

## **Caracterização de biocarvões, estudo de sua interação com o ânion P e disponibilidade de P no solo**

### **Identificação:**

Grande área do CNPq: Ciências Agrárias  
Área do CNPq: Agronomia  
Título do Projeto: Eficiência agrônômica de fertilizante organomineral fosfatado a base de biocarvões  
Professor Orientador: Renato Ribeiro Passos  
Estudante PIBIC/PIVIC: Mateus Hastenreiter Rodrigues Silva Loquez

**Resumo:** *O intemperismo elevado em solos tropicais promove baixa disponibilidade de nutrientes e alta capacidade de adsorção de fósforo (P), sendo necessário aplicação de grandes quantidades de fertilizantes para suprir a exigência das culturas. Tendo em vista a escassez de recursos não renováveis, a reciclagem de nutrientes a partir do aproveitamento de resíduos orgânicos na forma de biocarvões é uma estratégia promissora. Neste sentido, objetivou-se caracterizar biocarvões de palha de café (PC), cama de aviário (CA) e casca de eucalipto (CE) e estudar a interação destes com o ânion P no solo. Para isso, biocarvões de PC, CA e CE foram lavados com água deionizada e solução de HCl para retirada de cinzas. Os biocarvões puros e lavados foram caracterizados quimicamente e, incubados ao solo na taxa de 1% por 30 dias. O biocarvão de CA apresentou maior valor de pH, CZ, P, Na, Ca e Mg. Já o biocarvão de PC se destacou por apresentar maior CTC e K. O processo de lavagem dos biocarvões reduziu a quantidade de CZ, minerais e pH dos biocarvões principalmente na extração com HCl. Apenas o BCA apresentou potencial de reter P. No entanto, todos os biocarvões promoveram redução na CMAP.*

**Palavras chave:** Resíduos Agrícolas. Biochar. Fertilidade do Solo.

### **1 – Introdução:**

Solos tropicais, como a maioria dos solos sob cultivos agrícolas no Brasil, são Latossolos bastante intemperizados, os quais são ricos em oxidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) e pobres em nutrientes devido ao intenso processo de intemperismo (LOPES et al., 2012). Para o cultivo nessas áreas, é necessária a utilização de grande quantidade de fertilizantes, principalmente os fosfatados para suprir a demanda das culturas (ASSUNÇÃO et al., 2016). Nessas condições, a utilização de técnicas que promovam o incremento da matéria orgânica no solo é essencial para a manutenção da fertilidade do solo (NOVAIS et al., 2007).

Tendo em vista o aumento da demanda por fertilizantes minerais e a redução das reservas naturais, torna-se essencial a busca por alternativas visando a otimização do uso das fontes não renováveis, seja reduzindo as perdas de nutrientes em sistemas agrícolas (SIMPSON et al., 2011), pelo desenvolvimento

de fertilizantes mais eficientes ou ainda pelo uso complementar de fontes alternativas como os resíduos orgânicos.

A reciclagem de P a partir do aproveitamento de resíduos agropecuários, urbanos e industriais é uma estratégia promissora que tem se destacado. No entanto, para que isso ocorra é necessário investimento adicional em tecnologias de recuperação de P. Esses resíduos podem ser utilizados na produção de fertilizantes organominerais (SÁ et al., 2017), ou na produção de fertilizantes organominerais baseados em biocarvão (LUSTOSA FILHO et al., 2017).

Biocarvão é um produto obtido a partir da degradação térmica de resíduos orgânicos em temperaturas entre 300 e 700 °C na ausência ou presença limitada de oxigênio (pirólise). Estudos anteriores mostraram que além do sequestro de carbono, a aplicação de biocarvão melhora a fertilidade do solo, alterando várias propriedades físicas, químicas e biológicas importantes do solo. Por exemplo, diminui a densidade do solo e aumenta a capacidade de retenção de água do solo, área de superfície específica, pH e a capacidade de troca de cátions (XU et al., 2012). O biocarvão pode aumentar o conteúdo de nutrientes do solo, por conter Ca, Mg, K e P em sua estrutura (LAIRD et al., 2010), e sua adição também pode propiciar alguns microrganismos benéficos (CHEN et al., 2011).

Há pouca informação disponível sobre o efeito do biocarvão na mobilidade e disponibilidade do fosfato em solos de carga variável. Estudos indicam que a maior disponibilidade de P por conta da adição de biocarvão nestes solos tem sido atribuído à precipitação de Fe e de Al através da elevação do pH induzido pelo biocarvão (DELUCA et al., 2015), à forte concorrência entre as forças de repulsão eletrostática induzidas por biocarvão e sítios de adsorção de P no solo que, subsequentemente, diminuem a intensidade da adsorção de fosfato pelo solo (JIANG et al., 2015).

Muitos estudos relataram o aumento da disponibilidade de P no solo decorrente do uso de biocarvão (CHEN et al., 2011; JIANG et al., 2015; BORNA et al., 2018). Estes pesquisadores tentaram estabelecer relações entre características químicas do biocarvão, área superficial específica, distribuição de poros ou grupos funcionais de superfície e disponibilidade de P no solo. No entanto, o efeito isolado da fração inorgânica na dinâmica do P entre biocarvão e solo tem sido geralmente negligenciado.

