYA, M. et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: roles of natural organic matter. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 935–40, 2010.

UCHIMIYA, M., CHANG, S., & KLASSON, K. T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. **Journal of hazardous materials**, V. 190, P. 432–41, 2011.

UCHIMIYA, M. et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2501–10, 2011.

USEPA. Method 3051 A. 1998b. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em 2 de dezembro de 2013.

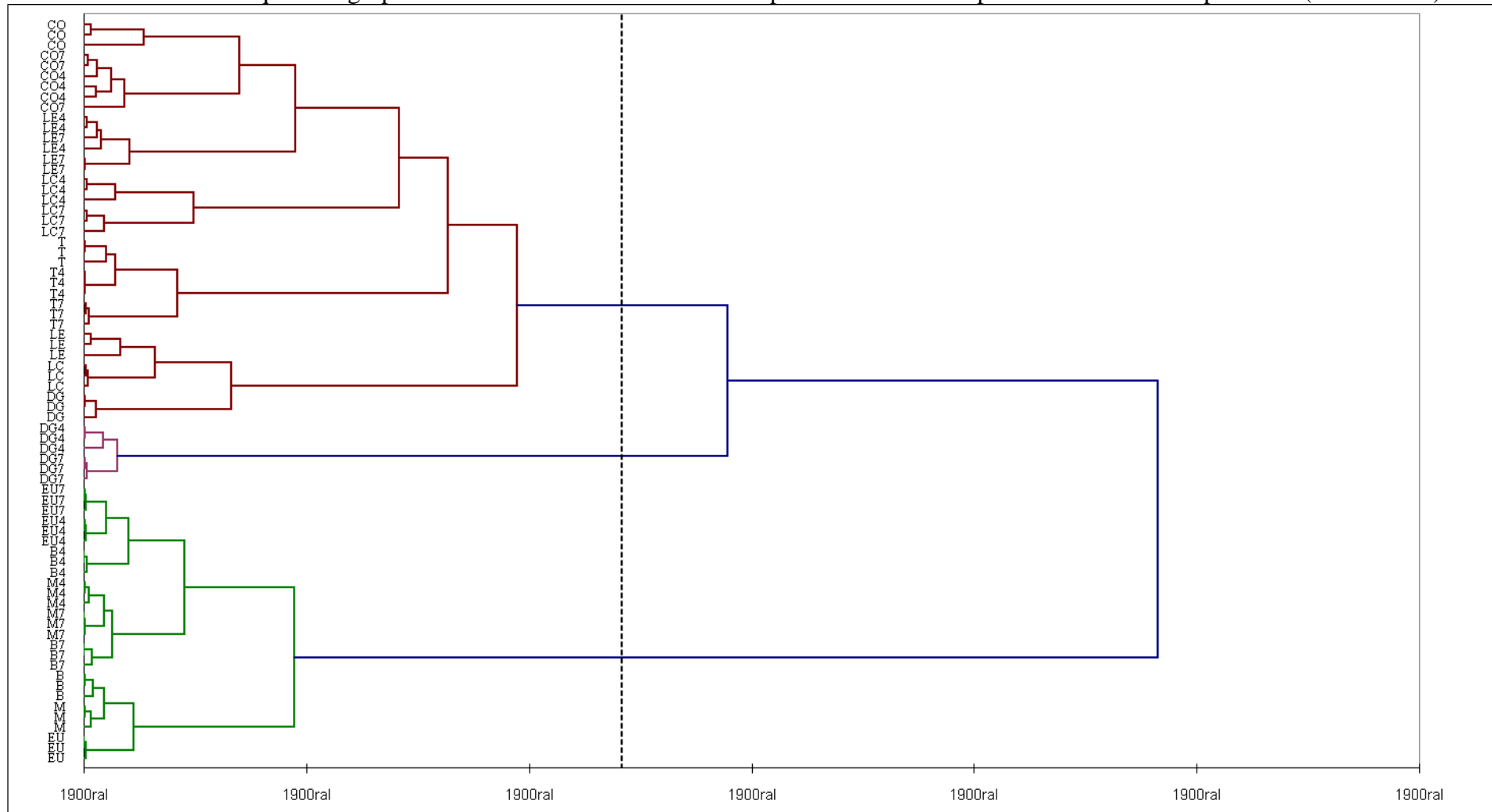
VAN ZWIETEN, L. et al. Pyrolysing poultry litter reduces N₂O and CO₂ fluxes. *The Science of the total environment*, v. 465, p. 279–87, 2013.