As frações inorgânicas estão presentes na forma de cinzas como parte do biocarvão quando são aplicadas no solo. Com o aumento da temperatura de pirólise, o teor de cinzas pode representar mais de 80% da massa do biocarvão (SUN et al., 2013). Pode ser impróprio prever os papéis dos biocarvões como condicionadores de solo baseados em experimentos usando biocarvão tratado para retirada de cinzas. Porém, muitos tipos de biomassas, incluindo resíduos agrícolas, esterco, serragem e lodo de esgoto podem ser utilizados para produzir biocarvão (LI et al., 2017). Biocarvões derivados destes materiais podem ter composições bastante diferentes, especialmente a fração inorgânica. Como a quantidade e o tipo de frações inorgânicas afetam a interação entre o P, biocarvão e solo, essa é uma questão que precisa ser sistematicamente investigada. Esta linha de estudo orientará a correta aplicação de biocarvões.

Neste sentido, a conversão de resíduos orgânicos em biocarvões pode ser uma alternativa viável de destinação de resíduos de utilização limitada e com alto potencial poluidor, agregando valor ao produto, reduzindo os impactos ambientais e disponibilizando insumos para a agricultura.

## 2 – Objetivos

### Objetivos gerais

Estudar a interação de biocarvões de palha de café (PC), cama de aviário (CA) e casca de eucalipto (CE) com o ânion P e a disponibilidade de P no solo.

### Objetivos específicos

- Quantificar, separar e caracterizar quimicamente a fração inorgânica presente na forma de cinzas nos biocarvões de PC, CA e CE.
- Caracterizar biocarvões de PC, CA e CE quanto à composição química.
- Avaliar a interação do biocarvão com a fertilidade do solo e os efeitos da fração inorgânica do biocarvão nesta interação.

## 3 – Metodologia

### Produção dos biocarvões

As matérias primas utilizadas na produção dos biocarvões, PC, CA e CE são caracterizadas como resíduos de difícil descarte ambientalmente correto, os quais se acumulam em suas unidades de beneficiamento. A PC, palha de café conilon (*Coffea canephora*), proveniente de secagem em terreiro de cimento era composta pela casca, polpa, pergaminho e grãos perdidos no beneficiamento, foi proveniente de uma unidade de produção familiar do município de Jerônimo Monteiro - ES. A CA era composta por uma base de palha de café, restos de ração e dejetos de galinhas poedeiras em produção acumulados durante dez meses. Este resíduo foi proveniente de aviário do Instituto Federal do Espírito Santo, campus de Alegre - ES. A casca de eucalipto (CE), da espécie *Eucalyptus grandis*, proveniente do beneficiamento de madeira da empresa Bragança Beneficiamento de Madeiras em Autoclave (BBM) foi passada em picadeira para redução e padronização do tamanho de partículas em torno de 5 cm. Ambos os resíduos foram secos ao ar até apresentarem teor de umidade entre 11% e 12%.

Os biocarvões foram produzidos pelo processo de pirólise lenta a 400 °C, com tempo de permanência nessa temperatura de 60 min. A pirólise foi conduzida em um reator metálico, modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 6 °C min<sup>-1</sup>, com adição de N<sub>2</sub> para catalisação dos gases e condensador de gases com fluxo de água contínuo. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator por 24 horas até que o mesmo alcançasse temperatura ambiente.

O material produzido foi passado em peneira de 0,250 mm para posterior realização das análises de caracterização e produção dos fertilizantes fosfatados. Os biocarvões produzidos foram designados: BPC = biocarvão de palha de café; BCA = biocarvão de cama de aviário e BCE = biocarvão de casca de eucalipto. A densidade de partículas e densidade a granel foram determinadas pelo método do balão volumétrico e da proveta, respectivamente, e são mostradas na tabela 1.

Tabela 1. Valores de densidade a granel e de partículas para as biomassas utilizadas e respectivos biocarvões

Densidade	-----Matérias primas-----			-----Biocarvões-----		
	PC	CA	CE	BPC	BCA	BCE
Granel ( $\text{kg dm}^{-3}$ )	0,64	0,65	0,57	0,54	0,62	0,39
Partículas ( $\text{kg dm}^{-3}$ )	1,76	1,85	1,52	1,63	1,79	1,43

### Separação de cinzas

Para retirada de cinzas dos biocarvões BPC, BCA e BCE, foram adotados procedimentos abordados por Chen et al. (2008) e Zhou et al. (2016). Amostras de 50 g de cada biocarvão foram adicionadas em provetas de 1 L, adicionando-se água deionizada (relação sólido/líquido: 1/20) por 8 vezes e filtrado o material sobrenadante. Estas amostras foram referidas pelo sufixo “A”, ou seja, BPCA, BCAA e BCEA. Amostras de biocarvões foram lavadas também com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> por 4 vezes e posteriormente com água deionizada por mais 4 vezes. Estas amostras foram referidas pelo sufixo “H”, ou seja, BPCH, BCAH e BCEH. Para cada lavagem, foi realizada agitação manual com bastão de vidro e mantido um tempo de contato de 2 horas. Todos os tratamentos foram conduzidos com três repetições. Após lavagem, foram coletadas alíquotas de 50 mL da solução filtrada e realizados análises de K e Na por fotometria de chama, P por colorimetria, Ca e Mg por espectrofotômetro de absorção atômica e pH direto na solução. As partículas sólidas foram secas a 60 °C por 48 horas.

### Caracterização dos biocarvões

Foi realizada a caracterização dos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto, assim como os materiais resultantes do processo de retirada de cinzas. Todas as análises foram realizadas em triplicata, sendo: teor de cinzas (CZ) por ignição em mufla conforme ASTM (2014); determinação do pH da suspensão em água realizada considerando a relação 1:10 (m/v), após agitação (90 rpm) intermitente por 1 hora e repouso de 30 minutos (SINGH et al., 2017); teores totais dos nutrientes P, K, Ca e Mg nos biocarvões foram determinados, após digestão com a mistura de ácidos nítrico e perclórico em bloco digestor (ENDERS; LEHMANN, 2012); e capacidade de troca de cátions (CTC) determinada pelo método de troca de acetato de sódio com acetato de amônio a pH 7,0 (GASKIN et al., 2008).

A adsorção de P de cada biocarvão foi examinada conforme descrito por Zhang et al. (2016), em tubos de centrífuga de 50 mL, colocando-se 0,5 g de biocarvão e 30 mL de solução de fosfato (100 e 200 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) em seguida, agitados em um agitador orbital por 120 rpm durante 48 h, à temperatura ambiente. A suspensão foi então centrifugada (3000 rpm, 15 min) e o sobrenadante resultante foi filtrado através de um papel filtro de filtragem lenta e o P remanescente dosado no extrato por colorimetria (MURPHY; RILEY, 1962). A quantidade de P adsorvida nas amostras de biocarvão foi determinada pela diferença entre a quantidade inicial de P na solução de fosfato e a quantidade restante de P no filtrado.

### Adsorção de P e disponibilidade de nutrientes em solo incubado com biocarvões

Com o objetivo de avaliar a influência dos biocarvões na adsorção de P no solo, um experimento foi conduzido no laboratório de Solos do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da UFES, utilizando-

se um Latossolo Vermelho Amarelo previamente caracterizado química e fisicamente (Tabela 2). Amostras de 198 g de solo seco ao ar e peneiradas em malha de 2 mm foram colocadas em potes de polietileno com volume de  $0,3 \text{ dm}^3$  e 2 g dos biocarvões puros (BPC, BCA e BCE), biocarvões lavados com água (BPCA, BCAA e BCEA) e biocarvões lavados com HCl (BPCH, BCAH e BCEH) foram adicionadas a uma proporção de 1% (m/m).

Tabela 2. Características químicas e físicas do Latossolo Vermelho Amarelo utilizado

Análise Química								
pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC	CMAP
	----- $\text{mg dm}^{-3}$ -----							$\text{mg g}^{-1}$
4,72	0,98	26,33	0,60	0,25	0,69	4,12	5,04	0,9
Análise Física								
Ds	Dp	Areia	Silte	Argila	MO			
----- $\text{kg dm}^{-3}$ -----					-----%-----			
1,14	2,05	48	6	46	1,71			

pH em  $\text{H}_2\text{O}$  (relação 1:2,5); K, Na: potássio e sódio trocáveis, por extração com Mehlich 1 e determinação por fotometria de chama; Ca, Mg: cálcio e magnésio trocáveis por extração com cloreto de potássio (KCl)  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e determinação em absorção atômica; Al: alumínio trocável extraído com KCl e determinação por titulação; H + Al: acidez potencial por extração com acetato de cálcio e determinação por titulação; P: fósforo extraído com Mehlich 1 e determinado por colorimetria; CTC: capacidade de troca catiônica potencial (TEIXEIRA et al., 2017); M.O: matéria orgânica do solo (YEOMANS; BREMMER, 1988); Areia, silte e argila: Método da pipeta por agitação lenta; Ds = Densidade do solo determinada pelo método da proveta e Dp = Densidade de partículas determinada pelo método do balão volumétrico (TEIXEIRA et al., 2017).

O solo e os biocarvões foram completamente misturados e umedecidos com água deionizada para 70% da capacidade de campo. Um tratamento sem biocarvão foi utilizado como controle. Todos os tratamentos foram conduzidos com três repetições e dispostos em delineamento inteiramente casualizado. Os potes foram cobertos com uma tampa de plástico, e um pequeno orifício (diâmetro <5 mm) foi feito na parte superior da tampa para permitir a troca de gás, minimizando a perda de umidade.

Os recipientes foram dispostos em prateleiras metálicas em ambiente com temperatura controlada a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  e pesados a cada 5 dias, com a quantidade necessária de água adicionada para manter a umidade constante durante todo o período de incubação. Após 30 dias de incubação, as amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira de malha de 2 mm.

Para avaliar a influência de cada tratamento na capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), amostras de 2 g em duplicatas de cada tratamento foram colocadas em tubos de centrífuga de 50 ml e suspensas em 20 ml de solução de KCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  contendo 0, 20, 40, 60, 80, 100, 160 e  $240 \text{ mg L}^{-1}$  de P, adicionado como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . O equilíbrio foi feito em um agitador orbital por 24 horas a 150 rpm em temperatura ambiente. As amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min, filtradas através de um filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e analisadas quanto ao P por colorimetria (MURPHY, RILEY, 1962). A quantidade de P adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração adicionada e a concentração de equilíbrio. A isoterma de Langmuir foi ajustada para calcular a CMAP de cada tratamento.

Amostras de solo de cada tratamento foram também, analisadas quimicamente para avaliar o efeito dos tratamentos sobre a fertilidade do solo. Os atributos do solo P, K, Ca, Mg, Al, H+Al e pH foram analisados segundo Teixeira et al. (2017). A CTC do solo foi determinada pelo método de troca de acetato de sódio com acetato de amônio a pH 7,0 (GASKIN et al., 2008).