VERHEIJEN, F. et al. Biochar Application to Soils: A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions, **JCR Scientific and Technical Reports**. 2010. 166p.

- WANG, W.J., SMITH, C.J. & CHEN, D. Towards a standardized procedure for determining the potentially mineralizable nitrogen of soil. **Biology and Fertility of Soils**, v. 37, p. 362–374, 2003.
- WANG, T. et al. Chemical and bioassay characterisation of nitrogen availability in biochar produced from dairy manure and biosolids. **Organic Geochemistry**, v. 51, p. 45–54, 2012.
- WANG, T., CAMPS-ARBESTAIN, M., HEDLEY, M. The fate of phosphorus of ash-rich biochars in a soil-plant system. p. 61–74, 2014.
- WEI, L. et al. Regulating Environmental Factors of Nutrients Release from Wheat Straw Biochar for Sustainable Agriculture. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 7, p. 697–701, 2013.
- WOODS, W. I.; MCCANN, J. M. The anthropogenic origin and persistence of Amazonian dark earths. In: *The Yearbook of the Conference of Latin American Geographers*, Austin. University of Texas, 1999. p. 7–14.
- WU, H. et al. Removal and Recycling of Inherent Inorganic Nutrient Species in Mallee Biomass and Derived Biochars by Water Leaching. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 21, p. 12143–12151, 2011.
- XU, G. et al. What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism? *Ecological Engineering*, v. 52, p. 119–124, 2013.
- YANAI, Y., TOYOTA, K., OKAZAKI, M. Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 53, p. 181–188, 2007.
- YUAN, J.-H.; XU, R.-K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol. **Soil Use and Management**, v. 27, n. 1, p. 110–115, 2011.
- ZHANG, A. et al. Agriculture, Ecosystems and Environment Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 139, n. 4, p. 469–475, 2010.
- ZHAO, L. et al. Mineral constituents profile of biochar derived from diversified waste biomasses: implications for agricultural applications. **Journal of environmental quality**, v. 42, n. 2, p. 545–552, 2013.
- ZHENG, J., STEWART, C. E., COTRUFO, M. F. Biochar and Nitrogen Fertilizer Alters Soil Nitrogen Dynamics and Greenhouse Gas Fluxes from Two Temperate Soils. p. 1361–1370, 2012.
- ZIMMERMAN A.R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). **Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 1295–1301, 2010.

VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; DOWNIE, A.; BERGER, E.; RUST, J.;SCHEER, C. *Aust. J. Soil Res.* **48**. Influence of biochars on flux of N₂O and CO₂ from Ferrosol. p. 555–568, 2010.

Anexo I - Análise hierárquica de grupamentos de oito biomassas e seus respectivos biocarvões pirolisados a duas temperaturas (400 e 700°C)



Anexo II – Teores semi-totais (Tabela 1 e 2) de Cr, Cd, Zn e Cu; valores de pH, sólidos voláteis e relação C/N (Tabela 3); porcentagem da disponibilidade de Cr, Cd, Zn e Cu (Tabelas 4 e 5) e teores disponíveis de Cr, Cd, Zn e Cu de biomassas e seus respectivos biocarvões pirolisados a 400 e 700°C.