O conjunto de dados de cada parâmetro foi submetido à análise de variância pelo teste F a 5 % de probabilidade. Quando verificados efeitos significativos, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de significância.

#### 4 – Resultados e discussão

O processo de retirada de cinzas dos biocarvões extraiu grande quantidade de macronutrientes e sódio (Na). As cinzas são formadas por compostos inorgânicos (K, P, Ca e Mg) os quais são concentrados no biocarvão durante o processo de pirólise (DOMINGUES et al., 2017). Durante o processo de lavagem dos biocarvões, esses íons são solubilizados aumentando a concentração dos mesmos no extrato. No geral, extratos da lavagem de BPC apresentaram maiores teores de K, já os extratos de BCA apresentaram maiores teores de P, Na, Ca e Mg (Tabela 3). Estes resultados estão de acordo com a composição de cada material, no qual BPC apresenta maior teor de K e o BCA, maior concentração dos demais minerais (Tabela 1).

Tabela 3- Caracterização química dos extratos após lavagem dos biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE).

Variáveis	Extrator	BPC	BCA	BCE	CV (%)
pH	Água	8,45Aa	8,43Aa	7,83Ab	0,40
	HCl	1,62Bb	1,77Ba	1,42Bc	
P (mg L <sup>-1</sup> )	Água	29,27Ba	10,92Bb	2,20Bc	0,80
	HCl	107,11Ab	418,42Aa	43,14Ac	
K (mg L <sup>-1</sup> )	Água	2313,33Ba	682,66Bb	258,00Bc	2,14
	HCl	3103,33Aa	1910,10Ab	357,60Ac	
Na (mg L <sup>-1</sup> )	Água	15,20Ac	67,47Ba	62,13Bb	0,94
	HCl	15,93Ac	233,20Aa	144,07Ab	
Ca (mg L <sup>-1</sup> )	Água	14,70Bb	43,42Bb	116,13Ba	1,13
	HCl	1861,92Ac	7585,79Aa	6026,87Ab	
Mg (mg L <sup>-1</sup> )	Água	8,12Ba	7,93Ba	20,54Ba	8,19
	HCl	228,83Ac	962,47Aa	469,26Ab	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas colunas e minúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey p>0,05).

Dentre os extratores utilizados, a solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> promoveu maior extração em relação a água independente do mineral avaliado. Resultados semelhantes foram encontrados por Zhou et al. (2016), onde a lavagem de biocarvões com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi mais eficiente que a água na remoção de minerais devido ao seu caráter ácido ter maior poder de solubilização dos compostos.

Valores de pH alcalinos foram observados para os extratos em água, enquanto o extrato em HCl manteve seu caráter ácido. O poder alcalinizante das cinzas são relacionados à alta concentração mineral, especificamente os carbonatos de cálcio e potássio (DOMINGUES et al., 2017).

Ambos os processos de extração reduziram a quantidade de cinzas dos biocarvões. O tratamento com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> promoveu maior redução de cinzas independente do biocarvão tratado (Tabela 4). Estes resultados condizem com Zhou et al. (2016), os quais, constataram que a lavagem de biocarvões com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi mais eficaz que a água na remoção de minerais do biocarvão.

Dentre os biocarvões, o BCA apresentou maior concentração de cinzas mesmo após o tratamento de extração devido à grande quantidade de compostos inorgânicos (K, P, Ca e Mg) neste material, seguido por BPC e BCE com as menores concentrações, explicado pelos baixos teores de nutrientes.

Quanto ao pH, o BCA apresentou os maiores valores, seguido pelo BPC e BCE respectivamente. Valores de pH alcalino em biocarvões são frequentemente encontrados na literatura (YUAN et al., 2011; FIDEL et al., 2016), o que é explicado por um enriquecimento de cátions básicos nas cinzas decorrente do processo de pirólise, o que pode estar associado a espécies alcalinas, como carbonatos, óxidos e hidróxidos (YUAN et al., 2011), e uma redução na concentração de grupos funcionais de superfície ácida (SINGH et al., 2010).

Ambos os tratamentos (lavagem com água e HCl) reduziram o pH dos biocarvões, no entanto, a lavagem com água manteve o pH alcalino próximo ao original dos biocarvões sem tratamento. Já a lavagem com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> reduziu o pH dos biocarvões, acarretando a acidez. Os valores de pH extremamente baixos dos biocarvões lavados com HCl podem tornar estes materiais impróprios para o uso como condicionadores do solo, visto que a elevação do pH é um dos principais benefícios do biocarvão em solos ácidos (YUAN et al., 2011).

Os biocarvões de cama de aviário apresentaram maiores teores de P, Na, Ca e Mg. Já os biocarvões de palha de café apresentaram maior teor de K e maior CTC. Estas características são resultantes da matéria prima de cada biocarvão, onde a cama de aviário contém maiores concentrações de P, Na, Ca e Mg, enquanto a palha de café contém maior quantidade de K e maior CTC. Estes minerais se acumularam após a volatilização dos compostos C, O e H durante o processo de pirólise (DOMINGUES et al., 2017), e podem ser, em parte, liberados para o solo após a aplicação.

Todos os minerais foram reduzidos após as lavagens dos biocarvões com água e em maior intensidade com HCl. No geral, a CTC foi maior nos materiais lavados com água, a qual pode estar relacionada com um desentupimento de poros do biocarvão durante o processo de lavagem (GASKIN et al., 2008).

Tabela 4- Caracterização química dos biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) sem retirada de cinzas e após tratamento com água e HCl para retirada de cinzas.

Variáveis	Biocarvão	Tratamento do biocarvão			CV (%)
		Não lavado	Água	HCl	
CZ (%)	BPC	10,32Ba	8,56Bb	7,90Bc	1,78
	BCA	44,59Aa	39,00Ab	27,24Ac	
	BCE	9,24Ca	3,56Cb	1,59Cc	
pH	BPC	9,70Ba	9,22Bb	2,32Bc	0,80
	BCA	10,40Aa	10,02Ab	2,64Ac	
	BCE	9,13Ca	8,50Cb	2,33Bc	
P (g kg <sup>-1</sup> )	BPC	3,82Ba	2,98Bb	1,39Bc	2,15
	BCA	18,57Aa	17,37Ab	1,98Ac	
	BCE	2,12Ca	2,08Ca	1,51Bb	
K (g kg <sup>-1</sup> )	BPC	76,13Aa	17,72Ab	1,09Bc	1,10
	BCA	40,42Ba	16,82Bb	2,17Ac	
	BCE	7,78Ca	3,26Cb	0,47Cc	
Na (g kg <sup>-1</sup> )	BPC	2,17Ca	1,09Cb	1,09Bb	2,56
	BCA	8,79Aa	3,26Ab	2,17Ac	
	BCE	4,79Ba	1,63Bb	1,09Bc	
Ca (g kg <sup>-1</sup> )	BPC	4,37Ca	3,85Ca	0,10Ab	3,94
	BCA	37,07Aa	29,17Ab	0,74Ac	
	BCE	8,34Ba	7,56Ba	0,16Ab	
Mg (g kg <sup>-1</sup> )	BPC	3,67Ca	3,43Cb	0,63Cc	2,21
	BCA	9,53Aa	9,18Ab	1,56Bc	
	BCE	4,37Ba	3,99Bb	2,14Ac	
CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	BPC	65,43Aa	66,70Aa	44,77Ab	2,69
	BCA	36,60Bb	44,77Ba	34,97Bb	
	BCE	33,03Cb	39,66Ca	34,69Bb	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúsculas para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey  $p > 0,05$ ).

A capacidade do biocarvão de reter P também variou com o tipo de biocarvão e a concentração de P na solução. Dentre os biocarvões testados, o BCA foi o que se destacou, apresentando comportamento distinto em relação ao BPC e BCE, com uma expressiva capacidade de retenção de P em ambas as soluções (taxa de retenção de P de 4,15% em solução de 100 mg de P L<sup>-1</sup> e de 8,56% em solução de 200 mg de P L<sup>-1</sup>) (Figura 1), o que corresponde a uma capacidade de absorção de 249 e 1027 mg de P kg<sup>-1</sup> de biocarvão para as soluções de 100 e solução de 200 mg de P L<sup>-1</sup> respectivamente. Os demais biocarvões (BPC e BCE) não apresentaram capacidade de reter P, os quais liberaram P para a solução.



A retenção de P pelo biocarvão quando aplicado ao solo pode ser uma estratégia importante para reduzir o fenômeno da adsorção de P por óxidos, visto que o P retido pelo biocarvão é mais facilmente liberado para as plantas (ZHANG et al., 2015). Chintala et al. (2014) e Zhang et al. (2015) também descobriram que a adsorção de P nos biocarvões foi significativamente afetada pela concentração inicial de P e tipo de biocarvão. Esses resultados indicaram que nem todos os biocarvões podem ser utilizados para aumentar a retenção de fertilizantes fosfatados nos solos.

Entretanto, a capacidade do biocarvão de aumentar a disponibilidade de P nos solos é bastante variável. Esta capacidade, pode ser atribuída também ao poder de alguns biocarvões de elevar o pH do solo, o qual promove a precipitação de Fe e Al (DELUCA et al., 2015). O aumento de cargas negativas induzido por biocarvões promovem uma forte concorrência entre as forças de repulsão eletrostática, matéria orgânica dissolvida e sítios de adsorção de P no solo que, subsequentemente, diminuem a intensidade da adsorção de fosfato pelo solo (JIANG et al., 2015).