Tabela 1 - Teores semi-totais de Cr e Cd (mg kg⁻¹) em resíduos orgânicos e biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C)

Biomassa	Cromo (mg kg ⁻¹)			Cádmio (mg kg ⁻¹)		
	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
LC	10221 bA	8154 bA	18678 bB	1,2 bA	2,7 cB	2,4 bB
M	1,3 AA	3,5 aA	3,5 aA	0	0	0
T	9,8 AA	19,2 aA	20,6 aA	0	1 BB	0,4 aA
EU	2,8 aA	0,3 aA	1 aA	0	0	0
B	2,4 AA	1,2 aA	23,5 aA	0	0	0
DG	3,2 AA	4,2 aA	19,1 aA	0	0	0
LE	183 AA	271 aA	240 aA	6,9 dA	9,8 eB	12,2 dC
CO	114 AA	149 aA	147 aA	3,4 cA	4,8 dA	4,2 cA

^a Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna e médias seguidas de letras maiúsculas iguais na mesma linha não diferem pelo teste de Tukey 5% de significância; b LC: lodo de curtume, M: micélio fúngico, T: torta de filtro, EU: serragem de eucalipto, B: borra de café, DG: dejetos de galinha, LE: lodo de esgoto e CO: lodo de esgoto compostado.

Tabela 2 - Teores semi-totais de Zn e Cu (mg kg⁻¹) em resíduos orgânico e biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C)

Biomassa	Zinco (mg kg ⁻¹)			Cobre (mg kg ⁻¹)		
	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
LC	266,0 bcA	432 bB	610 bC	41 bA	54 bcAB	69 bB
M	1,3 aA	7,4 aA	0	0	3,6 aA	2,7 aA
T	94,2 abA	166,0 bA	177,0 aA	39 bA	75 cB	79 aB
EU	0	6,8 aA	7,2 aA	0	2,8 aA	1,4 aA
B	13,6 aA	0	29 aA	44 bA	21,6 abA	112 cB
DG	286,0 cA	614,0 bB	624 bB	46 bA	81 cB	69 bAB
LE	2868,0 eA	4482 dB	5529 cC	384 dA	598 eB	606 eB
CO	958,0 dB	833 cAB	719 bA	233 cA	262 dB	275 dB

^aMédias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna e médias seguidas de letras maiúsculas iguais na mesma linhas não diferem pelo teste de Tukey 5% de significância; b LC: lodo de curtume, M: micélio fúngico, T: torta de filtro, EU: serragem de eucalipto, B: borra de café, DG: dejetos de galinha, LE: lodo de esgoto e CO: lodo de esgoto compostado.

Tabela 3 - Valores de pH em água, sólidos voláteis e relação C/N de 8 resíduos orgânicos e seus respectivos biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400 e 700°C)

Resíduo	pH em água			Sólidos voláteis			Relação C:N		
	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
LC	7,7 a	7,6 a	10,6 b	70,3 b	62,2 b	31 a	10,5	13	13,3
M	2,8 a	7,0 b	7,3 b	52,7 a	74,1 ab	95,76 b	20	17,5	22,5
T	8,9 a	9,5 b	11,4 c	49,2 b	32,3 ab	18,8 a	15,2	16,7	28,4
EU	5,1 a	8,3 b	8,4 b	99,5 b	75,2 b	46,83 a	150	233	234
B	5,5 a	6,2 b	9,3 c	68,3 a	75,6 a	53,73 a	29,9	20,2	24,1
DG	6,1 a	10,8 b	12,5 c	84,5 b	98,8 b	28,16 a	4,5	9,1	15,3
LE	7,3 a	7,4 a	9,4 b	47,1 b	27,6 ab	20,06 a	8,4	9	15,6
CO	8,1 a	8,6 a	10,7 b	40,2 b	27,9 ab	13,33 a	14,7	17,7	33,8

^a Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna e médias seguidas de letras maiúsculas iguais na mesma linhas não diferem pelo teste de Tukey 5% de significância; b LC: lodo de curtume, M: micélio fúngico, T: torta de filtro, EU: serragem de eucalipto, B: borra de café, DG: dejetos de galinha, LE: lodo de esgoto e CO: lodo de esgoto compostado de lodo de esgoto.

Tabela 4 - Porcentagem disponível de Cr e Cd em biomassas e biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C).