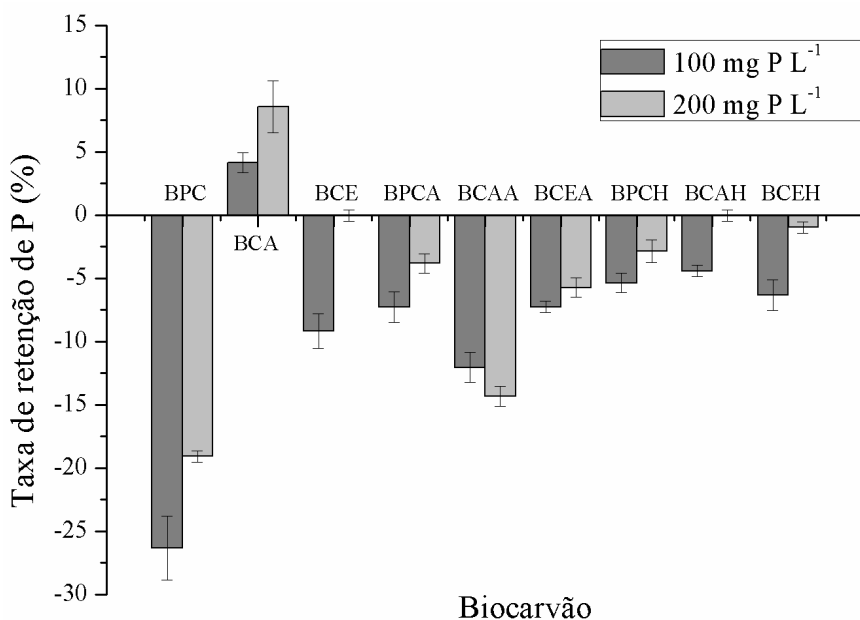


Figura 1. Retenção de fósforo (P) por diferentes tipos de biocarvões. A retenção negativa corresponde à liberação de P a partir de amostras de biocarvão. As barras de erro indicam o desvio padrão.

A utilização de biocarvão alterou o pH original do solo (4,72). Esta alteração apresentou-se distinta conforme características de cada material. Biocarvões não lavados proporcionaram maior elevação do pH do solo, no qual o BCA se destacou dos demais proporcionando elevação de 2,42 unidades de pH chegando a 7,14 (Tabela – 5).

A presença de carbonatos foi previamente relatada como os principais componentes alcalinos dos biocarvões (YUAN et al., 2011). Em estudo realizado por Domingues et al. (2017), biocarvões produzidos a partir de esterco de aves apresentaram forte presença de carbonato de cálcio e biocarvões de palha de café apresentaram carbonato de potássio. Estes autores relataram que o valor de calagem do biocarvão é regulado principalmente pelo teor de cinzas e composição química da biomassa (especialmente dos cátions básicos) e, em menor grau, pelo pH do biocarvão. Esta característica deve ser

considerada quando o biocarvão é adicionado aos solos para corrigir a acidez, pois doses elevadas de biocarvão, podem elevar o pH do solo além da faixa considerada adequada para a maioria das culturas agrícolas 5,5 - 6,0 (NOVAIS et al., 2007), podendo gerar danos como diminuição da disponibilidade de alguns micronutrientes (Fe, Zn, Cu e Mn), ou a precipitação de P como fosfato de cálcio em pH acima de 6,5.

Biocarvões lavados com água também elevaram o pH do solo, no entanto, em proporção menor que os materiais originais. Já os biocarvões lavados com HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, devido a suas características ácidas, reduziram o pH do solo em até 0,41 unidades. Estes resultados demonstram que a lavagem ácida de biocarvões podem tornar estes materiais impróprios para a aplicação como condicionadores de solos ácidos, visto que a elevação do pH do solo é um dos principais benefícios do biocarvão (YUAN et al., 2011), podendo agravar o problema de acidez desses solos.

Os teores de P no solo apresentaram aumento significativo somente com a utilização BCA e BCAA. Isso pode ser explicado pelo alto teor de P encontrado nesses materiais, 18,57 e 17,37 g de P kg<sup>-1</sup> de BCA e BCAA respectivamente. Já os demais biocarvões, apresentam teores de P inferiores a 3,82 g de P kg<sup>-1</sup>. A liberação de P do biocarvão para o solo depende da solubilidade do elemento em água. Limwikran et al. (2018) relatam que na maioria dos biocarvões, apenas proporções menores que 35% dos minerais Ca, K, Mg, Mn, P e S dissolveram-se em água.

Elevados teores de K foram observados nos tratamentos com biocarvões não lavados e lavados em água. Biocarvões não lavados proporcionaram maior disponibilidade de K em relação aos biocarvões lavados em água, os quais já sofreram perda de K durante o processo de lavagem. Nestes tratamentos, maiores teores de K foram observados em solo tratado com BPC (644 mg dm<sup>-3</sup>), seguido por BCA (403,33 mg dm<sup>-3</sup>) e BCE (103 mg dm<sup>-3</sup>). Yuan e Xu (2011) relataram que após a incorporação de nove amostras de biocarvão, o K trocável no solo aumentou de 1,5 a 5,3 vezes em relação ao tratamento controle. Estes resultados demonstram que o BPC e BCA podem ser uma importante fonte de K para o solo, no entanto doses como a estudada nesse trabalho (20 t ha<sup>-1</sup> considerando a camada arável de 20 cm de solo), podem fornecer elevada quantidade de K além da necessidade das plantas causando desbalanço entre nutrientes (NOVAIS et al., 2007).

Os teores de Ca e Mg foram maiores nos tratamentos com biocarvões não lavados, seguidos por biocarvões lavados em água e HCl, respectivamente. O biocarvão BCA e BCAA proporcionaram maiores teores de Ca e Mg do solo em relação a BPC e BCE. Estes resultados são condizentes com o alto teor de Ca e Mg encontrados na cama de aviário e concentrados no BCA durante a pirólise. A presença elevada de Ca e Mg nesta amostra de biocarvão é provavelmente devida à adição de fosfogesso na cama, normalmente usado para estabilizar as formas de N durante a compostagem, bem como o uso de carbonato de cálcio em dietas de frango (DOMINGUES et al., 2017).

Tabela 5- Caracterização química do solo tratado com os biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) sem retirada de cinzas e após tratamento com água e HCl para retirada de cinzas

Variáveis	Biocarvão	Tratamento do biocarvão			CV (%)
		Não lavado	Água	HCl	
pH (Água)	BPC	6,51Ba	5,46Cb	4,31Bc	0,18
	BCA	7,14Aa	6,80Ab	4,40Ac	
	BCE	6,00Ca	5,72Bb	4,31Bc	
P (mg dm <sup>-3</sup> )	BPC	2,73Ba	2,08Ba	0,99Aa	12,43
	BCA	43,01Aa	40,61Aa	1,03Ab	
	BCE	1,67Ba	1,78Ba	1,03Aa	
K <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )	BPC	644,00Aa	184,33Ab	31,33Ac	4,96
	BCA	403,33Ba	161,33Bb	34,66Ac	
	BCE	103,00Ca	57,33Cb	26,33Ac	
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	BPC	1,12Ca	1,12Ca	0,62Ab	1,83
	BCA	2,95Aa	2,86Ab	0,61Ac	
	BCE	1,69Ba	1,60Bb	0,62Ac	
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	BPC	0,44Ba	0,42Bb	0,26Ac	1,48
	BCA	0,65Aa	0,65Aa	0,27Ab	
	BCE	0,39Ca	0,37Cb	0,25Ac	
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	BPC	0	0,01	0,75	13,55
	BCA	0	0	0,72	
	BCE	0	0	0,72	
H+Al (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	BPC	2,20Ac	3,03Ab	4,13Aa	2,69
	BCA	0,99Bc	1,43Cb	4,07ABa	
	BCE	2,31Ab	2,04Bc	3,96Ba	
CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	BPC	9,03Ca	8,55Bb	6,80Bc	0,25
	BCA	9,83Aa	8,83Ab	6,85Ac	
	BCE	9,55Ba	8,55Bb	6,62Cc	
CMAP (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	BPC	0,68Cc	0,72Bb	0,75Ca	0,69
	BCA	0,71Ac	0,76Ab	0,78Ba	
	BCE	0,69Bc	0,72Bb	0,80Aa	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para linhas e minúscula para colunas não diferem estatisticamente entre si (Tukey  $p>0,05$ ).

Ambos os biocarvões, não lavados e lavados em água, apresentaram poder de neutralizar o Al<sup>3+</sup>. O mesmo não foi observado para os biocarvões lavados em HCl. Efeito semelhante foi observado nos teores de H+Al reduzidos com a aplicação de biocarvões não lavados e lavados em água e teores mais elevados em biocarvões lavados com HCl. Este fenômeno se deu pela elevação do pH do solo promovido pelos

biocarvões puros e lavados em água o qual o  $\text{Al}^{3+}$  é precipitado em pH acima de 5,5 (NOVAIS et al., 2007). Os grupos funcionais de superfície orgânicos e carbonatos, especialmente  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ , reagem promovendo a desprotonação do  $\text{H}^+$ , contribuindo para o tamponamento do pH do solo (YUAN et al., 2011). Como biocarvões lavados em ácido não promovem a elevação do pH do solo, este efeito não é verificado.

A CTC do solo foi maior em tratamentos com BCA seguida por BPC e BCE, respectivamente. Biocarvões não lavados promoveram maior elevação da CTC, seguidos por biocarvões lavados em água e em HCl, respectivamente. O aumento da CTC é atribuído à alta superfície específica e densidade de carga do próprio biocarvão (LIANG et al. 2006) e também pode ser associado à desprotonação de  $\text{H}^+$  a partir da superfície de partículas minerais ou orgânicas com carga variável presentes no solo, em consequência do aumento do pH pela alcalinidade do biocarvão (VAN ZWIETEN et al., 2010). Este segundo mecanismo, parece se sobressair ao primeiro, devido ao fato de BCA apresentarem menor CTC do que BPC, no entanto os mesmos proporcionaram maior elevação do pH do solo. 3

A adição de biocarvão reduziu a CMAP do solo, esse efeito foi mais pronunciado em materiais não lavados, onde o BPC proporcionou a maior redução, seguido por materiais lavados em água, sendo que neste caso, o BPC e BCE proporcionaram as maiores reduções da CMAP. A redução da CMAP em solos de carga variável por conta da adição de biocarvão tem sido atribuída à precipitação de Fe e de Al através da elevação do pH induzido pelo biocarvão (DELUCA et al., 2015), e à forte concorrência entre as forças de repulsão eletrostática induzidas por biocarvão, matéria orgânica dissolvida e sítios de sorção de P no solo (SCHNEIDER; HADERLEIN, 2016). O que condiz com o fato de biocarvões que induziram menores valores de pH no solo, como os biocarvões lavados em ácido, proporcionarem maiores valores de CMAP. O biocarvão de cama de aviário não lavado proporcionou maior elevação do pH do solo, no entanto, estes materiais apresentaram capacidade de reter P, o que pode ter propiciado uma maior CMAP que os demais biocarvões não lavados.

## 5 – Conclusões

As características dos biocarvões variaram de acordo com a matéria prima de origem. O BCA apresentou maior valor de pH, porcentagem de CZ, e concentrações de P, Na, Ca e Mg. Já o BPC se destacou por apresentar maior CTC e concentração de K. Estes materiais apresentaram um elevado potencial como condicionador do solo. No entanto, tem de serem testadas doses menores destes biocarvões a fim de se evitar desbalanço químico no solo.