Biomassa	Cromo			Cádmio		
	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
	----- % -----					
LC	0,2	2,8	0	72	0	0
M	11,9	0	0	0	0	0
T	0	0	0	0	0	0
EU	0	0	0	0	0	0
B	0	0	0	0	0	0
DG	0	17,5	0,5	0	0	0
LE	0,2	0	0	31,9	0	0,5
CO	0,1	0	0	61,6	0	28,9

*LC: lodo de curtume, M: micélio fúngico, T: torta de filtro, EU: serragem de eucalipto, B: borra de café, DG: dejetos de galinha, LE: lodo de esgoto e CO: lodo de esgoto compostado.

Tabela 5 - Porcentagem disponível de Zn e Cu em biomassas e biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C).

Biomassa	Zinco			Cobre		
	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
	----- % -----					
LC	42,29	7,25	8,03	10,1	3,7	11,8
M	100	6,62	0	0,0	100,0	100,0
T	58,89	14,93	7,85	50,8	7,3	33,7
EU	0	52,41	9,56	0,0	91,0	100,0
B	56,19	0	46,32	37,2	30,9	31,9
DG	93,99	18,31	19,34	79,4	30,3	23,3
LE	58,1	1,78	7,97	10,4	0,7	4,5
CO	57,9	19,22	38,34	37,1	4,9	20,5

*LC: lodo de curtume, M: micélio fúngico, T: torta de filtro, EU: serragem de eucalipto, B: borra de café, DG: dejetos de galinha, LE: lodo de esgoto e CO: lodo de esgoto compostado.

Tabela 6 - Teores disponíveis de Cr e Cd (mg kg^{-1}) em resíduos orgânicos e biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C)

Biomassa	Cromo (mg kg^{-1})			Cádmio (mg kg^{-1})		
	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
LC	18,2 bB	15,8 bB	1,8 aA	0,9 bB	0	0
M	0,2 aA	0	0	0	0	0
T	0	0	0	0		0
EU	0	0	0	0	0	0
B	0	0	0	0	0	0
DG	0	0,8 aA	0	0	0	0
LE	0,4 aA	0	0	2,2 dC	0	0,1 aB
CO	0	0	0	2,1 cC	0	1,2 bB

^a Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna e médias seguidas de letras maiúsculas iguais na mesma linha não diferem pelo teste de Tukey 5% de significância; b LC: lodo de curtume, M: micélio fúngico, T: torta de filtro, EU: serragem de eucalipto, B: borra de café, DG: dejetos de galinha, LE: lodo de esgoto e CO: lodo de esgoto compostado.

Tabela 7 - Teores disponíveis de Zn e Cu (mg kg^{-1}) em resíduos orgânico e biocarvões obtidos a duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C)

Biomassa	Zinco (mg kg^{-1})			Cobre (mg kg^{-1})		
	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C	Biomassa	Biocarvão 400°C	Biocarvão 700°C
LC	112,4 cB	31,3 bA	48,9 bA	4,1 aA	2,7 aA	8,1 bB
M	6,4 aA	0,5 aA	0	0	7,0 aB	4,9 abB
T	55,4 bB	24,9 abA	13,6 aA	19,9 bB	5,5 aA	26,2 dC
EU	0	3,5 aA	0,5 aA	0	2,7 aA	3,2 aA
B	6,9 aA	1,4 aA	13,0 aA	16,4 bA	6,7 aA	35,9 eB
DG	269,5 dB	112,0 dA	119,7 cA	36,8 cC	24,3 cB	15,8 cA
LE	1659 fC	80,0 cA	440,9 eB	40 cC	4,0 aA	27,1 dB
CO	555,2 eC	160,3 eA	275,9 dB	86,4 dC	12,5 bA	56,6 fB

^a Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna e médias seguidas de letras maiúsculas iguais na mesma linhas não diferem pelo teste de Tukey 5% de significância; b LC: lodo de curtume, M: micélio fúngico, T: torta de filtro, EU: serragem de eucalipto, B: borra de café, DG: dejetos de galinha, LE: lodo de esgoto e CO: lodo de esgoto compostado.