O processo de lavagem dos biocarvões reduziu a quantidade de CZ dos materiais diminuindo drasticamente a quantidade de minerais e pH dos biocarvões principalmente na extração com HCl. Materiais lavados com água podem expressar um efeito mais duradouro do biocarvão no solo, visto que o efeito químico imediato promovido pelas CZ já foi eliminado. Biocarvões tratados com HCl não se mostram viáveis para uso como condicionadores no solo, pois seu baixo valor de pH promove redução dos valores de pH do solo, além do seu baixo conteúdo de nutrientes disponíveis para as plantas.

Apenas o BCA apresentou potencial de reter P, este material, mesmo lavado em água (BCAA) foi o único a aumentar expressivamente o P lábil do solo. Este biocarvão se mostrou uma importante fonte de P no solo. No entanto, todos os biocarvões promoveram redução na CMAP, o que torna o P aplicado via fertilizantes, mais disponível no solo. Estas características tornam os biocarvões testados, materiais com potencial para produção de fertilizantes organominerais.

## 6 – Referências Bibliográficas:

ASSUNÇÃO, N. S. et al. Carrot yield and recovery efficiency of nitrogen, phosphorus and potassium. **Revista Caatinga**, v. 29, p. 859-865, 2016.

ASTM. Standard Test Method for Density , Relative Density, and Absorption. C127 - 15. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, p. 1-6, 2014.

BORNA, M. L. et al. Contrasting effects of biochar on phosphorus dynamics and bioavailability in different soil types. **Science of The Total Environment**, v. 627, p. 963-974, 2018.

CHEN, B. L. et al. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 5137-5143, 2008.

CHEN, B.; et al. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 716-723, 2011.

CHINTALA, R. et al. Phosphorus sorption and availability from biochars and soil/biochar mixtures. **Clean Soil Air Water**, v. 42, p. 626-634, 2014.

DELUCA, T. H. et al. **Biochar effects on soil nutrient transformations**. In: Biochar for environmental management: science. Technology and implementation. Taylor and Francis, New York, USA, p. 421-454. 2015.

DOMINGUES, R.R. et al. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PLoS ONE**, v.12, p.1-19, 2017.

ENDERS, A.; LEHMANN, J. Comparison of Wet-Digestion and Dry-Ashing Methods for Total Elemental Analysis of Biochar. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 43, p. 1042-1052, 2012.

FIDEL, R. B. et al. Characterization and quantification of biochar alkalinity. **Chemosphere**, v. 167, p. 367-373, 2017.

GASKIN, J. W. et al. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **Transactions of the ASABE**, v. 51, p. 2061-2069, 2008.

JIANG, J. et al. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. **Soil and Tillage Research**, v. 146, p. 139-147, 2015.

LAIRD, D. Al. et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil, **Geoderma**, v. 158, p. 443-449, 2010.

LI, J. et al. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different agricultural wastes. **Chemosphere**, v. 171, p. 66-73, 2017.

LIANG, B. et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.70, p.1719-1730, 2006.

LIMWIKRAN, T. et al. Dissolution of K, Ca, and P from biochar grains in tropical soils Author links

open overlay panel. **Geoderma**, v.312, p.139-150, 2018.

LOPES, A. S. et al. The saga of the agricultural development of the brazilian cerrado. **International Potash Institute**, e-ifc, n. 32, 2012.

LUSTOSA FILHO, J. F. et al. Co-Pyrolysis of Poultry Litter and Phosphate and Magnesium Generates Alternative Slow-Release Fertilizer Suitable for Tropical Soils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.5, p. 9043-9052, 2017.

MURPHY, J., RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.

NOVAIS, R. F. et al. Fósforo. In: \_\_\_\_\_. **Fertilidade do solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.

SÁ, J. M. et al. Agronomic and P recovery efficiency of organomineral phosphate fertilizer from poultry litter in sandy and clayey soils. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.52, p.786-793, 2017.

SCHNEIDER, F.; HADERLEIN, S. B. Potential effects of biochar on the availability of phosphorus-mechanistic insights. **Geoderma**, v. 277, p. 83-90, 2016.

SIMPSON, R. J. et al. Strategies and agronomic interventions to improve the phosphorus-use efficiency of farming systems. **Plant and Soil**, v. 349, p. 89-120, 2011.

SINGH, B et al. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, v.8, p.516-525, 2010.

SINGH, B. et al. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**. v. 48, p. 516-525, 2010.

SINGH, B. et al. **X-ray diffraction analysis of biochar**. B. Singh, M. Camps-Arbenstein, J. Lehmann (Eds.), **Biochar: A Guide to Analytical Methods**, CSIRO Publishing, Australia, 2017, pp. 245-252.

SUN, K. et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene, **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 11473-11481, 2013.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de métodos de análise de solo** – 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017. 573 p.

VAN ZWIETEN, L. et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant and Soil**, v. 327, p. 235-246, 2010.

XU, R. K. et al. pH Buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. **J Soils Sediments**, v. 12, p. 494-502, 2012.

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 19, p. 1467-1476, 1988.

YUAN, J. H. et al. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3488-3497, 2011.

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, p. 110-115, 2011.

ZHANG, et al. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. **Geoderma**, v.276, p.1-6, 2016.

ZHANG, H. et al. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: a phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. **Geoderma**, v. 276, p. 1-6, 2016.

ZHOU, D. et al. Role of Ash Content in Biochar for Copper Immobilization, **Environmental Engineering Science**, v. 33, p. 962-969, 2016.